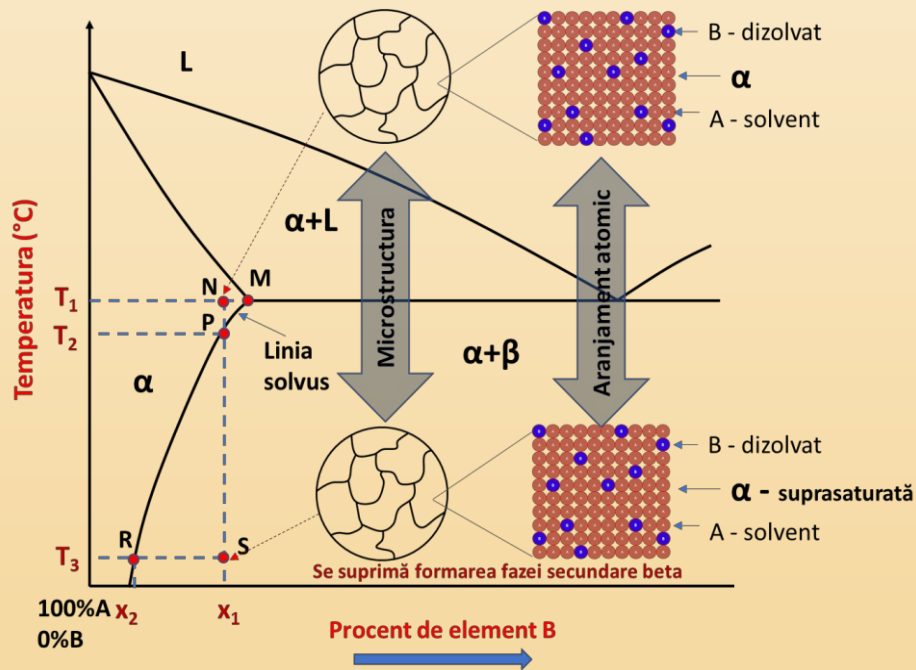


TRAIAN FLORIN MARINCA

Elemente de Metalurgie Fizică



UTPRESS

Cluj-Napoca, 2019

ISBN 978-606-737-379-0

Traian Florin MARINCA

ELEMENTE DE METALURGIE FIZICĂ



UTPRESS

Cluj-Napoca, 2019

ISBN 978-606-737-379-0



Editura U.T.PRESS
Str. Observatorului nr. 34
C.P. 42, O.P. 2, 400775 Cluj-Napoca
Tel.:0264-401.999
e-mail: utpress@biblio.utcluj.ro
<http://biblioteca.utcluj.ro/editura>

Director: Ing. Călin D. Câmpean

Copyright © 2019 Editura U.T.PRESS

Reproducerea integrală sau parțială a textului sau ilustrațiilor din această carte este posibilă numai cu acordul prealabil scris al editurii U.T.PRESS.

ISBN 978-606-737-379-0

PREFAȚĂ

Lumea modernă nu poate fi închipuită fără materiale performante. Dezvoltarea de noi materiale, din ce în ce mai performante, nu se poate realiza fără o cunoaștere în amănunt a bazelor în ceea ce privește structura materialelor, microstructura acestora și a principiilor ce guvernează schimbările care au loc în materiale când o serie de parametri sunt modificați. Metalurgia Fizică se ocupă cu studiul proprietăților metalelor și a aliajelor (mecanice, electrice, magnetice sau chimice) și cu comportarea acestor materiale în diferite condiții de solicitare în corelație cu structura și caracteristicile produse de procesele de prelucrare. Lucrarea de față abordează câteva elemente principale din domeniul vast al Metalurgiei Fizice. Ea se adresează, în principal, studenților din domeniul tehnic care studiază știința și ingineria materialelor. Totodată, lucrarea poate fi utilă studenților masteranzi, studenților doctoranzi și inginerilor în unele aspecte, în ceea ce privește explicarea unor fenomene care stau la baza multor procedee și procese industriale. Abordarea subiectelor este una naturală, pornind de la potențialele aranjamente ale atomilor și de la condițiile termodinamice ce permit formarea acestor aranjamente, la fenomene fizice și chimie care permit modificarea pozițiilor acestora (deplasarea) și a legăturilor, când sunt modificate condițiile de echilibru ceea ce conduce la schimbări structurale și microstructurale. Aceste schimbări structurale și microstructurale induse în materiale au ca rezultat final schimbarea caracteristicilor mecanice sau de altă natură. Sunt abordate cele mai importante transformări de fază în stare solidă care au un mare impact din punct de vedere aplicativ.

Autorul

CUPRINS

PREFAȚĂ.....	1
CUPRINS.....	2
1. ORDONAREA ATOMILOR, FAZE ȘI CONSTITUENȚI STRUCTURALI.....	7
1.1. Ordonarea atomilor.....	7
1.1.1. Structura cristalină.....	7
1.1.2. Grăunte cristalin sau cristalit și limita de grăunți.....	9
1.2. Structura cristalului real.....	10
1.2.1. Vacanța.....	10
1.2.2. Interstițiile.....	11
1.2.3. Dislocația marginală sau linie de dislocație, dislocația elicoidală sau în formă de șurub.....	11
1.2.3.1. Dislocația marginală.....	11
1.2.3.2. Dislocația elicoidală sau tip șurub.....	12
1.3. Faze. Aliaje. Sisteme de aliaje.....	12
1.3.1. Faze.....	12
1.3.2. Aliaje.....	13
1.3.3. Sisteme de aliaje.....	13
1.3.4. Elemente pure din punct de vedere chimic.....	13
1.3.5. Soluțiile solide.....	14
1.3.5.1. Soluțiile solide de substituție.....	15
1.3.5.2. Soluțiile solide interstițiale.....	19
1.3.5.3. Soluții solide complexe.....	21
1.3.6. Faze intermediare.....	22
1.3.6.1. Compuși intermetalici.....	22
1.3.6.2. Faze Laves.....	22
1.3.6.3. Faze Sigma.....	23
1.3.6.4. Compuși electronici.....	24
1.3.6.5. Compuși electrochimici.....	25
1.3.6.5.1. Compușii electrochimici cu structura NaCl.....	26
1.3.6.5.2. Compușii electrochimici cu structura CaF ₂	27
1.3.6.5.3. Compușii electrochimici cu structurile ZnS.....	27
1.3.6.5.4. Compușii electrochimici cu structura NiAs.....	27
1.3.6.6. Compuși interstițiali.....	28

1.3.6.7.	Soluții solide ordonate.....	29
1.4.	Constituent metalografic – constituent structural.....	30
1.5.	Diagrame de fază.....	32
2.	ECHILIBRUL ÎN SISTEMELE METALICE.....	33
2.1.	Condiția de echilibru termodinamic.....	33
2.2.	Entropia elementelor pure.....	37
2.3.	Entropia soluțiilor solide.....	38
2.4.	Energia internă a soluțiilor solide.....	41
2.5.	Energia liberă a soluțiilor solide.....	44
2.6.	Energia liberă în cazul solubilității parțiale în stare solidă.....	46
2.7.	Energia liberă a fazelor intermediare.....	47
2.8.	Variația solubilității cu temperatura în stare solidă.....	48
2.9.	Legea fazelor. Transformări invariante.....	50
2.9.1.	Legea fazelor.....	50
2.9.2.	Transformarea invariantă.....	51
2.9.2.1.	Transformarea invariantă pentru sistem monocomponent.....	51
2.9.2.2.	Transformarea invariantă pentru sisteme bicomponent.....	54
2.9.2.3.	Transformarea invariantă pentru sisteme ternare, cuaternare etc.....	57
2.10.	Sisteme bicomponent cu trei faze în echilibru.....	57
2.10.1.	Transformările de tip eutectic.....	58
2.10.1.1.	Reacția eutectică.....	59
2.10.1.1.1.	Eutectic complex – eutectic multiplu.....	62
2.10.1.2.	Reacție eutectoidă.....	63
2.10.1.3.	Reacția monotectică.....	67
2.10.1.4.	Reacția monotectoidă.....	69
2.10.1.5.	Reacție metatectică sau catatectică.....	72
2.10.2.	Transformările de tip peritectic.....	73
2.10.2.1.	Reacția peritectică.....	73
2.10.2.2.	Reacția peritectoidă.....	76
2.10.2.3.	Reacția sintectică.....	78
3.	DIFUZIA ȘI AUTODIFUZIA.....	81
3.1.	Considerații generale.....	81
3.2.	Mecanisme de difuzie.....	83
3.2.1.	Salturile atomice și energia de activare.....	85
3.3.	Legile difuziei.....	85
3.3.1.	Prima lege a difuziei. Prima lege a lui Fick.....	85
3.3.2.	Legea a doua a difuziei. Legea a doua a lui Fick.....	87
3.3.3.	Autodifuzia.....	87
3.4.	Difuzia în soluții solide.....	88
3.4.1.	Difuzia în soluțiile solide interstițiale.....	88

3.4.2.	Difuzia în soluții solide de substituție	89
3.5.	Efectul Kirkendall.....	92
3.6	Difuzia la suprafață, la limita de grăunți și în volum.....	94
3.7.	Factori care influențează difuzia.....	95
3.8.	Soluții ale ecuațiilor de difuzie - aplicații în practică.....	98
3.8.1.	Difuzia în regim staționar.....	98
3.8.2.	Difuzia în regim nestaționar – sistem infinit.....	99
3.8.3.	Difuzia carbonului în austenită.....	102
3.8.4.	Omogenizare chimică prin difuzie.....	103
4.	TRANSFORMĂRI DE FAZĂ.....	105
4.1.	Transformări în fază solidă	105
4.1.1.	Moduri de transformare în fază solidă la răcire.....	106
4.1.2.	Caracteristici termodinamice. Forța motrice.....	107
4.1.3.	Clasificarea transformărilor din punct de vedere termodinamic.....	107
4.1.3.1.	Transformări de ordinul 1.....	108
4.1.3.2.	Transformări de ordinul 2.....	108
4.1.4.	Fluctuațiile termice și de compoziție și rolul lor.....	110
4.1.5.	Suprafețe de separare - interfețe.....	111
4.1.6.	Clasificarea transformărilor eterogene după modul de creștere al nucleelor....	112
4.1.6.1.	Caracteristici generale ale transformărilor fără difuzie de tip martensitic.....	112
4.1.6.2.	Caracteristici generale ale transformărilor cu difuzie.....	113
4.1.6.3.	Caracteristici generale ale transformărilor intermediare sau mixte.....	113
4.2.	Transformările cu difuzie.....	114
4.2.1.	Germinarea.....	114
4.2.1.1.	Germinarea omogenă.....	115
4.2.1.2.	Germinarea eterogenă.....	118
4.2.1.3.	Creșterea germinilor.....	119
4.3.	Diagrame de transformare.....	123
4.3.1.	Diagrame izoterme de transformare – Diagramele de transformare temperatură-timp (diagramele TTT)	123
4.3.2.	Diagrame de transformare la răcirea continuă (Diagrame TRC)	124
5.	PRECIPITAREA FAZELOR DIN SOLUȚII SOLIDE SUPRASATURATE	126
5.1.	Considerații generale.....	126
5.1.1.	Etapele tratamentului termic pentru precipitarea din soluție solidă suprasaturată.....	129
5.2.	Moduri de precipitare.....	130
5.2.1.	Precipitarea continuă.....	131
5.2.1.1.	Mecanismul îmbătrânirii - succesiunea transformărilor (formării precipitatelor)	131
5.3.	Durificarea aliajelor Al-Cu.....	137

6.	TRANSFORMAREA POLIMORFICĂ.....	144
6.1.	Influența elementelor de aliere asupra transformării polimorfice	149
7.	FORMAREA SOLUȚIILOR SOLIDE LA ÎNCĂLZIREA AMESTECURILOR BIFAZICE. TRANSFORMAREA AMESTECURILOR FERITO-CEMENTITICE ÎN AUSTENITĂ. AUSTENITIZAREA.....	152
7.1.	Schimbări structurale, microstructurale și de compoziție induse de austenitizare.....	153
7.2.	Influența conținutului de carbon din oțeluri asupra temperaturii de austenitizare.....	154
7.3.	Germinarea și creșterea grăunților de austenită.....	156
7.4.	Cinetica transformării amestecurilor ferito-cementitice în austenită.....	158
7.5.	Variația conținutului de carbon din austenită.....	161
7.6.	Mărimea grăuntelui austenitic.....	161
8.	TRANSFORMAREA EUTECTOIDĂ IN ALIAJE FERROASE ȘI NEFERROASE.....	163
8.1.	Considerații generale.....	163
8.2.	Transformarea austenitei în perlită.....	165
8.2.1.	Germinarea și creșterea perlitei.....	168
8.2.2.	Distanța interlamelară. Perlită fină și perlită grosolană.....	174
8.2.3.	Influența elementelor de aliere.....	175
8.2.4.	Reacțiile de precipitare proeutectoidă.....	178
8.3.	Transformarea eutectoidă pentru alte tipuri de aliaje.....	182
9.	TRANSFORMAREA MARTENSITICĂ.....	184
9.1.	Condițiile de formare a martensitei.....	184
9.2.	Structura cristalină a martensitei.....	186
9.3.	Mecanismul transformării martensitice.....	187
9.4.	Morfologia martensitei.....	190
9.5.	Austenita reziduală. Influența asupra proprietăților.....	192
9.6.	Influența elementelor de aliere.....	194
9.7.	Transformări martensitice în sisteme de aliaje neferoase. Transformări martensitice reversibile.....	195
9.8.	Structuri martensitice în sistemele ceramice.....	197
10.	TRANSFORMAREA BAINITICĂ.....	198
10.1.	Morfologia bainitelor.....	198
10.2.	Mecanismul transformării bainitice.....	200
10.3.	Cinetica transformării. Influența temperaturii și a elementelor de aliere asupra transformării.....	202
10.4.	Bainita în aliaje neferoase.....	203
11.	TRANSFORMAREA MASIVĂ.....	205

12.	TRANSFORMAREA ORDINE-DEZORDINE.....	210
12.1.	Considerații generale.....	210
12.2.	Transformarea ordine-dezordine din punct de vedere structural.....	211
12.2.1.	Tipuri de structuri ordonate. Suprastructuri.....	212
12.2.1.1.	Suprastructuri de tipul $L1_0$ – structuri CuAu I.....	212
12.2.1.2.	Suprastructuri de tipul $L1_2$ – structuri Cu_3Au	213
12.2.1.3.	Suprastructuri de tipul B2 – structuri FeAl.....	214
12.2.1.4.	Suprastructuri de tipul $D0_3$ – structuri Fe_3Al	215
12.2.2.	Diagrama Cu-Au.....	215
12.3.	Mecanismul de formare al soluțiilor solide ordonate. Domenii de antifază și limite de antifază.....	216
12.4.	Ordine la scurtă și lungă distanță. Transformări ordine-dezordine de ordinul întâi și ordinul doi.....	219
	REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....	221
	ANEXE.....	223

1. ORDONAREA ATOMILOR, FAZE ȘI CONSTITUENȚI STRUCTURALI

1.1. Ordonarea atomilor

1.1.1. Structura cristalină

Un material formează întotdeauna aceeași structură cristalină sau structură amorfă în condiții identice de temperatură și presiune. Structura cristalină presupune ordonarea atomilor în structuri care au regularitate, poziția atomilor se repetă pe distanțe mari la nivel atomic în toate cele trei dimensiuni. În cazul materialelor amorfe ordinea la distanță este absentă și nu se poate defini o regulă de aranjare a atomilor în material. În figura 1.1 este arătată reprezentarea schematică bidimensională a unei structuri cristaline și a unei structuri amorfe.



Figura 1.1. Reprezentarea schematică bidimensională a ordonării atomilor într-un: **a)** cristalin și **b)** amorf.

Totalitatea materialelor metalice, o mare parte dintre materialele ceramice și o parte dintre materialele polimerice sunt materiale cristaline dacă sunt obținute în condiții normale de solidificare, așa numite condiții de echilibru (în general răcire nu extrem de bruscă la presiune atmosferică). Aceste structuri pe care atomii le formează rămân neschimbate dacă condițiile de presiune și temperatură nu se schimbă. Materialele cristaline pot avea una din cele 7 sisteme cristalografice: cubic, tetragonal, ortorombic, monoclinic, triclinic, trigonal și hexagonal. Celula elementară sau rețeaua Bravais, cum mai este cunoscută, reprezintă forma geometrică a cărei repetare în spațiu (pe toate cele trei direcții) duce la formarea rețelei cristaline și reprezintă, totodată, simetria structurii cristaline. Celulele de bază ale acestor sisteme cristalografice sunt numite celule primitive și au 8 atomi în colțurile celulei, dar dat fiind faptul că acești atomi aparțin în egală măsură unor alte 7 celule elementare, rezultă că celulele primitive au un singur atom. Celulele care conțin mai mult de un atom nu se numesc celule primitive, ci celule elementare. Celulele elementare pot fi cu baze centrate, cu volum centrat și cu fețe centrate. Nu toate celule

elementare din cele 7 sisteme cristalografice au celule elementare care să conțină toate tipurile de celule enumerate mai sus, unele le au pe toate și altele doar celula primitivă. Spre exemplu, în sistemul ortorombic găsim toate 4 tipurile, iar în sistemul trigonal avem doar celula primitivă. În figura 1.2 este exemplificată reprezentarea spațială a celulelor elementare din sistemul ortorombic: celula primitivă, celula cu fețe centrate, cu volum centrat și cu baze centrate.

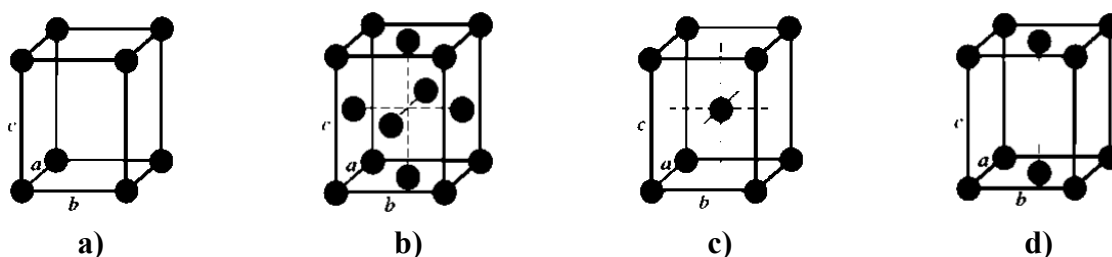


Figura 1.2. Reprezentarea spațială a sistemului ortorombic: a) celula primitivă, b) celula elementară cu fețe centrate, c) celula elementară cu volum centrat și d) celula elementară cu baze centrate.

Tabelul 1.1. Sistemele cristalografice cu constantele liniare (a , b și c) și unghiulare (α , β și γ), celulele elementare ale fiecărui sistem cristalografic și simbolul fiecărei rețele.

Sistem cristalografic	Constantele liniare și unghiulare ale rețelei	Celula elementară/Rețele Bravais	Simbolul rețelei
Cubic	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Cubică Simplă Cubică cu Volum Centrat Cubică cu Fețe Centrate	CS CVC CFC
Tetragonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Tetragonală Simplă Tetragonală cu Volum Centrat	TS TVC
Ortorombic	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ortorombică Simplă Ortorombică cu Volum Centrat Ortorombică cu Fețe Centrate Ortorombică cu Baze Centrate	OS OVC OFC OBC
Monoclinic	$a \neq b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Monoclinică Simplă Monoclinică cu Baze Centrate	MS MBC
Triclinic	$a \neq b \neq c,$ $\alpha \neq \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Triclinică Simplă	TS
Trigonal sau romboedric	$a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	Trigonală Simplă sau Romboedrică Simplă	RS
Hexagonal	$a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Hexagonală Compactă	HCP

Celulele elementare sunt caracterizate prin trei parametri liniari (a , b și c) și trei parametri unghiulari (α , β și γ). Parametri liniari ai rețelei mai sunt cunoscuți ca parametrii de rețea sau

constante de rețea. Parametrii unghiulari sunt unghiurile dintre fețele celulei elementare. Tabelul 1.1 prezintă sistemele cristalografice cu constantele liniare (a , b și c) și unghiulare (α , β și γ), celulele elementare ale fiecărui sistem cristalografic, și respectiv simbolul fiecărei rețele. Cea mai mare parte a materialelor metalice cristalizează în sistemele cubic și hexagonal. Aproximativ nouăzeci de procente dintre metale cristalizează în doar trei structuri: cubică cu fețe centrate (CFC), cubică cu volum centrat (CVC) și hexagonală compactă (HCP). La temperatura camerei și la presiune atmosferică atomii unor metale, cum ar fi cupru, argint, aur, aluminiu, plumb, platină, nichel, stronțiu sau calciu, sunt ordonați în structura cristalină cubică cu fețe centrate. Exemplificarea structurii cubice cu fețe centrate alături de structura cubică cu volum centrat și structura hexagonală compactă sunt reprezentate schematic în figura 1.3. În structura cubică cu volum centrat cristalizează elementele chimice precum K, Rb, Cs, Cr, Mo, Fe, Ta, Ba sau W. Dintre elementele care cristalizează în sistemul hexagonal compact pot fi amintite: Cd, Be, Zr, Co, Mg, Ti-alfa, Zn, V etc.

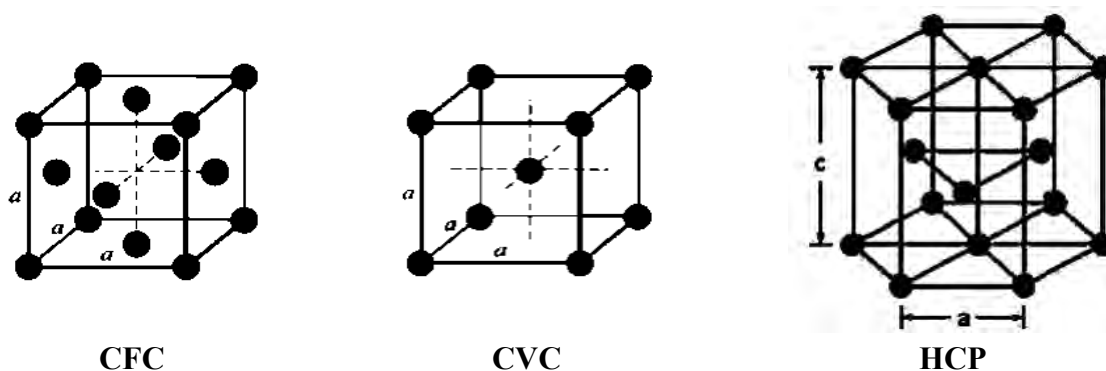


Figura 1.3. Reprezentarea schematică a structurilor CFC, CVC și HCP.

Structurile cristaline pe care le formează atomii spontan la temperatura camerei și presiune atmosferică sunt structuri de echilibru. Structurile de echilibru nu se modifică în timp cu condiția ca factorii fizici interni și externi de care aceste structuri depind (presiune, temperatură etc) să nu sufere modificări. Atât în natură cât și în industrie nu avem deseori de a face cu elemente pure, ci cu combinații de atomi, cu cristale formate din mai multe elemente chimice. Un cristal poate fi format dintr-un singur tip de element chimic, din două sau mai multe elemente chimice.

1.1.2. Grăunte cristalin sau cristalit și limita de grăunți

Repetarea în spațiu a celulei elementare a unui sistem cristalin pe cele trei direcții într-un volum de material reprezintă grăuntele cristalin sau cristalite. Grăuntele cristalin este un monocristal. Zonă îngustă (în general) din material care desparte grăunții cristalini (cristalite) este definită ca limită de grăunți. Limita de grăunți mai poate fi privită și ca interfața dintre doi grăunți. În limita de grăunți aranjamentul atomilor diferă față de cel din cristalit. La limita de grăunți există dezordine atomică. Caracteristicile limitei de grăunți diferă de cele ale grăuntelui, spre exemplu, la limita de grăunți scade conductivitatea termică și conducția electrică. Figura 1.4

prezintă schematic structura unui material policristalin cu evidențierea grăunților și a limitei de grăunți.

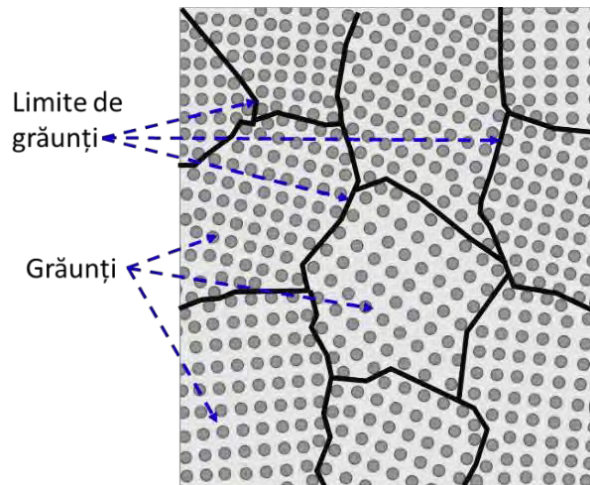


Figura 1.4. Grăunți și limite de grăunți.

1.2. Structura cristalului real

Structura cristalină nu este niciodată perfectă. Structura cristalină conține de regulă mai multe tipuri de defecte. Defectele cele mai frecvente și mai importante vor fi detaliate în cele ce urmează.

1.2.1. Vacanța

Vacanța reprezintă poziții în structura atomică, în aranjamentul atomilor, care nu sunt ocupate temporar cu atomi. În figura 1.5 este reprezentată schematic lipsa unui atom într-un aranjament atomic, vacanța.

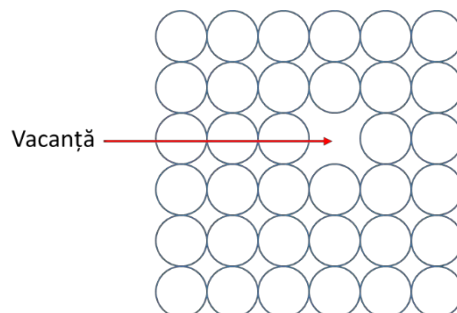


Figura 1.5. Reprezentarea schematică a lipsei unui atom într-un aranjament de atomi – vacanță.

Vacanțele se pot deplasa în structură prin ocuparea acestora de către un atom învecinat în anumite condiții.

1.2.2. Interstițiile

Interstițiile sunt poziții din cristal care în nod normal nu sunt ocupate de către atomi. Interstițiile reprezintă golurile dintre atomii unei rețele. Interstițiile sau pozițiile interstițiale sunt mult mai mici comparativ cu pozițiile normale dintr-o rețea cristalină. Reprezentarea schematică a pozițiilor interstițiale este arătată în figura 1.6. Un atom poate trece într-o poziție interstițială dintr-o poziție normală din structura cristalină ducând la formarea a două defecte – mecanism Frenkel, defect Frenkel – figura 1.7.

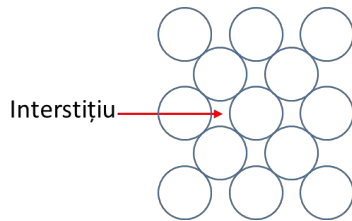


Figura 1.6. Reprezentarea schematică a pozițiilor interstițiale. Interstiții.

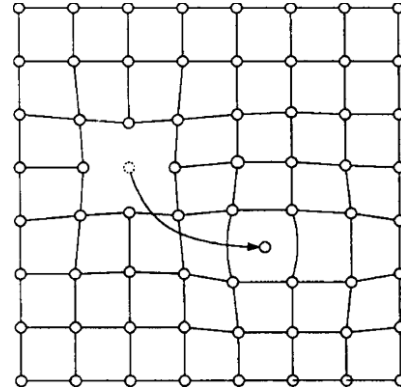


Figura 1.7. Defect Frenkel. [1].

1.2.3. Dislocația marginală sau linie de dislocație, dislocația elicoidală sau în formă de șurub

Dislocațiile reprezintă un defect liniar sau unidimensional în jurul căruii unii dintre atomi sunt greșit aliniați. Dislocația marginală și dislocația elicoidală sunt cele mai importante tipuri de dislocații. De multe ori un cristal poate prezenta o dislocație compusă din cele două tipuri de dislocații menționate.

1.2.3.1. Dislocația marginală

Figura 1.8 prezintă o linie de dislocație (reprezentare bidimensională). Acest tip de dislocație se numește dislocație marginală și este un defect liniar care este centrat pe linia care se continuă de la planul suplimentar de atomi care există (partea superioară a figurii). Imaginea spațială a unei dislocații marginale este arătată schematic în figura 1.9.

1.2.3.2. Dislocația elicoidală sau tip șurub

Acest tip de dislocație apare ca urmare a unei deformări dintr-o porțiune din cristal în raport cu o porțiune învecinată din același cristal. Această deplasare este asemănătoare unei forfecări. Figurile 1.10 și 1.11 arată schematic dislocația elicoidală bidimensional și spațial.

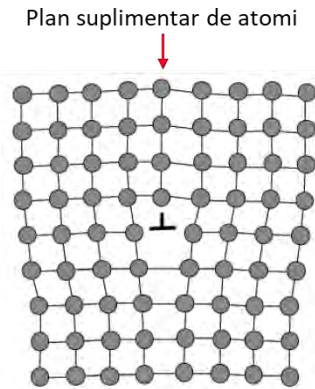


Figura 1.8. Dislocație marginală - linie de dislocație [1].

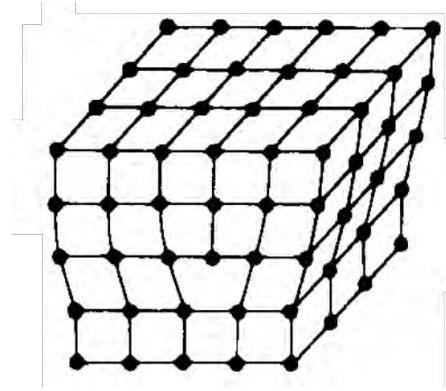


Figura 1.9. Imagine spațială a unei dislocații marginale [2].

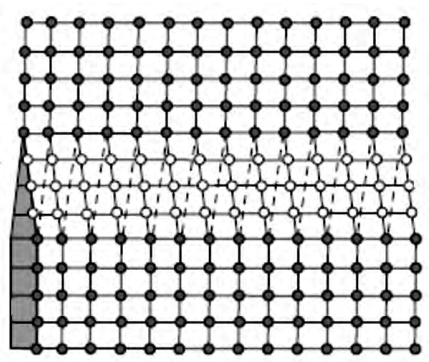


Figura 1.10. Dislocație elicoidală [1].

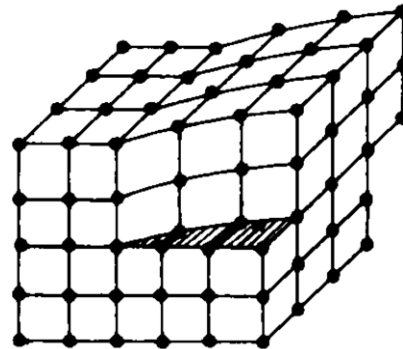


Figura 1.11. Dislocație elicoidală imagine spațială [2].

1.3. Faze. Aliaje. Sisteme de aliaje

1.3.1 Faze

Un corp, o bucată de metal sau aliaj, este un sistem fizico-chimic și deci un material. Materialele pot să fie compuse din una, două sau mai multe părți. Aceste părți care constituie materialul considerat pot să fie de două tipuri: omogene și eterogene. Părțile omogene au aceeași structură cristalină, același aranjament atomic și aceleași caracteristici fizico-chimice, electrice, magnetice etc în tot volumul. O parte dintr-un corp sau un material care prezintă omogenitate chimică, structurală și omogenitate din punct de vedere al tuturor caracteristicilor se numește fază. Materialele pot fi compuse din una, două sau mai multe faze care pot fi distribuite în masa

materialului în diverse forme. Fazele sunt elemente pure, soluții solide sau compuși chimici. Compușii chimici și soluțiile solide vor fi definite în paragrafele ce urmează.

1.3.2. Aliaje

În cazul materialelor metalice distingem elemente pure și aliaje. În cazul elementelor pure avem o singură specie de atomi care evident formează o singură fază. Aliajul reprezintă o combinație a unui metal cu un alt metal (sau mai multe metale) sau cu un alt element (sau mai multe elemente). Este evident astfel că aliajele pot fi formate din două, trei sau mai multe specii atomice. Aliajele care au două specii atomice se numesc aliaje binare, cele cu trei ternare, cele cu patru cuaternare ș.a.m.d. Totodată, aliajul poate fi format din una, două sau mai multe faze în funcție de compoziția chimică a acestuia. Astfel, avem aliaj monofazic dacă în structura lui avem o singură fază, bifazic dacă avem două faze etc. Exemplu de aliaj este oțelul carbon care este un aliaj format din două specii atomice, Fe și C, adică un aliaj binar și care, în funcție de cantitatea de carbon din aliaj, poate să fie monofazic sau bifazic. Un alt exemplu de aliaj este Cu-Ni-Fe care este un aliaj ternar.

1.3.3. Sisteme de aliaje

Printr-un sistem de aliaje înțelegem totalitatea aliajelor care sunt alcătuite de aceleași specii de atomi. Adică, dacă avem aliaje compuse din atomi din speciile A și B, sistemul de aliaje este format din totalitatea aliajelor formate din atomi din speciile A și B care conțin atomi de tipul A de la 0 la 100 %, iar diferența sunt atomi de tipul B. Într-un sistem de aliaje avem practic o infinitate de aliaje atâta timp cât putem avea orice concentrație pentru atomii din speciile constituente, astfel încât concentrația atomilor din specia A plus concentrația atomilor din specia B să fie 100%. Există sisteme de aliaje care sunt cu mai mult de două elemente, aliaje ternare cuaternare etc. Exemple uzuale și cu aplicabilitate vastă în industrie sunt sistemele de aliaje Fe-C, Cu-Zn și Al-Cu.

1.3.4. Elemente pure din punct de vedere chimic

O structură cristalină care este alcătuită dintr-un singură specie de atomi este pură din punct de vedere chimic. Fiecare element chimic are o structură cristalină specifică în care atomii se ordonează. Figura 1.12 reprezintă schematic aranjamentul atomic cu reprezentare bidimensională pentru un material compus dintr-o singură specie de atomi. Figura 1.13 prezintă reprezentarea schematică a aranjamentului atomilor unui element pur în structura cubică cu volum centrat și în structura cubică cu fețe centrate. Aranjament al atomilor precum cel prezentat în figura 1.13a este prezent în cazul atomilor de Fe la temperatura camerei și cel precum în cel din figura 1.13b în cazul cuprului și al nichelului.

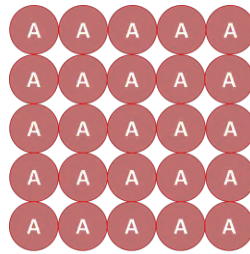


Figura 1.12. Reprezentarea schematică bidimensională a aranjamentului atomilor într-un material format din element pur.



Figura 1.13. Reprezentarea aranjamentului atomilor într-o celulă cubică: **a)** cu volum centrat și **b)** cu fețe centrate.

Fazele metalice compuse dintr-o singură specie de atomi, metalele pure, prezintă conductibilitate termică și electrică mare. De asemenea, aceste faze au rezistență mecanică – duritate, limita de curgere și rezistența la rupere - mică și plasticitate ridicată. Fazele care sunt alcătuite din metale pure se topesc și solidifică la temperatură constantă.

1.3.5. Soluțiile solide

Soluția solidă reprezintă o soluție în stare solidă în care unul sau mai multe elemente sunt dizolvate într-un solvent, în structura cristalină a acestuia. Soluția solidă păstrează sistemul cristalin al solventului și duce la modificarea parametrilor de rețea ai cristalului. Soluțiile solide sunt notate cu litere ale alfabetului grecesc: α , β , γ , δ etc. În unele cazuri, cum ar fi aliajele fierului cu carbonul au denumiri proprii: soluția solidă α este denumită ferită și soluția solidă γ este denumită austenită. Soluțiile solide mai sunt notate A(B) unde A este elementul solvent și B este elementul dizolvat. Soluțiile solide sunt de mai multe tipuri și în funcție de poziția din rețea ocupată de atomii dizolvați în structura solventului avem:

- i) soluție solidă de substituție;
- ii) soluție solidă interstițială.

Soluțiile solide de substituție sunt soluțiile solide în care elementul dizolvat ocupa una sau mai multe din pozițiile cristalografice ale solventului, el ia practic locul atomilor solventului în rețeaua cristalină a acestuia. Soluțiile solide de substituție se mai numesc și soluții solide de penetrare. Soluțiile solide interstițiale sunt soluțiile în care atomii dizolvați se poziționează între atomii solventului, în interstiții. Soluțiile solide pot fi omogene sau neomogene. Soluțiile solide omogene prezintă omogenitate chimică, distribuția elementelor chimice ce formează soluția solidă este uniformă în volumul materialului. În cazul soluțiilor solide neomogene există variații compoziționale între diferitele zone din soluția solidă. Soluțiile solide pentru concentrații reduse ale elementelor dizolvate au caracteristici asemănătoare cu cele ale metalelor pure. Dacă se crește concentrația elementului/elementelor dizolvate se ajunge la creșterea durității și a rezistenței mecanice, dar, totodată, avem o scădere a plasticității.

1.3.5.1. Soluțiile solide de substituție

În soluția solidă de substituție, în rețeaua cristalină a solventului, atomii dizolvați pot să ocupe una, mai multe sau toate pozițiile cristalografice ale solventului. În figura 1.14 este reprezentat schematic bidimensional aranjamentul atomilor într-un material alcătuit din soluție solidă de substituție în care o parte dintre atomii A sunt înlocuiți de către atomii de tip B în structura cristalină. În acest caz atomii de tipul A sunt atomi care formează structura solventului și atomii de tipul B sunt atomii dizolvați. În figura 1.15 sunt reprezentate tridimensional celulele elementare pentru soluții solide de substituție care au structură cristalină CVC și respectiv CFC.

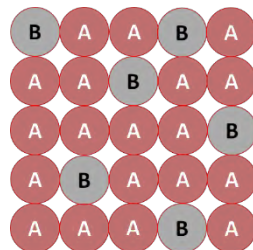


Figura 1.14. Reprezentarea schematică bidimensională a aranjamentului atomilor într-un material format din soluție solidă de substituție.



Figura 1.15. Reprezentarea schematică a celulei elementare pentru o soluție solidă de substituție cu structura: **a)** CVC și **b)** CFC.

Soluțiile solide de substituție pot să fie de trei feluri în funcție de modul de ordonare al atomilor în structura cristalină. Astfel, distingem soluții solide neordonate, soluții solide ordonate și soluții solide care prezintă precipitate sau clusteri. În cazul soluțiilor solide neordonate atomii de diverse specii pot să ocupe cu aceeași probabilitate oricare dintre pozițiile cristalografice existente. Ordonarea atomilor în cazul soluțiilor solide neordonate este similară cu cele prezentate în figura 1.15 pentru structurile cristaline de tipul CVC și CFC. În cazul soluțiilor solide ordonate atomii ocupă cu precădere anumite poziții cristalografice. Un exemplu de aranjament al atomilor într-o soluție solidă ordonată este prezentat în figura 1.16 pentru o structură cubică cu fețe centrate. Se poate remarca faptul că, atomii din specia A ocupă pozițiile cristalografice din colțurile celulei, iar atomii din specia B sunt poziționați în siturile de pe fețele celulei elementare. În cazul soluțiilor solide unde avem clusteri (grupări de atomi) avem porțiuni din cristale unde avem cu precădere atomi de tipul A și porțiuni din cristal unde avem cu precădere atomi de tipul B. Reprezentarea schematică comparativă între cele trei tipuri de soluții solide este arătată în figura 1.17.

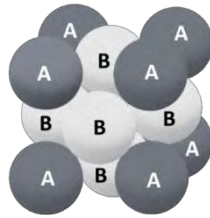
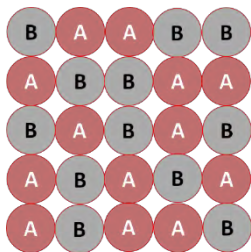
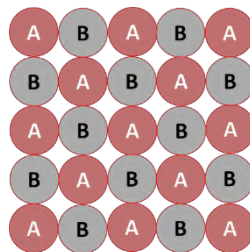


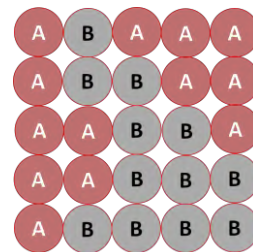
Figura 1.16. Reprezentarea tridimensională a celulei elementare a unei soluții solide de substituție ordonate care are o structură cubică cu fețe centrate.



Soluție solidă neordonată –
ordonare aleatorie



Soluție solidă ordonată



Soluție solidă cu precipitate -
clusteri

Figura 1.17. Reprezentarea schematică a aranjamentelor posibile ale atomilor în cazul soluțiilor solide de substituție.

Pentru a avea soluție solidă de substituție între anumite tipuri de atomi trebuie îndeplinite mai multe condiții, deoarece nu toate tipurile de atomi pot forma soluție solidă de substituție. Condițiile care trebuie îndeplinite pentru ca speciile de atomi să poată forma soluție solidă de substituție sunt regulile Hume-Rothery (metalurgist care a studiat alierea metalelor). Regulile Hume-Rothery pentru soluțiile solide de substituție sunt:

- i) atomii trebuie să se potrivească din punct de vedere dimensional, volumic - factor de dimensiune atomică; atomii solvenți și dizolvați trebuie să aibă raza atomică care să nu difere cu mai mult de 15% pentru a obține o bună solubilitate; pentru a avea o solubilitate totală, de regulă, această diferență nu trebuie să fie mai mare de 8%; matematic această regulă poate fi scrisă:

$$\% \Delta r = \left(\frac{r_{dizolvat} - r_{solvent}}{r_{solvent}} \right) \cdot 100\% \leq 15\% \quad (1.1)$$

- ii) structura cristalină a solventului și structura cristalină a dizolvatului trebuie să fie similare;
 iii) solubilitatea completă are loc în momentul în care solventul și dizolvatul au aceeași valență; un metal care are o valență mai mare se va dizolva cu o mai mare ușurință într-un metal a cărui valență este mai mică;
 iv) atomii solvenți și dizolvați trebuie să aibă electronegativități similare; în cazul în care diferența este prea mare atomii vor tinde să formeze compuși intermetalici în locul soluțiilor solide.

Trebuie făcută observația că toate sistemele de aliaje care respectă regulile mai sus menționate vor forma soluții solide în care să avem o cantitate apreciabilă de atomi dizolvați. Solubilitatea unui tip de atomi în structura unui alt tip de atomi poate să fie totală sau parțială. În cazul solubilității totale atomii de tipul B se pot dizolva în orice cantitatea în rețeaua atomilor de tip A și viceversa. Practic avem o solubilitate maximă de 50 % a atomilor de tip B în structura atomilor de tip A, deoarece după această cantitate dizolvatul devine solvent și solventul dizolvat. În cazul soluțiilor solide de substituție pentru care avem solubilitate parțială avem o limitare a cantității de atomi ai dizolvatului care vor intra în structura solventului.

Un exemplu în care regulile mai sus menționate sunt îndeplinite este sistemul de aliaje Cu-Ni. Acest sistem de aliaje îndeplinește toate cele patru reguli amintite mai sus și rezultă solubilitate totală. Pentru a verifica prima regulă cu privire la factorul de dimensiune atomică este nevoie să cunoaștem razele atomice ale celor două specii de atomi, $r_{Cu} = 0,128 \text{ nm}$ și $r_{Ni} = 0,125 \text{ nm}$ și să înlocuim în relația 1.1:

$$\% \Delta r = \left(\frac{r_{Cu} - r_{Ni}}{r_{Ni}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{0,128 - 0,125}{0,125} \right) \cdot 100\% = 2,4\% \leq 15\% \quad (1.2)$$

Atât nichelul cât și cuprul au o structură cubică cu fețe centrate – CFC, și astfel și cea de a doua regulă este îndeplinită cu succes. Electronegativitatea este 1,9 pentru cupru și 1,8 pentru nichel. Valorile fiind apropiate și cea de a treia condiție este îndeplinită. Valența celor două elemente considerate este 2+ și avem și cea de a patra regulă este satisfăcută.

Există cazuri în care regulile de selecție sunt în mare parte îndeplinite și avem o solubilitate parțială. Un astfel de exemplu este sistemul de aliaje Cu-Ag, unde există o solubilitate care nu este foarte mare și este la temperaturi destul de ridicate (maxim aproximativ 8% la temperatura de 779

°C). Raza atomică a cuprului este cea menționată mai sus, 0,128 nm, iar raza atomică a argintului este $r_{Ag}=0,144$ nm și aplicând regula numărului unu obținem:

$$\% \Delta r = \left(\frac{r_{Ag} - r_{Cu}}{r_{Cu}} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{0,144 - 0,128}{0,128} \right) \cdot 100\% = 12,5\% \leq 15\% \quad (1.3)$$

Se observă că regula numărului unu este respectată, avem o diferență mai mică de 15%. Argintul cristalizează în același sistem cristalin ca al cuprului (CFC) și avem și cea de a doua regulă îndeplinită. Electronegativitatea argintului este aceeași cu cea a cuprului. În ceea ce privește valența, aici avem diferențe, valența Cu fiind 2+, iar cea a Ag este 1+.

Soluțiile solide reale nu au atomii de aceeași dimensiune (volum), atomii de substituție pot să aibă un volum mai mare sau mai mic, ceea ce duce la o distorsionare a rețelei cristaline. În cazul introducerii în soluție solidă de substituție a unor atomi care au o dimensiune mai mică comparativ cu atomii solventului avem o contracție a rețelei cristaline (scade parametrul de rețea), iar în cazul în care, în soluția solidă de substituție, sunt introduși atomi care sunt mai voluminoși avem o dilatare a rețelei cristaline (crește parametrul de rețea). Cele două cazuri sunt ilustrate în figura 1.18. Cu cât avem o diferență mai mare între atomii dizolvați și cei solvenți cu atât o să avem o modificare mai puternică a parametrului de rețea.

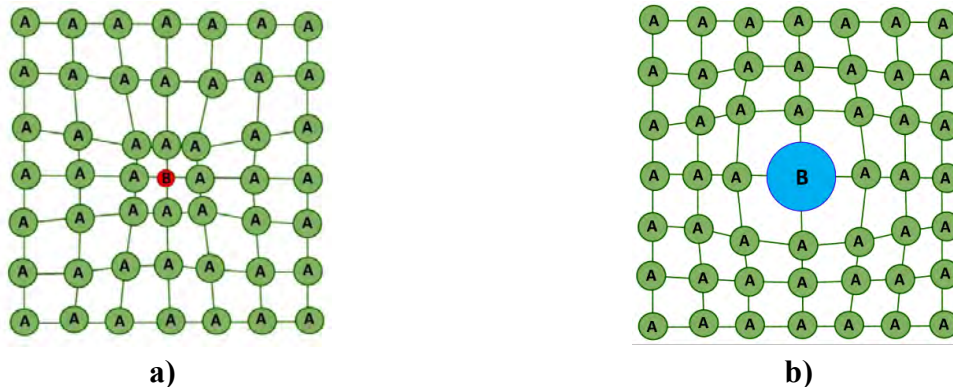


Figura 1.18. Distorsionarea rețelei cristaline de către atomii dizolvați. Influența dimensiunii atomilor asupra rețelei cristaline asupra parametrului de rețea în cazul în care avem: **a)** un atom mai mic comparativ cu atomul solvent și **b)** în cazul în care avem un atom mai mare [1].

Vegard a făcut o legătură între parametru de rețea al rețelei cristaline a atomilor solvenți (specie atomică A), parametrul de rețea al rețelei cristaline a atomilor dizolvați (specie atomică B) și parametrul de rețea al soluției solide de substituție în funcție de concentrațiile speciilor atomice în soluția solidă. Această relație poartă numele de legea lui Vegard și poate fi descrisă matematic astfel:

$$a_{A(1-x)Bx} = (1 - x)a_A + x \cdot a_B \quad (1.4)$$

În relația de mai sus $a_{A(1-x)Bx}$ reprezintă parametrul de rețea al soluției solide formate din speciile atomice A și B cu concentrațiile $1-x$ și respectiv x , a_A reprezintă parametrul de rețea al celulei elementare pentru cristalele formate doar din atomi de specie A și a_B reprezintă parametrul de rețea al celulei elementare a cristalelor formate doar din atomi de specie B. Această relație ne dă un raport liniar, astfel cu cât crește cantitatea de element B în soluție va crește sau va scădea parametrul de rețea al soluției solide în funcție de valoarea parametrului de rețea al cristalelor formate din atomii de tip B care poate să fie mai mare sau mai mic comparativ cu valoarea parametrului de rețea al celulei elementare formate din atomi de specie A. În figura 1.19 este reprezentată grafic variația parametrului de rețea al unei soluții solide de substituție formată din speciile atomice A și B unde $a_B > a_A$. În realitate de foarte multe ori avem devieri ale parametrului de rețea de la această lege – variația nu este tocmai liniară, dar ea este foarte utilă pentru a putea estima valoarea parametrilor de rețea pentru soluțiile solide de substituție. În figura 1.20 este reprezentată variația parametrului de rețea pentru soluțiile solide Cu-Au conform legii lui Vegard și variația reală a parametrului cristalografic stabilită experimental. Se poate observa că există abateri de la legea lui Vegard.

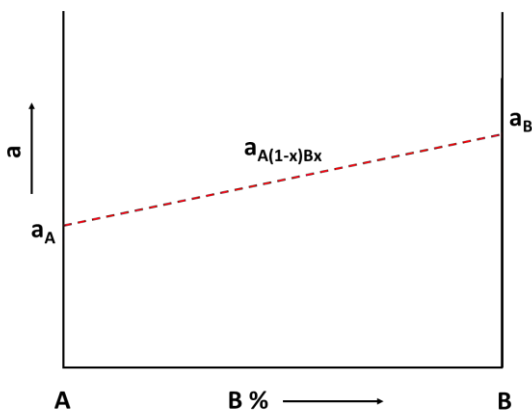


Figura 1.19. Variația parametrului de rețea conform legii lui Vegard pentru o soluție solidă de substituție.

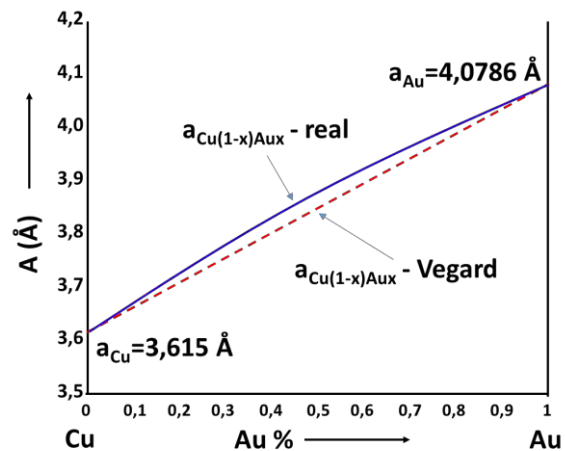


Figura 1.20. Variația parametrului de rețea pentru soluțiile solide Cu-Au conform legii lui Vegard și variația reală a parametrului cristalografic stabilită experimental.

1.3.5.2. Soluțiile solide interstițiale

Așa cum am menționat anterior, în cazul soluțiilor solide interstițiale, atomii se poziționează între atomii din structura solventului, adică în interstiții. În figura 1.21 este reprezentată bidimensional poziționarea unor atomi de tip B în interstițiile din structura atomilor de tip A, iar în figura 1.22 este prezentată o celulă elementară a unei soluții solide interstițiale cu structură CFC. Pentru ca atomii să poată intra în interstiții trebuie să îndeplinească anumite

condiții, prima fiind cea de volum, adică atomul să fie suficient de mic astfel încât să încapă în interstiții. Aceasta nu este singura condiție care trebuie să fie îndeplinită.

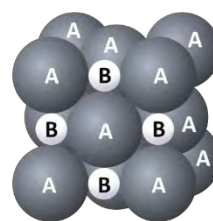
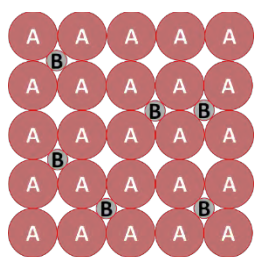


Figura 1.21. Reprezentarea schematică bidimensională a aranjamentului atomilor într-un material format din soluție solidă interstițială.

Figura 1.22. Celulă elementară a unei soluții solide interstițiale cu structură CFC.

Similar cu regulile Hume-Rothery pentru soluțiile solide de substituție există și reguli Hume-Rothery pentru soluțiile solide interstițiale. Aceste reguli sunt după cum urmează:

- i) atomii dizolvați trebuie să aibă o rază atomică nu mai mare de 59 % din raza atomică a atomilor solvenți;
- ii) atomii solvenți și dizolvați trebuie să aibă electronegativitate similară;
- iii) cele două elemente chimice trebuie să aibă aceeași valență; cu cât diferența de valență este mai mare între atomii solvenți și dizolvați cu atât mai mică este solubilitatea.

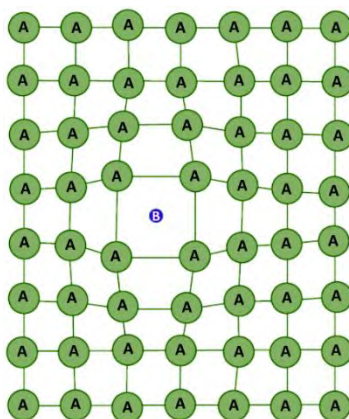


Figura 1.23. Distorsionarea rețelei cristaline de către atomii interstițiali [1].

Printre speciile de atomi care sunt suficient de mici pentru a putea intra interstițial sunt hidrogenul, azotul, borul și carbonul. Oxigenul care este și el un atom care ar putea să intre teoretic interstițial având dimensiune suficient de mică tinde să formeze compuși cu metalele. În cazul soluțiilor solide interstițiale cantitatea de atomi din specia B care se dizolvă în structura solventului este limitată, de cele mai multe ori nu depășește 10 %. Și în cazul soluțiilor solide interstițiale intrarea în interstiții a unor atomi duce la distorsionarea rețelei. În figura 1.23 este prezentat schematic

bidimensional ocuparea unui interstițiu de către un atom de tip B în rețeaua cristalină a solventului – atomi de tip A și distorsionarea produsă de acesta. Soluția solidă interstițială cea mai cunoscută este ferita care este soluție solidă de fier cu structura CVC în care avem carbon în poziții interstițiale. Cantitatea maximă de carbon dizolvată în fierul CVC este de aproximativ 0,02 % la temperatura de 727 °C, iar la temperatura camerei este de 0,01%. Trebuie menționat că putem să avem unul sau mai multe specii atomice care intră interstițial. Spre exemplu, poate să existe alături de C și P sau N în structura Fe. Alături de fier, nichelul, titanul și zirconiu pot dizolva cantități relativ mari de carbon, azot și bor. Atomii interstițiali, de regulă, întăresc un metal mai mult comparativ cu un atom substituțional ca urmare a distorsiunii mai pronunțate a rețelei cristaline. În cazul oțelurilor carbonul, azotul și borul sunt elemente de aliere importante. Carbonul, de exemplu, stă la baza durificării oțelurilor, iar borul și azotul sunt elemente de aliere în cazul unor oțeluri. Totodată, carbonul și azotul sunt elemente care pot difuza la suprafața unor piese metalice ceea ce duce la durificarea și la creșterea rezistenței acestora. În cazul oțelurilor prezența hidrogenului nu este benefică, ca de altfel în cazul multor metale. Prezența hidrogenului în oțeluri duce la o scădere a ductilității și poate duce la fragilizare și fisuri. Acest proces de fragilizare se numește fragilizare cu hidrogen. Formarea soluțiilor solide interstițiale în care avem hidrogen este foarte importantă în cazul materialelor stocatoare de hidrogen. În aceste materiale se poate stoca mai mult hidrogen per volum comparativ cu stocarea hidrogenului sub formă gazoasă sau lichidă. Un exemplu de material care poate stoca hidrogen și formează soluție solidă interstițială este aliajul TiFe.

1.3.5.3. Soluții solide complexe

De foarte multe ori în practică avem de a face cu soluții solide complexe. Soluțiile solide complexe sunt o combinație între soluția solidă de substituție și soluția solidă interstițială. Adică putem să avem atomi care intră în rețeaua solventului atât în pozițiile cristalografice cât și în interstiții. Figurile 1.24 și 1.25 arată schematic modul de aranjare al atomilor într-un material format din soluție solidă complexă și o celulă elementară CFC pentru o soluție solidă complexă.

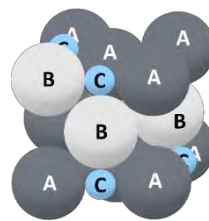
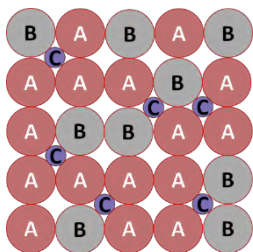


Figura 1.24. Reprezentarea schematică bidimensională a aranjamentului atomilor într-un material format din soluție solidă complexă. **Figura 1.25.** Celulă elementară a unei soluții solide complexe (atomi de substituție – B și atomi interstițiali - C) cu structură CFC.

1.3.6. Faze intermediare

Soluțiile solide care se formează prin dizolvarea unui element A în rețeaua unui element B și respectiv dizolvarea elementului B în rețeaua elementului A se numesc soluții solide marginale. În multe sisteme binare pe lângă formarea soluțiilor solide marginale se mai formează și faze intermediare. De regulă când două elemente au caracteristici electrochimice divergente vor forma un compus chimic. Indiferent de tipul lor toate fazele care se formează între două elemente și nu sunt faze marginale se numesc faze intermediare. Împărțirea fazelor intermediare pe categorii se poate face după mai multe criterii cum ar fi structura și compoziția lor.

1.3.6.1. Compuși intermetalici

Compușii intermetalici sunt compuși pe care îi formează două sau mai multe metale. De asemenea, compuși intermetalici sunt denumiți și compușii pe care îi formează metalele cu o serie de metaloizi: Si, Ge, Ar, Sb sau Te. Compușii intermetalici se pot exprima prin formulă chimică, cum ar fi în cazul compușilor intermetalici binari și ternari formulele A_mB_n și respectiv $A_mB_nC_p$. În compușii intermetalici regula valenței se respectă foarte rar. Structura cristalină a compușilor intermetalici este diferită comparativ cu cea a componentilor ei și prezintă diverse (și de multe ori complexe) structuri în care cristalizează. Dacă în cazul soluțiilor solide se poate prezice modul în care se modifică caracteristicile prin introducerea unui element, în cazul compușilor intermetalici caracteristicile fizice, chimice, mecanice, magnetice și electrice nu pot fi prezise. Compușii intermetalici pot fi stoichiometrici și nestoichiometrici. Cei stoichiometrici au o compoziție fixă, iar cei nestoichiometrici au o compoziție care variază într-un interval de concentrație. Printre compușii intermetalici care prezintă stoichiometrie sunt Mn_2Sn , Fe_3Sn , $NiAl_3$, Cu_6Sn_5 . Exemple de compuși intermetalici care nu respectă stoichiometria sunt Ni_2Al_3 , Ni_3Al , $CuZn$, Cu_3Al , Cu_5Al , Cu_5Zn_8 , $CuZn_3$, Cu_3Sn , Cu_9Al_4 , $Cu_{31}Sn_8$, $AgCd_3$, Ag_5Al_3 , Ag_3Al , Ag_5Zn_8 și $Na_{31}Pb_8$. Compușii intermetalici nestoichiometrici mai sunt cunoscuți sub denumirea de soluții solide pe bază de compus chimic. Compușii intermetalici stoichiometrici se formează în general când unul dintre metale are un caracter metalic puternic și cel de al doilea are un caracter metalic slab. O caracteristică a compușilor intermetalici stoichiometrici este că au punctul de topire mai mare comparativ cu cel al metalelor pure care intră în componența sa ceea ce indică o legătură atomică mai rezistentă. Compușii intermetalici prezintă duritate mai mare comparativ cu cea a metalelor componente.

1.3.6.2. Faze Laves

Fazele Laves reprezintă compuși intermetalici cu stoichiometrie și au o formulă chimică AB_2 . Aceste faze au fost denumite după Fritz Laves care a fost primul care le-a descris. Acești compuși sunt compuși de tip geometric. Se disting trei tipuri de compuși Laves în funcție de sistemul în care cristalizează:

- faze Laves cu structura cubică de tip $MgCu_2$;
- faze Laves cu structura hexagonală de tip $MgZn_2$;
- faze Laves cu structura hexagonală de tip $MgNi_2$.

Cele trei tipuri de structuri caracteristice fazelor Laves sunt reprezentate grafic în figura 1.26. Exemple de faze Laves cu structura sunt $MgCu_2$ sunt: $AgBe_2$, $CaAl_2$, $BaPt_2$, $LaIr_2$, $TiBe_2$, $ZrCo_2$ sau ZrW_2 . Printre compușii care prezintă structura $MgZn_2$ regăsim $CaLi_2$, $CrBe_2$, $FeBe_2$, $NbFe_2$, $SrMg_2$, WFe_2 , $ZrMn_2$. Printre fazele Laves cu structura $MgNi_2$ se află $HfMo_2$, $MgNi_2$, $NbZn_2$ sau $TiCo_2$. Raportul dintre diametrele atomice (d_A – diametrul speciei atomice A și d_B – diametrul speciei atomice B) pentru toate cele trei tipuri de faze Laves dacă atomii ar fi sfere perfecte ar trebui să fie $d_A/d_B=1,225$. În general în compușii Laves acest raport este cuprins între 1,05 și 1,67. Gradul de împachetare ajunge la 0,71. În aceste faze atomii de tip A sunt înconjurați de 12 atomi de tip B și 4 atomi de tip A. De asemenea, fiecare atom de tip B este înconjurat de 6 atomi de tip A și 6 atomi de tip B. Această aranjare a atomilor duce la un număr de coordinație de 13,33 ($AB_2 - (16+2 \cdot 12)/3=13,33$). În unele cazuri aceste faze sunt dure și casante și cauzează scăderi ale plasticității și rupturi în cazul unor materiale. Astfel de exemple sunt $NbFe_2$, $TiFe_3$ sau $TiCo_2$. Pe de altă parte fazele Laves sunt de interes special în cercetările actuale ca urmare a caracteristicilor fizice și chimice particulare.

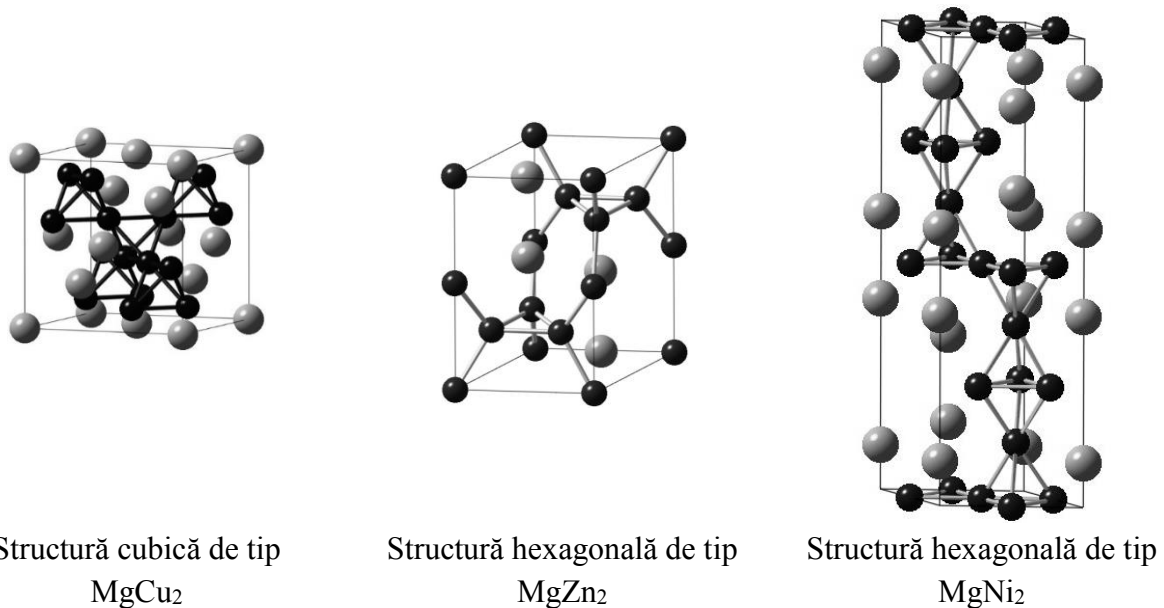


Figura 1.26. Structurile cristaline ale fazelor Laves [3].

1.3.6.3. Faze Sigma

Fazele sigma sunt faze ale compușilor intermetalici care se formează între metalele de tranziție din grupele V (V, Nb, Ta) și VI (Cr, Mo, W) cu metalele de tranziție care fac parte din

grupele VII (Fe, Ru, Os) și VIII (Co, Rh, Ir) din sistemul periodic al elementelor. Aceste faze cristalizează într-o structură cristalină tetragonală complexă care are 30 de atomi per celula unitate.

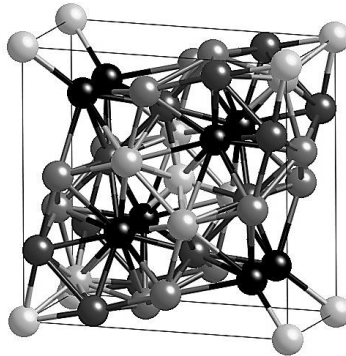


Figura 1.27. Structura tetragonală complexă caracteristică fazelor sigma [3].

Figura 1.27 arată ordonarea atomilor în structura tetragonală complexă caracteristică fazelor sigma. Fazele sigma se formează dacă diferența dintre diametrele atomice ale componentilor nu depășește 8%. De asemenea, este necesar ca cei doi componenți să aibă rețele cristaline cubice, CVC sau CFC. Fazele sigma prezintă domenii de concentrație largi pentru cei doi componenți. Spre exemplu faza sigma CrFe poate să aibă între 43 și 49 % gr. Cr. Alte exemple de faze sigma sunt: VMn, CrMn, WIr, WFe, CrCo, TaOs, NbNi etc. Fazele sigma au efect fragilizant dacă sunt prezente în aliaje care sunt rezistente la temperaturi ridicate.

1.3.6.4. Compuși electronici

Compușii electronici sunt compuși intermetalici care există pe o gamă largă de concentrații și sunt de natură metalică. Ei se formează ținând cont de concentrația electronică, de raportul electron/atom care există. După cum se știe valența, în cazul unui metal, este definită ca fiind numărul de electroni din stratul exterior. În compușii electronici regula valenței nu este obligatoriu respectată, dar există niște rapoarte fixe între numărul total al valențelor fiecărei specii de atomi și numărul total de atomi. Acest lucru ne dă o formulă empirică de calcul. Există trei astfel de formule empirice de calcul care se mai numesc rapoarte Hume-Rotary:

- compuși cu raportul 3/2 (21/14) - se mai numesc structuri β - CuZn, Cu₅Sn, Ag₃Al, Cu₃Al, AuCd, AgCd etc;
- compuși cu raportul 21/13 – se mai numesc structuri γ - Cu₅Zn₈, Ag₅Zn₈, Na₃₁Pb₈, Cu₉Al₄, Cu₃₁Sn₈, Au₅Cd, Cu₉Ga₄ etc;
- compuși cu raportul 7/4 (21/12) – se mai numesc structuri ϵ - CuZn₃, Cu₃Sn, Ag₃Al, Cu₅Ge₃, Au₃In, AgCd₃, Ag₅Al₃ etc.

În continuare se va vedea câte un exemplu de cum se aplică aceste reguli pentru fiecare din acești compuși electronici.

- compusul CuZn - compus cu raportul 3/2 – structura β

Cuprul are valența 1 și zincul are valența 2, dacă adunăm numărul total al valențelor avem 3, iar numărul atomilor din compus este 2. Rezultă că raportul electroni/atomi este 3/2.

- compusul Cu_5Zn_8 – compus cu raportul 21/13 – structura γ

În acest caz avem cinci atomi de cupru fiecare cu valența 1 și 8 atomi de zinc fiecare cu valența 2. Numărul total al electronilor este $1 \cdot 5 (\text{Cu}) + 2 \cdot 8 (\text{Zn}) = 21$, iar numărul total de atomi din compus este $5+8=13$. Dacă împărțim numărul electronilor la numărul atomilor obținem 21/13.

- compusul CuZn_3 – compus cu raportul 7/4 (21/12) – structura ϵ

Numărul de electroni în acest caz este $1 \cdot 5 (\text{Cu}) + 2 \cdot 3 (\text{Zn}) = 7$, iar numărul de atomi este 4, de unde rezultă raportul 7/4.

Structura compușilor electronici este după cum urmează:

- compușii β au o structură cristalină cubică cu volum centrat – CVC;
- compușii γ au o structură cristalină cubică complexă;
- compușii ϵ au o structură cristalină hexagonală compactă – HC.

Dintre aceste trei tipuri de compuși electronici, fazele β și ϵ sunt faze care au caracteristici metalice (plasticitate, conductivitate electrică și termică etc), iar fazele de tip γ prezintă caracteristicile unui material dur și fragil. Mai există și alte tipuri de compuși electronici care nu se pot încadra în nici unul din aceste grupuri.

1.3.6.5. Compuși electrochimici

Acești compuși sunt compuși unde regula valenței este respectată și care prezintă legătură ionică sau covalentă. Sunt compuși cu compoziție fixă, stoichiometrică, iar dacă există în unele cazuri o deviație de la stoichiometrie limita de variație compozițională este extrem de scăzută. Temperatura de topire pentru marea majoritate a acestor compuși este ridicată. Aceste faze pot fi categorisite în funcție de tipul de structură pe care îl au. Sunt patru categorii de structuri în care acești compuși pot să cristalizeze și cinci tipuri de rețele cristaline. Cele cinci tipuri de rețele cristaline sunt reprezentate grafic în figura 1.28. Cele patru categorii de compuși sunt după cum urmează:

- structură cubică simplă caracteristică mineralului NaCl - halit;
- structură cubică complexă caracteristică mineralului CaF_2 - fluorină;
- structuri caracteristice mineralului ZnS: - cubică complexă de tip blendă de zinc (sfalerit);
- hexagonală de tip wurtzite (vurțit);
- structură hexagonală complexă caracteristică mineralului NiAs - nichelină;

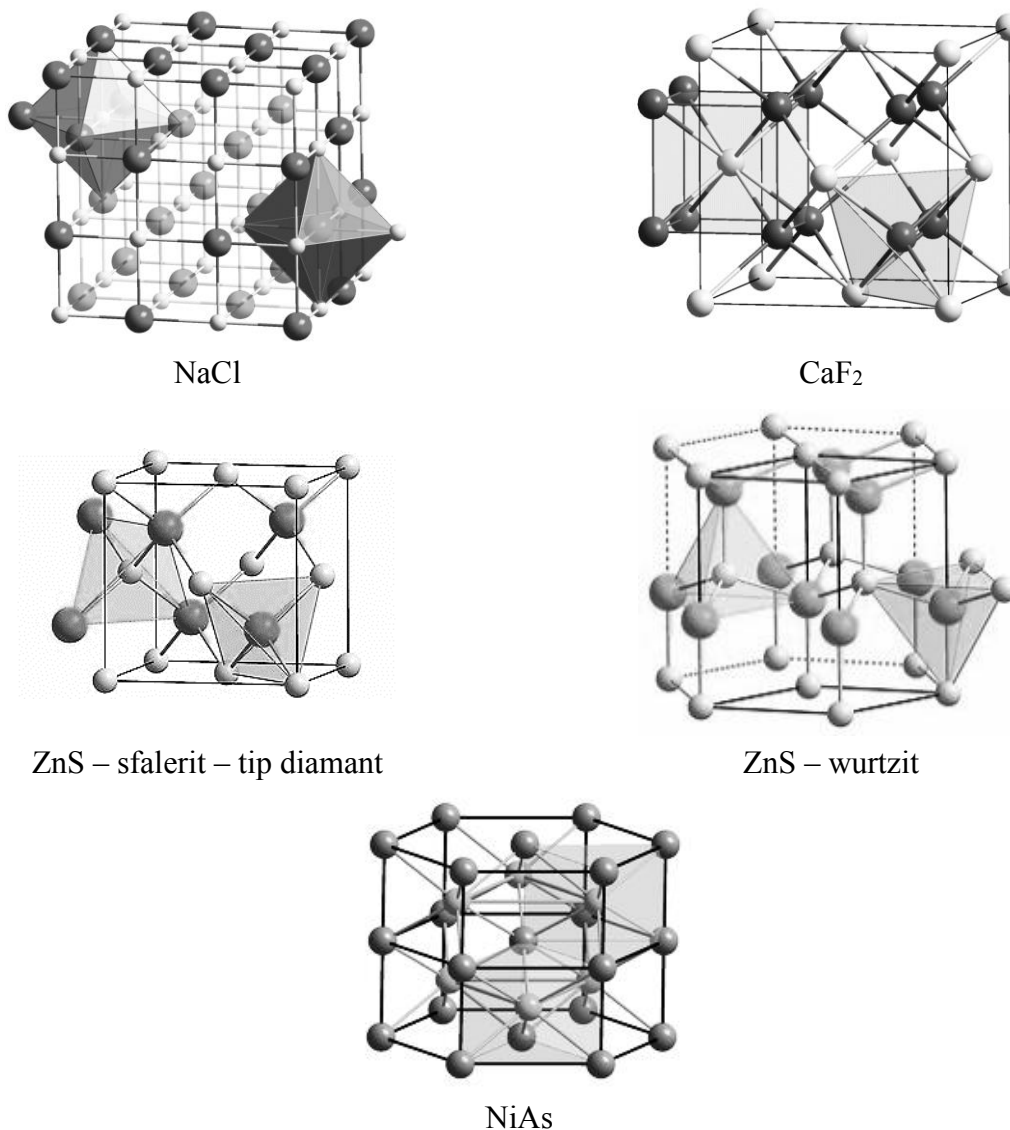


Figura 1.28. Structura cristalină de tip NaCl, CaF₂, ZnS și NiAs [4].

1.3.6.5.1. Compuși electrochimici cu structura NaCl

Compuși electrochimici cu structura NaCl sunt compuși ionici în care în structura cubică simplă ioni pozitivi și cei negativi ocupă pozițiile rețelei cristaline alternativ. Formula generală a acestui tip de compuși este AB. Printre compuși electrochimici cu această structură se numără seleniurile și telurii de magneziu, calciu, stronțiu, bariu, staniu și plumb (seleniuri - MgSe, CaSe, SrSe, BaSe, SnSe și telurii - MgTe, CaTe, SrTe, BaTe, SnTe).

1.3.6.5.2. Compușii electrochimici cu structura CaF_2

Compușii electrochimici care au structura fluorinei au formula generală AB_2 și sunt compuși ionici. În structura cristalină există două tipuri de poziții ocupate de către atomi, poziții de tip A și poziții de tip B. Această categorie de compuși se împarte și ea la rândul ei în două subcategorii:

- compuși izomorfi cu CaF_2 ;
- compuși antiizomorfi cu CaF_2 .

Compușii izomorfi cu CaF_2 au atomii poziționați în structura cristalină precum în mineralul fluorină: ionii pozitivi sunt în pozițiile de tip A, iar ionii negativi în pozițiile de tip B. În cazul compușilor antiizomorfi este invers, ionii negativi ocupă pozițiile de tip A și ionii pozitivi pozițiile de tip B. Printre compușii izomorfi cu CaF_2 se află PtAl_2 , AuIn_2 , IrSr_2 și CoSi_2 . Caracterul compușilor izomorfi cu fluorina este unul metalic foarte pronunțat. Compușii antiizomorfi cu fluorina pot avea atât caracter metalic cât și caracter semiconductor. Compuși electrochimici antiizomorfi fluorinei sunt numeroși, printre aceștia se află silicați, sulfăți, seleniuri, teluriti etc, cum ar fi: Mg_2Si , Na_2S , Cu_2S , Mg_2Se , K_2Se , Li_2Te , Na_2Te .

1.3.6.5.3. Compușii electrochimici cu structurile ZnS

Prima structură cristalină a sulfatului de zinc, sfalerit-blendă, mai este cunoscută și ca α - ZnS , iar cea de a doua structură, cea de wurtzite (vurțit), ca β - ZnS . Structura sfalerit este o structură cubică de tip diamant. Cea de a doua structură este una de tip hexagonal. Această grupă de compuși cuprinde compuși care se formează între elemente din grupa II și grupa VI ($\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$), grupa III și grupa V ($\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$) și grupa IV și grupa VI ($\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$) din sistemul periodic al elementelor. Printre compușii care au structura blendei de zinc (sfalerit) se numără sulfurile de beriliu, cadmiu, mercur, zinc (BeS , CdS , HgS , ZnS), seleniurile de beriliu, cadmiu, mercur, zinc (BeSe , CdSe , HgSe , ZnSe), și teluriti de argint, cadmiu, zinc (AgTe , CdTe , ZnTe). Alți compuși sunt compuși ai fosforului și arsenului (AlP , GaP , InP , AlAs , GaAs , InAs) sau ai stibiului (AlSb , GaSb , InSb). Caracteristicile compușilor care au structura blendei de zinc sunt semiconductoare. Printre compușii cu structura vurțit sunt: ZnS , CdS , MnS , MnSe , MgTe , AlN , GaN și InN .

1.3.6.5.4. Compușii electrochimici cu structura NiAs

Compușii cu structuri hexagonale complexe caracteristice mineralului NiAs au formula generală AB . Cu toate că formula generală a acestor compuși este AB (fie stoichiometrică, fie nestoichiometrică) există și compuși care au formula A_2B . Compușii cu structura arseniurii de nichel - NiAs se formează din elemente din grupele metalelor de tranziție (Fe , Cr , Co , Ni , Mn , Pd , Pt , Rh , Cu , Au) și elemente din grupele principale IV, V și VI (S , Se , Te , Sb , As , Bi , Sn). Printre compușii din această categorie găsim: CoS , FeS , NiSe , MnBi și PtSb . Dintre compușii cu formula

A_2B avem Ni_2In , Ni_2Ge , Mn_2Sn și Cu_2In . Rețeaua hexagonală complexă a structurii are la bază rețeaua hexagonală compactă, în pozițiile cristalografice ale acestora fiind dispuși atomii din grupele IV, V și VI (metaloizii). Atomii metalelor de tranziție sunt dispuși în structura cristalină în poziții interstițiale octaedrice. În cazul compușilor cu formula A_2B sunt ocupate de către metale și interstițiile trigonale.

1.3.6.6. Compuși interstițiali

Compușii interstițiali mai sunt cunoscuți și sub denumirea de faze de pătrundere. Compușii interstițiali sunt compuși ai metalelor de tranziție cu carbonul, azotul, hidrogenul sau borul, deci sunt carburi, nitruri, hidruri sau boruri. Formula acestor compuși poate fi M_4X , MX_4 , M_3X , M_2X , MX , MX_2 , M_3X_2 , M_7X_2 , M_2X_3 , $M_{23}X_6$, unde M este metalul și X este unul din elementele C, N, B sau H. Acești compuși sunt compuși stoichiometrici. Atomii nemetalici ocupă poziții interstițiale, dar pe ansamblu structura cristalină a compusului este diferită de structura soluției solide interstițiale pe care ar putea-o forma cele două elemente. Dacă în soluțiile solide interstițiale avem interstiții libere, în acest caz toate interstițiile sunt ocupate. Compușii interstițiali sunt duri și au puncte de topire înalte, legătura între atomi fiind covalentă. Dacă raza atomică a elementelor care intră interstițial este la cel mult 0,59 din raza atomică a elementului de tranziție compusul interstițial va avea o structură cubică sau hexagonală. Spre exemplu TiN are o structură cubică cu fețe centrate. Dacă raza atomică a atomului interstițial este mai mare de 0,59 din raza atomului metalic compușii au structuri cristaline mai complexe. Un exemplu în acest sens este cementita – Fe_3C , o carbură a fierului, care are o structură ortorombică. Structura cristalină a cementitei este prezentată în figura 1.29. Exemple de compuși interstițiali:

- carburi - MC - TiC, WC, TaC, NbC, HfC, VC, ZrC;
 - M_3C – Fe_3C ;
 - M_2C – V_2C , W_2C ;
 - MC_2 – UC_2 , ThC_2 ;
 - M_3C_2 – Cr_3C_2
 - M_2C_3 – U_2C_3 ;
 - $M_{23}C_6$ – Cr_7C_3 , Fe_7C_3 ;
- boruri - M_3B – Fe_3B , Co_3B ;
- M_2B – Fe_2B , Co_2B ;
- $M_{23}B_6$ - $Fe_{23}B_6$;
- nitruri - M_4N - Fe_4N , Mn_4N ,
- M_2N – W_2N , Fe_2N
- MN – MnN, WN, ZrN, TiN
- hidruri - M_4H - Zr₄H
- MH₄ - ZrH₄
- MH – TiH, PdH, ZrH;

- MH_2 – TiH_2 ;
- M_2H – Zr_2H .

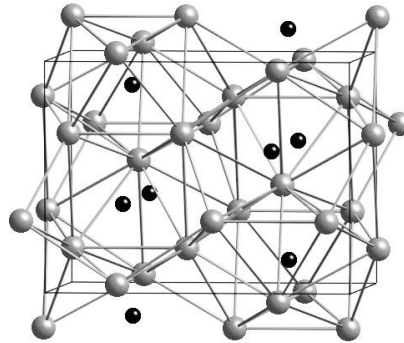


Figura 1.29. Structura cementitei [3].

1.3.6.7. Soluții solide ordonate

O soluție solidă normală care există pe o gamă largă de compoziții este uneori întreruptă de existența unei soluții solide ordonate. Soluțiile solide ordonate se mai numesc și faze Kurnakov sau suprarețele/suprastructuri. Caracteristicile fizico-mecanice ale noii soluții sunt similare cu cele ale soluției solide de bază. Spre exemplu, în sistemul Cu-Au cele două elemente sunt total solubile în fază lichidă și în fază solidă. Astfel, în acest sistem Cu se dizolvă în Au în orice cantitate și Au se dizolvă în Cu în orice cantitate. Atât Au, cât și Cu au structuri cristaline cubice cu fețe centrate și pot să ocupe atât pozițiile din colțurile cubului, cât și de pe fețele cubului. Pentru anumite rapoarte dintre cele două tipuri de atomi soluțiile solide sunt ordonate. În acest sistem găsim trei soluții solide ordonate (soluții solide pe bază de compus): AuCu, Cu₃Au și Au₃Cu. Aceste soluții solide există pe o gamă largă de concentrații. Dacă luăm spre exemplu soluția solidă AuCu, aceasta este dezordonată pentru temperaturi ce excedă 410 °C, iar la temperatura camerei este ordonată într-un anumit mod. Cele două aranjamente de atomi, dezordonat și ordonat, în structura CFC a AuCu sunt reprezentate grafic în figura 1.30.

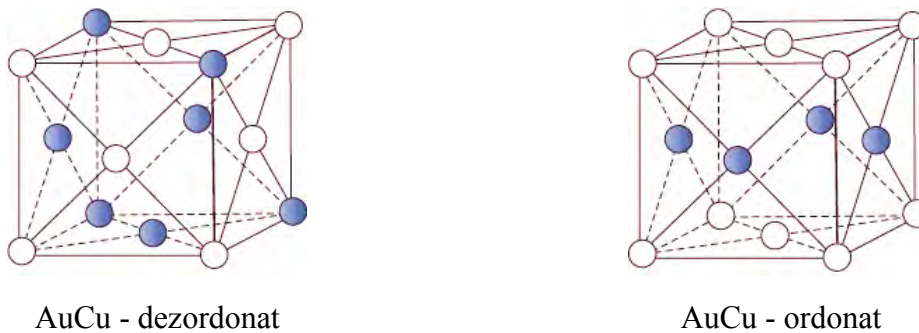


Figura 1.30. Structura ordonată și structura dezordonată a compusului AuCu [1].

În structura dezordonată atomii de Au și Cu pot fi poziționați în orice poziție a structurii cubice cu fețe centrate (fețe sau colțuri), iar în structura ordonată atomii de Au ocupă toate colțurile rețelei și două fețe paralele și atomii de Cu celelalte patru fețe. Soluțiile solide dezordonate există la temperaturi mai înalte, în timp ce cele ordonate există la temperaturi mici. Dacă răcim un aliaj care are o structură dezordonată cu viteză mică atomii din aliajul respectiv se vor ordona. Dacă vom răci cu viteză mare atomii nu se mai ordonează și vom avea tot soluție solidă dezordonată. Dacă vom încălzi o soluție solidă dezordonată, la o anumită temperatură în soluție, ca urmare a agitației termice va apărea dezordinea. Temperatura care separă domeniul de existență al soluției solide ordonate de cel al soluției solide dezordonate se numește temperatură Curie-Kurnakov.

1.4. Constituent metalografic – constituent structural

Inspectarea la microscop a unui material ne dezvăluie microstructura acestuia. Fazele care se află într-un material prezintă aspecte microstructurale caracteristice care poartă denumirea de constituenți structurali sau constituenți metalografici. Microstructura unui material este influențată de numărul fazelor existente în materialul respectiv, de modul de procesare etc. În figura 1.31 este redat aspectul schematic tipic al microstructurii pentru materiale monofazice (metal pur, soluție solidă, compus chimic) și bifazice la mărimi ale microscopului de aproximativ 100:1.

Pentru materiale monofazice putem să avem element pur, soluție solidă și compus chimic. Aceste materiale monofazice prezintă la examinarea microscopică grăunți care nu au simetrie exterioară, poliedrici și forme aproximativ echiaxe – cristale alotriomorfe. Dacă atacăm mai puternic metalul pur, timp mai îndelungat, grăunții cristalini se vor colora diferit. În cazul în care avem soluție solidă neomogenă o să avem o structură dendritică. În cazul materialelor bifazice microstructura este mai complexă. Pentru aceste aliaje putem să avem un amestec intim între două faze. Amestecul intim între două faze este un amestec mecanic și poate să fie eutectic sau eutectoid. Amestecul eutectic se formează la răcire din faza lichidă unde ambele faze solidifică simultan. Amestecul eutectoid se separă din fază solidă. Amestecul mecanic poate să fie lamelar sau globular/punctiform. În amestecul lamelar avem lamele alternante constituite din cele două faze. În cazul amestecului mecanic globular avem globule de o fază într-o matrice a celei de a doua fază. Pentru materialele bifazice unde avem amestec mecanic și cristale de metal pur sau compus chimic, cristalele de metal pur sau compus chimic vor avea forme regulate - cristale idiomorfe. Aceste forme regulate pot fi pătrate, sub formă de steluță sau floricele etc. Dacă amestecul mecanic este constituentul secundar într-un material bifazic unde pe lângă amestecul mecanic avem metal pur, soluție solidă sau compus chimic, fazele omogene au cristale neregulate. În cazul în care avem constituentul monofazic în cantitate mică, acesta se dispune în rețea, înconjurând zone de amestec mecanic. Alte microstructuri întâlnite la aliaje binare bifazice constau în constituent principal o soluție solidă și un al doilea constituent care poate să fie soluție solidă secundară sau compus secundar. Constituentul secundar se mai numește precipitat și atunci avem cristale primare de soluție solidă în care cristalele din faza secundară sunt dispersate. Cristalele secundare pot fi sub formă aciculară sau globulară. În cazul aliajelor care au trei sau mai multe faze microstructura

acestora este mai complexă, aspecte microstructurale și constituenții menționați regăsindu-se și în aceste cazuri.

Materiale monofazice



Metal pur, soluție solidă omogenă sau compus chimic



Metal pur, soluție solidă sau compus chimic – puternic atacat

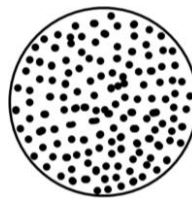


Soluție solidă neomogenă

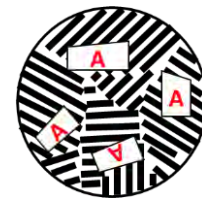
Materiale bifazice



Amestec mecanic, eutectic sau eutectoid - lamelar



Amestec mecanic, eutectic sau eutectoid – globular/punctiform



Aliaj cu cristale de metal pur sau compus chimic separat din fază lichidă și mestec mecanic



Aliaj format din soluție solidă și amestec mecanic



Aliaj format din metal pur, soluție solidă sau compus chimic în rețea și amestec mecanic



Aliaj format din soluție solidă și cristale secundare aciculare de compus sau soluție solidă



Aliaj format din cristale primare de soluție solidă și cristale secundare globulare de compus.

Figura 1.31. Aspectul schematic al microstructurii pentru materiale monofazice (metal pur, soluție solidă, compus chimic) și bifazice la măririi ale microscopului de aproximativ 100:1.

1.5. Diagrame de fază

Diagramele de fază ne dau interrelația dintre faze, constituenți structurali, temperatură, presiune și compoziție pentru un sistem de aliaje la echilibru. Cele mai utilizate diagrame de fază ne indică regiunile de stabilitate ale fazelor și constituenților structurali ale aliajelor care se formează între două sau mai multe elemente la presiune constantă (presiune atmosferică). Dacă avem două tipuri de elemente chimice diagramele sunt diagrame binare, pentru trei elemente diagramele sunt ternare și așa mai departe. Există și diagrame pentru un singur element chimic, diagrame unicomponent. Aceste diagrame ne indică, în general, interrelația dintre presiune, temperatură și diversele stări de agregare. Reprezentarea diagramelor de fază binare la presiune constantă se face prin indicare pe abscisă a compoziției chimice și pe ordonată a temperaturii.

2. ECHILIBRUL ÎN SISTEMELE METALICE

2.1. Condiția de echilibru termodinamic

Dacă un sistem nu își modifică căldură și nu efectuează lucru mecanic, adică nu schimbă energie cu mediul înconjurător, nici sub formă de căldură și nici sub formă de lucru mecanic ($dQ=dL=0$, unde Q reprezintă căldură, iar L lucrul mecanic), el se găsește în echilibru termodinamic. Privită din punct de vedere termodinamic, condiția ca un sistem izolat să se găsească în echilibru este ca entropia sistemului, S , să fie maximă ($S=\text{maxim}$). Entropia este o funcție termodinamică de stare, care în cazul unui sistem izolat, nu poate scădea sub influența nici unui proces și este o măsură a unui sistem termodinamic care ne indică cât de aproape este acel sistem termodinamic de echilibru termodinamic. Entropia ne indică gradul de dezordine al unui sistem. Variația entropiei este definită ca fiind variația căldurii în funcție de temperatura aplicată sistemului:

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (2.1)$$

În cazul unui sistem neizolat avem stare de echilibru dacă în această stare avem cea mai mică energie liberă. Energia liberă sau energia liberă Gibbs poate fi determinată cu ajutorul relației:

$$G = U + PV - TS \quad (2.2)$$

U reprezintă energia internă a sistemului, T este temperatura, P este presiunea, iar V este volumul. Energia liberă Gibbs se mai numește și potențial izobar sau entalpie liberă și reprezintă o funcție de stare a unui sistem termodinamic. Energia internă este și ea o funcție de stare a unui sistem termodinamic, iar variația acesteia într-o transformare termodinamică este egală cu energia transferată către sistem în cursul transformării, atât sub formă de lucru mecanic, și cât și sub formă de căldură. În relația 2.2 termenul $U+PV$ reprezintă entalpia sistemului și este notată H , astfel energia Gibbs poate fi definită ca fiind:

$$G = H - TS \quad (2.3)$$

Entalpia unui sistem nu poate fi măsurată direct, dar se pot determina variația entalpiei unui sistem, a unui material. Dacă considerăm un proces izobar ($P=\text{constant}$) și izoterm ($T=\text{constant}$) variația energiei libere Gibbs a unui corp este dată de relația:

$$dG = dH - TdS = dU + PdV - TdS \quad (2.4)$$

În cazul corpurilor lichide și solide variația de volum este foarte mică, și astfel, termenul PdV poate fi considerat nul. În acest caz variația energiei libere G poate fi considerată ca fiind:

$$dG = dU - TdS \quad (2.5)$$

Dacă avem o variația nulă a energiei libere Gibbs sistemul se află în echilibru. Astfel, un sistem izolat, la temperatură și presiune constantă, va fi în echilibru stabil dacă are cea mai mică valoare a energiei libere Gibbs. Din punct de vedere matematic putem scrie relația:

$$dG = 0 \quad (2.6)$$

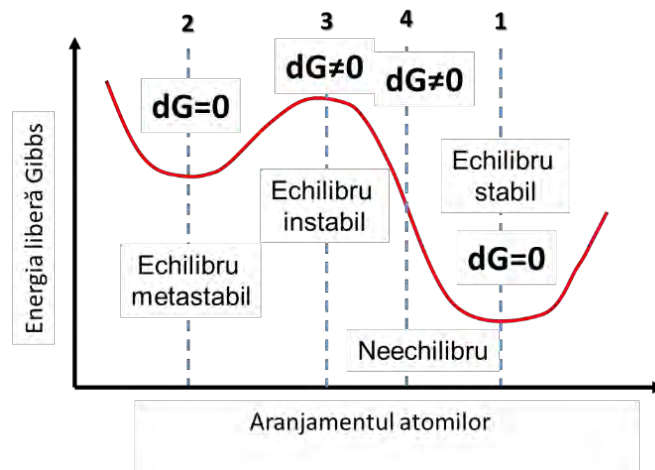


Figura 2.1. Aranjamente posibile ale atomilor într-un material în funcție de energie liberă Gibbs.



Figura 2.2. Exemplificarea aranjamentului metastabil și stabil al atomilor în cazul atomilor de carbon: **a)** grafitul – forma stabilă cu structură hexagonală și **b)** diamantul - forma metastabilă cu structură cubică cu fețe centrate de tip diamant.

Grafic aceasta condiție în funcție de aranjamentul atomilor este reprezentată în figura 2.1. În figură se pot remarca patru poziții, patru aranjamente ale atomilor în funcție de variația energiei libere Gibbs marcate de la 1 la 4. Pozițiile 1, 2 și 3 sunt poziții de echilibru, 1-echilibru stabil, 2-echilibru

metastabil și 3-echilibru instabil. Poziția 4 este de neechilibru. Pentru aranjamentele atomilor corespunzătoare pozițiilor 1 și 2, de echilibru și echilibru metastabil, variația energiei libere Gibbs este zero. În configurația atomilor corespunzătoare celei mai mici energii libere, unde $dG=0$, marcată în figură cu 1, avem sistemul în echilibru stabil. De asemenea, pentru aranjamentul atomilor indicat în figură prin 2 avem un aranjament de echilibru (și în acest caz avem $dG=0$), echilibru metastabil. Un exemplu de aranjament al atomilor în care avem echilibru stabil, și respectiv echilibru metastabil este carbonul. Forma stabilă a carbonului este grafitul care cristalizează în structura hexagonală, iar forma metastabilă este diamantul care cristalizează într-o structură cubică cu fețe centrate de tip diamant. În figura 2.2 sunt reprezentate aranjamentele atomilor în funcție de tipul structurii (hexagonală și cubică) pentru atomii de carbon.

Se definește o funcție F a cărei variație este dată de $dU-TdS$, funcție care se notează cu F , și poartă denumirea de energie liberă Helmholtz. Astfel, relația (2.5) devine:

$$F = U - TS \quad (2.7)$$

Energia liberă Helmholtz pentru corpurile care sunt în contact cu mediul înconjurător, deci sisteme care nu sunt izolate, ca să fie îndeplinită condiția de echilibru trebuie să fie minimă:

$$F = \text{minim} \quad (2.8)$$

Această condiție de echilibru, $F = \text{minim}$, ne indică faptul că, pentru ca un material să se găsească în echilibru, atomii care formează acel corp să fie în echilibru, energie internă U trebuie să fie cât mai mică și respectiv entropia sistemului să fie cât mai mare. Acești doi termeni din relația (2.7) au tendințe diametral opuse, și astfel, starea care satisface cel mai bine aceste tendințe este definită ca fiind stare de echilibru. În funcție de temperatura la care se află materialul se disting două comportamente:

- i) la temperaturi mici termenul TS are o valoare mică și atunci atomii vor avea un aranjament dat de cea mai mică energie internă, U ;
- ii) odată cu creșterea temperaturii avem o creștere a ambilor termeni din relație, și astfel, entropia joacă un rol important în găsirea echilibrului.

Starea de echilibru poate fi definită ca fiind starea care satisface cel mai bine tendința sistemului de a avea o energie internă cât mai mică și o entropie cât mai mare. Se cunoaște faptul că un corp se află mai întâi la temperaturi mici în stare solidă, apoi odată cu creșterea temperaturii trec în stare lichidă și mai apoi în stare gazoasă. Acest lucru este dat de energie liberă Helmholtz a fiecărei stări de agregare. În figura 2.3 este reprezentată schematic variația energiei libere Helmholtz a unui material oarecare pentru cele trei stări de agregare. Pentru toate cele trei stări de agregare avem o tendință de scădere a energiei libere Helmholtz odată cu creșterea temperaturii materialului (sistemului). Se poate observa că până la temperatura de transformare solid – lichid (notată în figură cu T_{SL}) energia liberă a solidului este mai mică comparativ cu toate celelalte ($T_{solid} < T_{lichid} < T_{gazos}$). La această temperatură condiția $F = \text{minim}$ este satisfăcută de către F_{solid} . F_{lichid} și F_{gaz} sunt mai mari sau mult mai mari comparativ cu F_{solid} până la această temperatură. Între

temperatura T_{SL} și temperatura de transformare lichid – gaz (T_{LG}) energia liberă a lichidului este minimă pentru F_{lichid} . Peste temperatura T_{LG} avem $F_{gaz} = \text{minim}$.

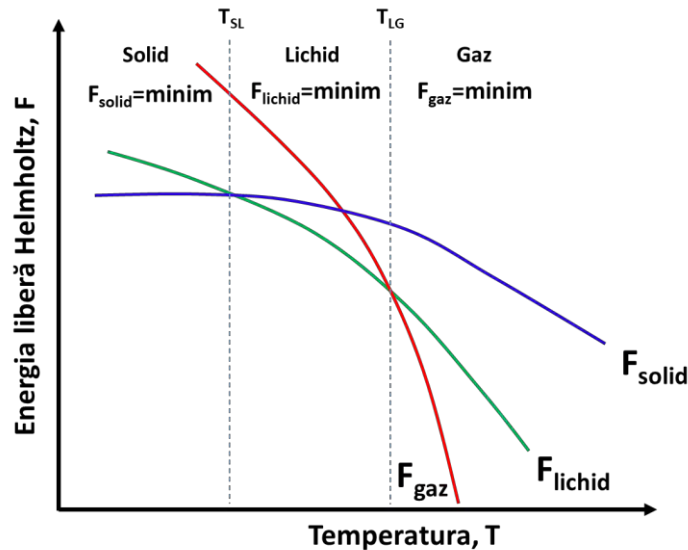


Figura 2.3. Reprezentarea grafică a variației energiei libere Helmholtz cu temperatura pentru solid, lichid și gaz.

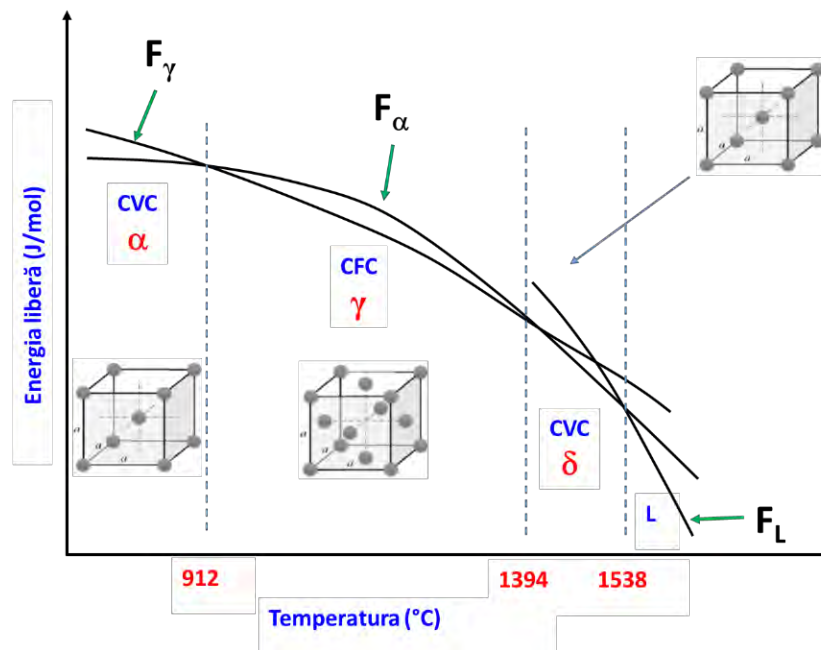


Figura 2.4. Variația energiei libere Helmholtz cu temperatura în cazul fierului pur cu evidențierea sistemului de cristalizare și a celulei elementare.

În figura 2.4 este prezentată variația energiei libere Helmholtz cu temperatura în cazul fierului pur cu evidențierea sistemului de cristalizare și a celulei elementare. Se poate observa că

avem energia liberă Helmholtz a fazei α , F_α , cea mai mică la temperaturi ce nu depășesc 912 °C. Fierul cristalizează în sistemul cubic având celula elementară cubică cu volum centrat – CVC, până la această temperatură. Creșterea temperaturii face ca energia liberă a fazei α să fie mai mare comparativ cu cea a fazei γ pentru temperaturi cuprinse între 912 și 1394 °C. Energia minimă, condiția de echilibru, este satisfăcută de energie fazei γ – aranjamentul atomilor fiind în celula CFC. La 912 °C energiile libere ale celor două faze sunt egale, cele două aranjamente de atomi coexistând. Energia liberă a aranjamentului CVC este din nou mai mică pentru temperaturi cuprinse între 1394 și 1538 °C. Energia liberă a fazei lichide este cea mai mică la temperaturi de peste 1538 °C. La 1394 °C energia liberă a aranjamentului de atomi γ este egală cu energia liberă a aranjamentului δ , iar la 1538 °C energia liberă a aranjamentului δ este egală cu energia liberă a fazei lichide.

2.2. Entropia elementelor pure

După cum am menționat anterior, entropia ne dă gradul de dezordine al unui sistem, al unui aranjament de atomi. Considerăm astfel un aranjament de atomi de același tip, avem deci un material confecționat din element pur, care este cristalizat într-una din celulele elementare menționate în paragrafele anterioare. Entropia este nulă ($S=0$) în cazul în care aranjamentul nostru de atomi se află la temperatura de 0 K, adică temperatura zero absolut. La această temperatură atomii nu pot efectua vibrații, vibrațiile lor sunt practic nule și avem o distribuție perfectă a atomilor în cristal. Entropia aranjamentului de atomi considerat devine diferită de zero dacă temperatura crește și totodată atomii vibrează în jurul poziției ocupate în aranjamentul de atomi considerat. Entropia în acest caz este determinată de către agitația termică. Entropia determinată de agitația termică dată de către vibrația atomilor în jurul pozițiilor de echilibru din cristal se numește entropie de vibrație. Astfel, la $T \neq 0$ avem $S \neq 0$ și entropia de vibrație ($S_{\text{vibrație}}$) este dată de relația:

$$S_{\text{vibrație}} = \int_0^T \frac{dQ}{T} \quad (2.9)$$

Variația căldurii poate fi exprimată și în funcție de capacitatea calorică la temperatură constantă, C_p . Capacitatea calorică reprezintă cantitatea de căldură dQ absorbită sau cedată de către un sistem (material) dacă este supus unei variații de temperatură dT . Matematic expresia capacității calorice poate fi scrisă:

$$C_p = \int_0^T \frac{dQ}{dT} \quad (2.10)$$

Din relațiile (2.9) și (2.10) putem să exprimăm entropia de vibrație pentru un element pur în funcție de capacitatea calorică:

$$S_{\text{vibrație}} = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (2.11)$$

Trebuie menționat că, această proprietate a materiei, capacitate calorică, este dependentă de dimensiunea sistemului (a materialului).

2.3. Entropia soluțiilor solide

Entropia în cazul soluțiilor solide crește comparativ cu entropia sistemelor în care avem o singură specie atomică. Creșterea entropiei este determinată de dizolvarea altor specii de atomi în rețeaua cristalină a solventului. Speciile de atomi dizolvate micșorează gradul de ordine al rețelei. Creșterea entropiei ca urmare a dizolvării unor altor specii de atomi în rețeaua de bază se numește entropie de configurație, $S_{\text{configurație}}$. Această entropie mai poartă și numele de entropie de amestec. Atomii care se dizolvă în rețea cresc gradul de dezordine al soluției solide și acest grad de dezordine este dat de numărul pozițiilor cristalografice posibile în care atomii pot fi distribuiți în structura cristalină. Avem astfel un număr de distribuții posibile ale speciilor de atomi străini dizolvați în structura cristalină care caracterizează gradul de dezordine al unei soluții solide. Acest număr de distribuții posibile se numește probabilitate termodinamică de stare și este notat de regulă cu W . Probabilitatea termodinamică de stare se mai poate nota cu Ω . Pentru a putea exemplifica numărul de distribuții posibile ale atomilor într-o soluție solidă vom considera o soluție solidă binară care este formată din atomii solventului, atomi de tip A, și atomii străini care s-au dizolvat, atomi de tip B. Soluția solidă este cristalizată în structura cristalină a elementului A. Această structură cristalină are un anumit număr de noduri ale rețelei, număr care este notat cu N . Numărul de noduri este ocupat de către atomii A și B astfel: un număr N_A ($N_A < N$) dintre noduri este ocupat de atomii de tip A și un număr N_B dintre noduri este ocupat de atomii de tip B. N_B reprezintă diferența dintre numărul total de noduri și numărul de noduri ocupate de atomii de tip A ($N_B = N - N_A$). Probabilitatea termodinamică de stare (numărul distribuțiilor posibile), W , este dată de următoarea relație:

$$W = \frac{N!}{N_A!(N_B)!} = \frac{(N_A+N_B)!}{N_A!(N_B)!} \quad (2.12)$$

Este lesne de înțeles că în cazul unui element pur probabilitatea termodinamică de stare este egală cu 1 deoarece atomii de tip A pot ocupa oricare din nodurile rețelei cristalografice și toate nodurile cristalografice sunt ocupate de atomii de tip A. Atunci, $N=N_A=N_B$ și înlocuind în relația 2.12 obținem $W=1$. Entropia de configurație depinde de distribuția atomilor în rețeaua cristalină, iar legătura dintre entropia de configurație și probabilitatea termodinamică de stare este dată de relația:

$$S_{\text{configurație}} = k_B \ln W \quad (2.13)$$

Factorul k_B din relația de mai sus este constanta lui Boltzmann și este egală cu $1,3806504 \cdot 10^{-23}$ J/K. Dacă înlocuim expresia probabilității de stare în funcție de numărul nodurilor ocupate de atomii A și B (relația 2.12) în expresia entropiei de configurație (relația 2.13) obținem următoarea expresie pentru entropia de configurație:

$$S_{\text{configurație}} = k_B \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!(N_B)!} \quad (2.14)$$

Cunoscând formula lui Stirling pentru numere mari:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (2.15)$$

și că

$$\ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A!(N_B)!} = \ln(N_A + N_B)! - \ln(N_A! N_B!) = \ln(N_A + N_B)! - \ln N_A! - \ln N_B! \quad (2.16)$$

și înlocuind în relația (2.14) obținem următoarea expresie pentru entropia de configurație:

$$S_{\text{configurație}} = k_B [(N_A + N_B) \ln(N_A + N_B) - (N_A + N_B) - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B] \quad (2.17)$$

Calculând mai departe obținem pentru entropia de configurație:

$$S_{\text{configurație}} = -k_B (N_A \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \ln \frac{N_B}{N_A + N_B}) \quad (2.18)$$

Definim fracția molară a speciei atomice A ca fiind:

$$X_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (2.19)$$

și respectiv fracția molară pentru specia atomică B din soluția noastră solidă ca fiind:

$$X_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (2.20)$$

Din relațiile 2.18, 2.19 și 2.20 rezultă că:

$$S_{\text{configurație}} = -k_B (N_A \ln X_A + N_B \ln X_B) \quad (2.21)$$

Pentru un mol de material avem:

$$N_A + N_B = N_a \quad (2.22)$$

unde N_a este numărul lui Avogadro care ne dă numărul de atomi dintr-un mol de substanță/material și este egal cu $6,02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Calculele se pot duce mai departe pentru a putea exprima entropia de configurație doar în funcție de fracția molară a celor două specii de atomi din soluția solidă. Astfel, din expresiile 2.19 și 2.22 rezultă că:

$$N_A = X_A N_a \quad (2.23)$$

Similar, din relațiile 2.20 și 2.22 rezultă că:

$$N_B = X_B N_a \quad (2.24)$$

Dacă înlocuim în relația 2.21 expresiile pentru N_A și N_B din 2.23 și respectiv 2.24 obținem:

$$S_{\text{configurație}} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.25)$$

R reprezintă constanta universală a gazului ideal și este egală cu produsul $k_B \cdot N_A$ având valoarea de 8,314510 J/mol/K (1,987 cal/mol/K). Expresia 2.25 se poate reprezenta grafic după cum este arătat în figura 2.5. Se poate observa că avem o valoare maximă a entropiei de configurație pentru o valoare a fracției molare de 0,5. Adică, jumătate dintre atomii soluției solide sunt atomi de tip B și jumătate sunt atomi de tipul A. Valoarea maximă a entropiei de configurație este 1,38 cal/K/mol.

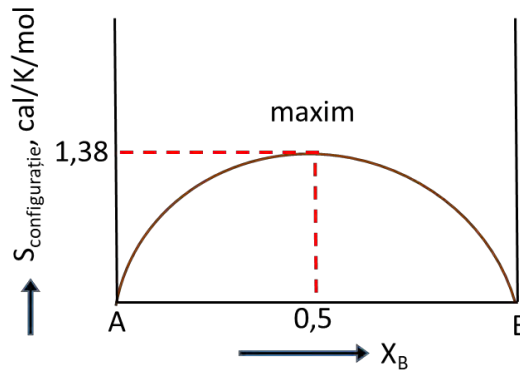


Figura 2.5. Variația entropiei de configurație cu concentrația.

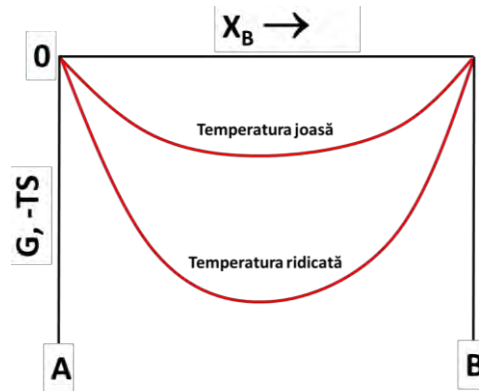


Figura 2.6. Variația energiei libere Gibbs pentru o soluție solidă ideală cu concentrația și cu temperatura.

Valoarea totală a entropiei este dată de suma entropiilor de vibrație și configurație. Rezultă că valoarea entropiei unei soluții solide la o anumită temperatură T este dată de suma relațiilor 2.11 și 2.25:

$$S = S_{\text{vibrație}} + S_{\text{configurație}} = \int_0^T C_p \frac{dT}{T} - R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.26)$$

Cunoscând entropia de configurație vom putea cunoaște și energia liberă Gibbs a amestecului de atomi pentru o soluție solidă ideală. În cazul soluțiilor solide ideale energia liberă Gibbs este dată de:

$$dG = -TdS \quad (2.27)$$

Astfel, energia liberă Gibbs poate fi exprimată în funcție de entropie ca fiind:

$$G = -TS \quad (2.28)$$

Dacă înlocuim expresia entropiei de configurație în relația 2.28 obținem:

$$G = -RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (2.29)$$

După cum se poate observa această energie liberă este dependentă de temperatură. Curba de variație a energiei libere Gibbs în funcție de entropia de configurație va depinde de temperatură. În figura 2.6 este prezentată variație energiei libere Gibbs în funcție de concentrație pentru două temperaturi considerate, temperatura joasă și temperatură ridicată.

2.4. Energia internă a soluțiilor solide

Așa cum am menționat, pentru sistemele solide și în special pentru sistemele metalice este foarte important să studiem energia liberă Helmholtz. Pentru a cunoaște această energie, și mai ales variația acesteia, pe lângă entropia sistemului mai trebuie să cunoaștem și energia internă, dar mai ales variația acesteia. Energia internă este energia dintr-un sistem care nu include energiile de mișcare și energiile potențiale. Energia internă poate fi modificată prin transfer de material, căldură sau prin efectuarea de lucru mecanic. Se poate defini energia internă ca fiind suma dintre energia internă a unui material la temperatura de 0K și energia transferată sistemului care este transformată în energie de vibrație termică. Matematic putem să scriem expresia energiei interne a unui material la o anumită temperatură T ca fiind:

$$U = U_0 + \int_0^T C_v dT \quad (2.30)$$

În expresia matematică de mai sus U_0 reprezintă energia internă a materialului la $T=0K$, iar C_v reprezintă capacitatea calorică la volum constant. Se poate observa că avem o creștere a energiei interne a unui material odată cu creșterea temperaturii acestuia. Pentru mare parte din materiale și în special pentru materialele metalice capacitatea calorică la volum constant este egală cu capacitatea calorică la presiune constantă, avem deci $C_v=C_p$. Astfel, expresia 2.30 devine:

$$U = U_0 + \int_0^T C_p dT \quad (2.31)$$

În timp ce termenul doi din relația 2.31 depinde de temperatură, primul termen este dependent de aranjamentul atomilor în interiorul materialului, de vecinătățile dintre atomi etc. Pentru o structură formată din atomi din aceeași specie energia internă este dată doar de interacțiunile care există între atomi. În cazul soluțiilor solide reale această energie este dată de interacțiunile dintre atomi, energia de deformare rezultată din diferențele dintre diametrele atomilor (atomii distorsionează rețeaua cristalină), factorul electrochimic etc. Pentru a vedea cum depinde energia internă de aranjamentul atomilor considerăm că soluția solidă este formată din doar două specii de atomi și

acești atomi au diametrele atomice foarte apropiate, astfel încât atomul dizolvat nu distorsionează rețeaua cristalină și energia de deformare este foarte mică putând fi aproximată cu 0. Acest model presupune că energia internă este legată doar de interacțiunile dintre atomi, de energia legăturilor dintre atomii adiacenți și este un model statistic.

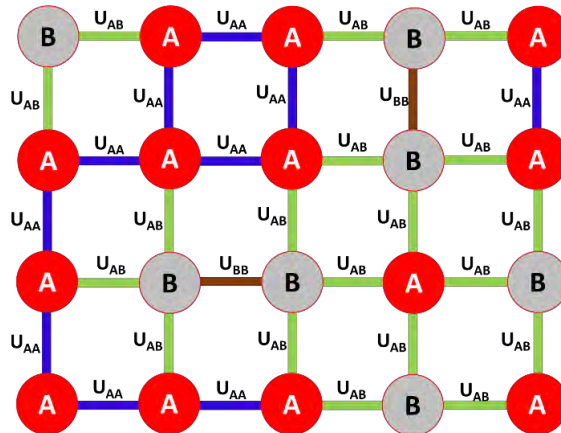


Figura 2.7. Exemplu de aranjament al atomilor într-o soluție solidă în care un metal B este dizolvat în rețeaua metalului A cu evidențierea tipurilor de legături, a perechilor de atomi care pot să existe între cele două tipuri de atomi: legături A-A, legături B-B și legături A-B.

În figura 2.7 este reprezentat schematic un aranjament de atomi dintr-o soluție solidă cu două specii de atomi (A și B), soluția solidă fiind în acest caz una neordonată, cu evidențierea tipurilor de legături (perechile de atomi) care pot să existe. Se poate observa că avem trei tipuri de interacțiuni ca urmare a vecinătăților posibile pentru fiecare tip de atom din materialul considerat:

- i) interacțiuni între atomii de tipul A cu atomii de tipul A – legături A-A;
- ii) interacțiuni între atomii de tipul B cu atomii de tipul B – legături B-B;
- iii) interacțiuni între atomii de tipul A cu atomii de tipul B – legături A-B.

Fiecărei perechi de atomi, fiecărei legături formate, îi corespunde o anumită energie de interacțiune. Pentru perechile A-A avem energia de interacțiune U_{AA} , pentru perechile B-B avem energia de interacțiune U_{BB} , iar pentru perechile A-B avem energia de interacțiune U_{AB} . În cazul nostru, pentru o soluție solidă binară, un aliaj binar în care avem un număr N de atomi, o să avem fracția molară, X_A , a speciei atomice A și fracția molară, X_B , a speciei atomice B, unde $X_B=1-X_A$. Într-un astfel de aliaj avem un număr de N_{AA} legături de tipul A-A, N_{BB} legături de tipul B-B și N_{AB} legături de tipul A-B. Putem să descriem matematic energia internă dată într-un cristal de către interacțiunea dintre atomi astfel:

$$U_0 = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB} \quad (2.32)$$

Numărul legăturilor A-A, N_{AA} , este dat de:

$$N_{AA} = \frac{1}{2}NX_A^2Z \quad (2.33)$$

deoarece într-un cristal avem NX_A atomi de tipul A care fiecare au ZX_A atomi de tipul A vecini. În expresia numărului de legături A-A numărul fracționar $\frac{1}{2}$ apare pentru a nu număra de 2 ori aceeași legătură, odată când se numără legătura A-A pentru primul atom din legătură și a doua oară pentru celălalt atom implicat în legătură. În relația de mai sus Z reprezintă numărul de coordinație și ne dă numărul de vecini ai unui atom într-un material cristalin. Spre exemplu, în cristallul nostru un atom de tip A este înconjurat de ZX_A atomi de tipul A și ZX_B atomi de tipul B ($X_A+X_B=1$). Adică, într-o soluție solidă dezordonată se consideră că un atom va fi înconjurat de atomi de un anumit tip în proporția în care acest tip de atomi este prezent în material. Similar putem să definim și numărul legăturilor B-B:

$$N_{BB} = \frac{1}{2}NX_B^2Z \quad (2.34)$$

Pentru a determina numărul legăturilor A-B trebuie să ținem cont de faptul că avem un număr de NX_A atomi din specia A care sunt înconjurați de ZX_B atomi din specia B și că avem NX_B atomi din specia B care sunt înconjurați de ZX_A atomi din specia A. Numărul de legături A-B este:

$$N_{AB} = NX_A X_B Z \quad (2.35)$$

Înlocuind expresiile numărului perechilor A-A, B-B și A-B obținem:

$$U_0 = \frac{1}{2}NX_A^2ZU_{AA} + \frac{1}{2}NX_B^2ZU_{BB} + NX_A X_B ZU_{AB} \quad (2.36)$$

Aducând expresia la același numitor și dând factor comun pe $NZ/2$ obținem:

$$U_0 = \frac{1}{2}NZ(X_A^2U_{AA} + X_B^2U_{BB} + 2X_A X_B U_{AB}) \quad (2.37)$$

Cunoaștem, de asemenea, că, $X_B=1-X_A$ și înlocuind în expresia energiei libere de mai sus se obține:

$$U_0 = \frac{1}{2}NZ(X_A^2U_{AA} + (1 - X_A)^2U_{BB} + 2X_A(1 - X_A)U_{AB}) \quad (2.38)$$

Observăm că în relația (2.38) factorul din fața energiei legăturii A-B conține produsul fracțiilor molare a celor două specii de atomi, adică $X_A(1-X_A)=X_A X_B$. Similar putem să exprimăm și factorii ce reprezintă fracțiile molare la pătrat din fața termenilor energiilor legăturilor U_{AA} și U_{BB} . Astfel avem:

$$X_A^2 = X_A(1 - X_B) \quad (2.39)$$

și

$$(1 - X_A)^2 = X_B(1 - X_A) \quad (2.40)$$

Relația (2.38) devine:

$$U_0 = \frac{1}{2}NZ(X_A(1 - X_B)U_{AA} + X_B(1 - X_A)U_{BB} + 2X_A(1 - X_A)U_{AB}) \quad (2.41)$$

Dacă efectuăm în continuare calculele rezultă:

$$U_0 = \frac{1}{2}NZ(X_A U_{AA} - X_A X_B U_{AA} + X_B U_{BB} - X_A X_B U_{BB} + 2X_A X_B U_{AB}) \quad (2.42)$$

și

$$U_0 = \frac{1}{2}NZX_A U_{AA} + \frac{1}{2}NZX_B U_{BB} + \frac{1}{2}NZX_A X_B (2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}) \quad (2.43)$$

Avem trei termeni, dintre care primii doi reprezintă energiile interne ale componentelor, respectiv al fazelor rezultate dacă nu avem un amestec al atomilor de tip A cu atomii de tip B. Energia de amestec sau cum mai este ea numită, căldura de formare a aliajului (a soluției solide) este dată de cel de al treilea termen din expresia energiei interne. Termenul $2U_{AB}-U_{AA}-U_{BB}$ ne indică cum este energia $2U_{AB}$ necesară formării soluției solide (la 0K) comparativ cu suma energiilor formării unui amestec de cristale A și B. Distingem trei situații, în funcție de valoarea $2U_{AB}$ comparativ cu $U_{AA}+U_{BB}$:

- 1) dacă $2U_{AB} = U_{AA} + U_{BB}$ avem soluție solidă ideală, atomii nu au preferință în ceea ce privește specia atomică care îi este vecină și avem o distribuție întâmplătoare a speciilor atomice;
- 2) dacă $2U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$ atomii au tendința să fie înconjurați de către atomi de tip diferit; se formează aliajul, avem soluție solidă care poate fi ordonată sau compuși și aceștia sunt mai stabili comparativ cu amestecul de cristale A și B;
- 3) dacă $2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$ atomii au tendința să fie înconjurați de către atomi de același tip și nu se formează aliajul, nu avem soluție solidă sau compuși și amestecul de cristale este mai stabil.

2.5. Energia liberă a soluțiilor solide

Așa cum arătat anterior energia liberă a soluțiilor solide care se află la o anumită temperatură T este dată de expresia $F=U-TS$. Dacă înlocuim expresiile energiei interne și a entropiei determinate în paragrafele anterioare obținem:

$$F = U_0 + \int_0^T C_p dT + TS_{configurație} + \int_0^T C_p \frac{dT}{T} \quad (2.44)$$

Observăm în expresia energiei libere Helmholtz că avem doar doi termeni care depind de concentrație, U_0 și $S_{configurație}$. Expresiile acestor termeni au fost anterior deduse. Variația energiei libere pentru un sistem de aliaje are variații diferite, variația depinzând de natura sistemului respectiv de aliaje. Dacă aliajul este format dintr-o singură fază, o soluție solidă pe întreaga gamă de compoziții, energia liberă variază după o curbă convexă la axa absciselor așa cum se poate remarca în figura 2.8. În cazul în care aliajul este format din amestec de faze variația energiei libere F este liniară așa cum este reprezentat în figura 2.9.

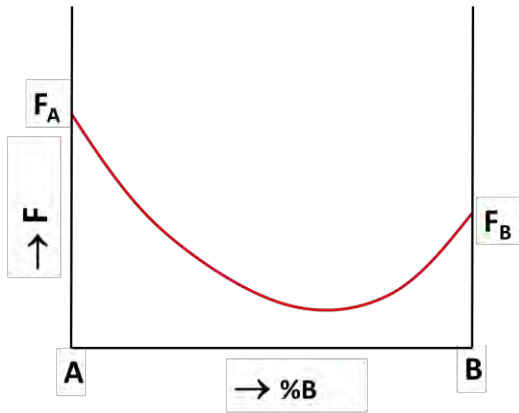


Figura 2.8. Variația energiei libere F în cazul unui aliaj format dintr-o singură fază – soluție solidă.

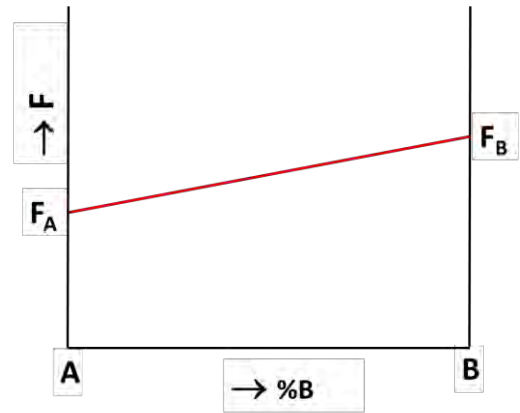
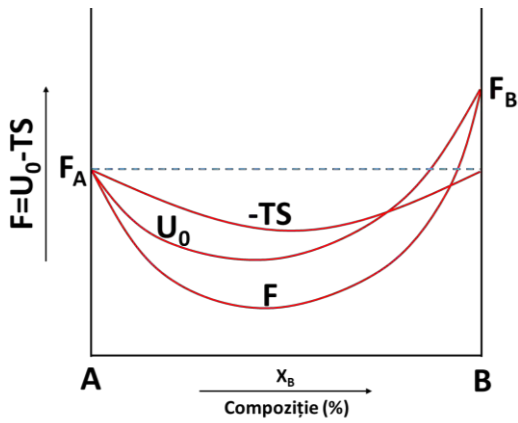
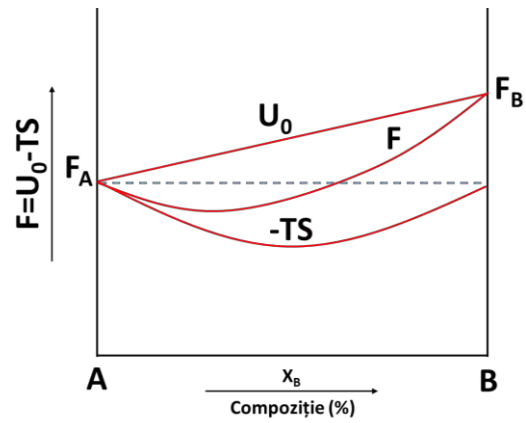


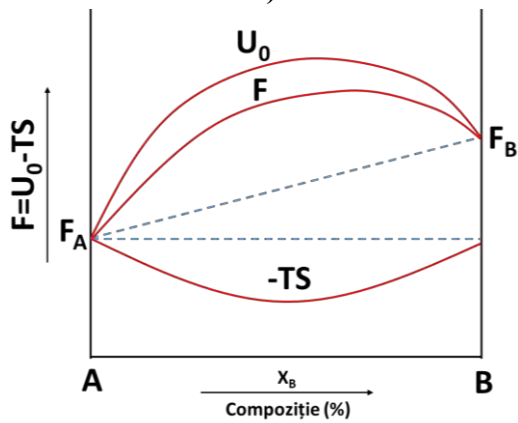
Figura 2.9. Variația energiei libere F în cazul unui aliaj format din amestec de faze.



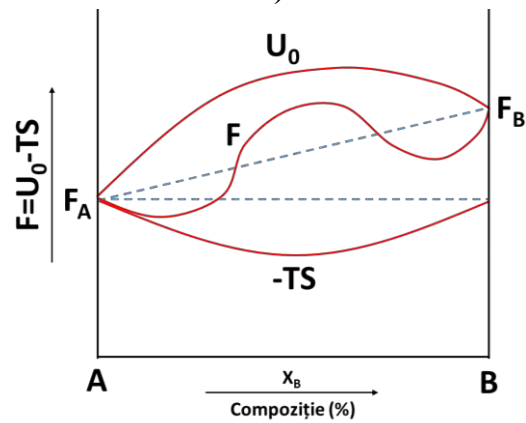
a)



b)



c)



d)

Figura 2.10. Moduri de evoluție posibile pentru energia liberă, F , în funcție de concentrație pentru un sistem de aliaje binar.

În sistemul nostru de aliaje considerat, A-B, în funcție de valoarea expresiei energiei libere putem să avem solubilitate totală, parțială sau insolubilitate între atomii din speciile A și B. Posibilitățile de evoluție ale energiei libere, F , în funcție de concentrație pentru un sistem de aliaje binar sunt reprezentate în figura 2.10. Cazul a) este caracteristic pentru soluții solide ideale. Cel de al doilea, b), este caracteristic pentru soluțiile solide reale. Cazul c) este cazul în care avem insolubilitate totală între cele două specii de atomi. Acest lucru se poate întâmpla pentru orice temperatură sau poate să aibă loc doar pentru un anumită gamă de temperaturi, adică odată cu creșterea temperaturii să avem solubilitate parțială a speciei de atomi A în structura atomică a speciei B, și respectiv o solubilitate parțială a speciei atomice B în structura cristalină a speciei atomice A. În cazul în care avem o variație a solubilității cu temperatura variația energiei libere cu concentrația este asemănătoare cu cazul d) prezentat în figură. Cazul d) coincide și cu existența unor solubilități nule la temperaturi scăzute și solubilitate parțială odată cu creșterea temperaturii.

2.6. Energia liberă în cazul solubilității parțiale în stare solidă

Într-un sistem binar de aliaje în care cei doi componenți (elemente chimice) prezintă solubilitate totală în stare lichidă și care prezintă doar solubilitate parțială în stare solidă variația energiei libere diferă comparativ cu sistemele în care avem amestec de faze sau solubilitate totală. Un exemplu de variație a energiei libere cu concentrația în cazul unui sistem binar de aliaje format din componenți care sunt complet solubili în stare lichidă și parțial solubili în stare solidă este arătat în figura 2.11.

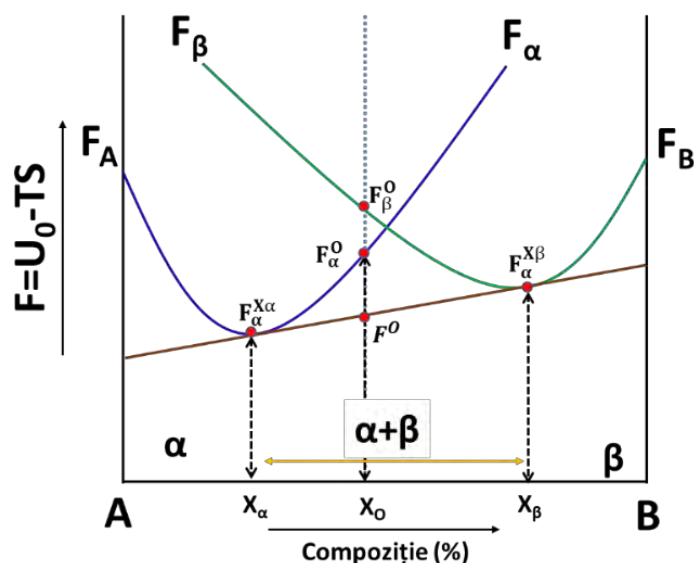


Figura 2.11. Variația energiei libere cu concentrația în cazul unui sistem binar de aliaje format din componenți care sunt complet solubili în stare lichidă și parțial solubili în stare solidă.

X_α și X_β sunt limitele de solubilitate ale elementului B în structura solventului A și respectiv limita de solubilitate a elementului A în structura solventul B. Între limitele de concentrație A și X_α energia liberă a faze α (F_α) este energia minimă și deci, faza α este stabilă. Similar între limitele de solubilitate X_β și B energia liberă a fazei β este cea mai mică și deci, faza β este stabilă. În punctul de concentrație X_0 energia minimă, conform graficului, este F_α^0 . Energia sistemului descrește mai mult dacă avem o separare în două soluții solide de concentrații X_α și X_β . Astfel, în intervalul de concentrație X_α și X_β energia liberă a sistemului este minimă dacă avem un amestec de două soluții solide α și β .

2.7. Energia liberă a fazelor intermediare

În figura 2.12 este prezentată variația energiei libere cu concentrația în cazul unui sistem binar de aliaje format din componenți care formează faze intermediare. În acest caz avem exemplificarea în cazul formării a două faze intermediare: soluție solidă – β și compus chimic - γ .

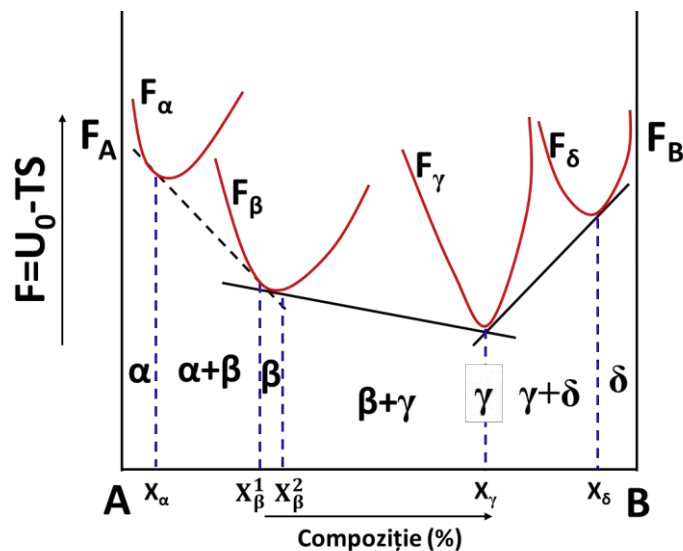


Figura 2.12. Variația energiei libere cu concentrația în cazul unui sistem binar de aliaje format din componenți care formează faze intermediare (soluție solidă – β și compus chimic - γ).

Energia liberă a celor două faze intermediare este F_β și, respectiv, F_γ . Se observă că în cazul soluției solide β curba variației energiei libere este lată, similară cu cea a soluțiilor solide α și β și are formă de U. Dacă se formează un compus chimic curba în U este mai îngustă după cum se poate vedea din curba de variație a energiei libere a faze γ . Calculul energiei libere minime este exact precum în cazul solubilității parțiale în stare solidă explicat anterior. Astfel, pentru intervalul de concentrație A- X_α energia minimă este energia fazei alfa și în această regiune faza alfa este stabilă. În intervalul de concentrație X_α - X_β din punct de vedere energetic (minimizarea energiei) este mai eficient să avem amestec de faze, amestec de soluții solide α și β . Soluția solidă intermediară β

este singura fază stabilă în intervalul de concentrație X_{β}^1 și X_{β}^2 . Compusul chimic γ este singura fază doar pentru concentrația care ne dă stoichiometria acestuia, respectiv X_{γ} . Amestec de faze, β și γ există în intervalul de concentrație X_{β}^2 și X_{γ} . De asemenea, există amestec de faze, γ și δ , în intervalul de concentrație X_{γ} și X_{δ} . Între concentrațiile X_{δ} și B avem soluție solidă δ .

2.8. Variația solubilității cu temperatura în stare solidă

Există sisteme bicomponent în care avem creșterea sau scăderea solubilității odată cu creșterea temperaturii sau și una și alta. Spre exemplu, o creștere până la o anumită temperatură și apoi o scădere. Scăderea solubilității odată cu creșterea temperaturii este numită solubilitate retrogradă. Cele două situații, creșterea și scăderea solubilității soluțiilor solide odată cu creșterea temperaturii sunt reprezentate grafic în figura 2.13 și, respectiv, 2.14. În cazul creșterii temperaturii cel de al doilea termen din expresia energiei libere Helmholtz ($F=U_0-TS$) devine important și energia liberă scade.

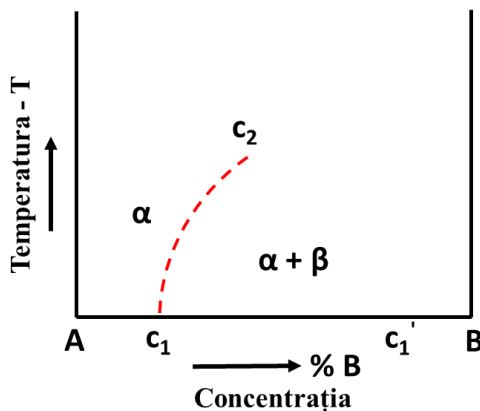


Figura 2.13. Solubilitate variabilă – creșterea solubilității odată cu creșterea temperaturii.

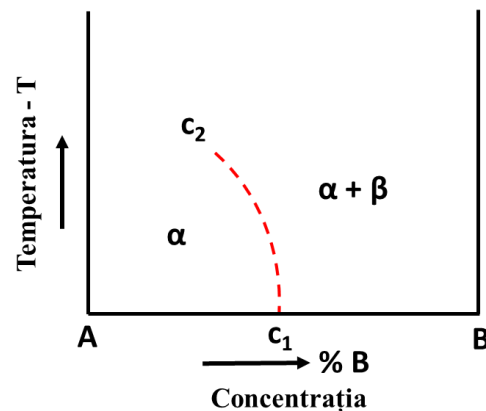


Figura 2.14. Solubilitate variabilă – scăderea solubilității odată cu creșterea temperaturii. Solubilitate retrogradă.

Pentru a avea o mai mare solubilitate energia liberă a soluției solide trebuie să scadă mai repede comparativ cu energia liberă a amestecului de faze odată cu creșterea temperaturii. În figura 2.15 este reprezentată grafic variația energiei libere în cazul micșorării solubilității (solubilitate retrogradă) la creșterea temperaturii. Scăderea temperaturii de la T_1 la T_2 duce la modificarea energiei libere a fazei alfa de la F_{α}^{T1} la F_{α}^{T2} ceea ce rezidă în scăderea solubilității componentului B în A de la X_{α}^{T1} la X_{α}^{T2} . În acest exemplu avem scăderea solubilității elementului B în A și creșterea solubilității elementului A în B de la X_{β}^{T1} la X_{β}^{T2} prin scăderea energiei libere de la F_{β}^{T1} la F_{β}^{T2} .

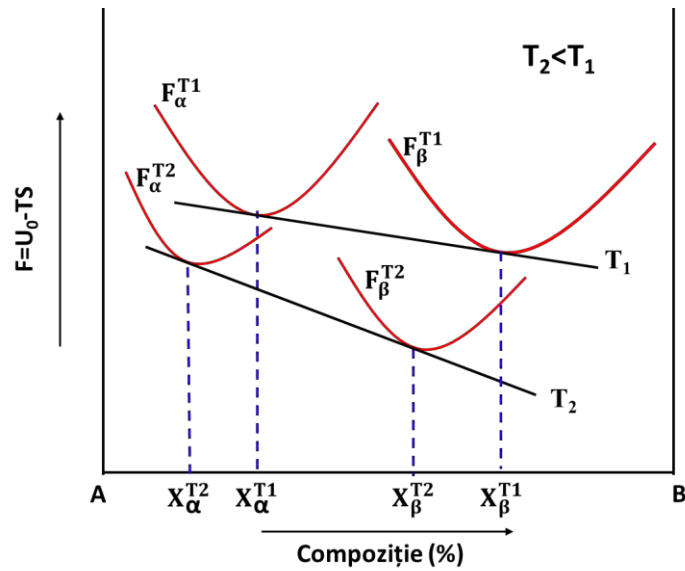


Figura 2.15. Variația energiei libere în cazul micșorării solubilității (solubilitate retrogradă) la creșterea temperaturii.

În figura 2.16 este reprezentată transpunerea condițiilor energetice explicate anterior într-o diagramă de fază.

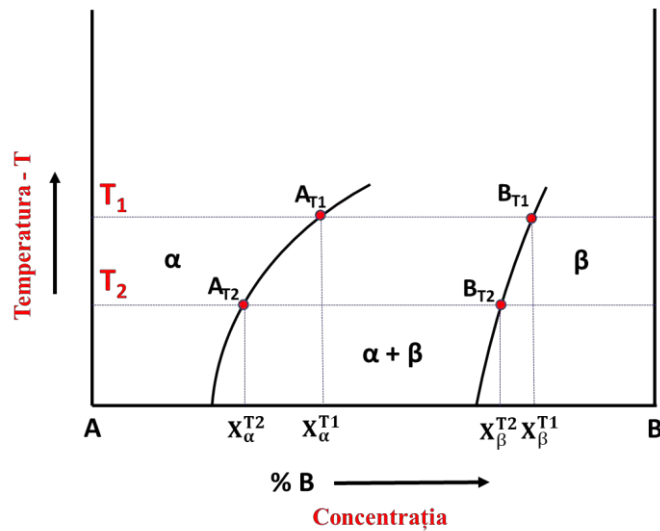


Figura 2.16. Reprezentarea schematică a unei zone dintr-o diagramă binară în care solubilitatea soluției solide alfa scade și solubilitatea soluției beta crește cu creșterea temperaturii.

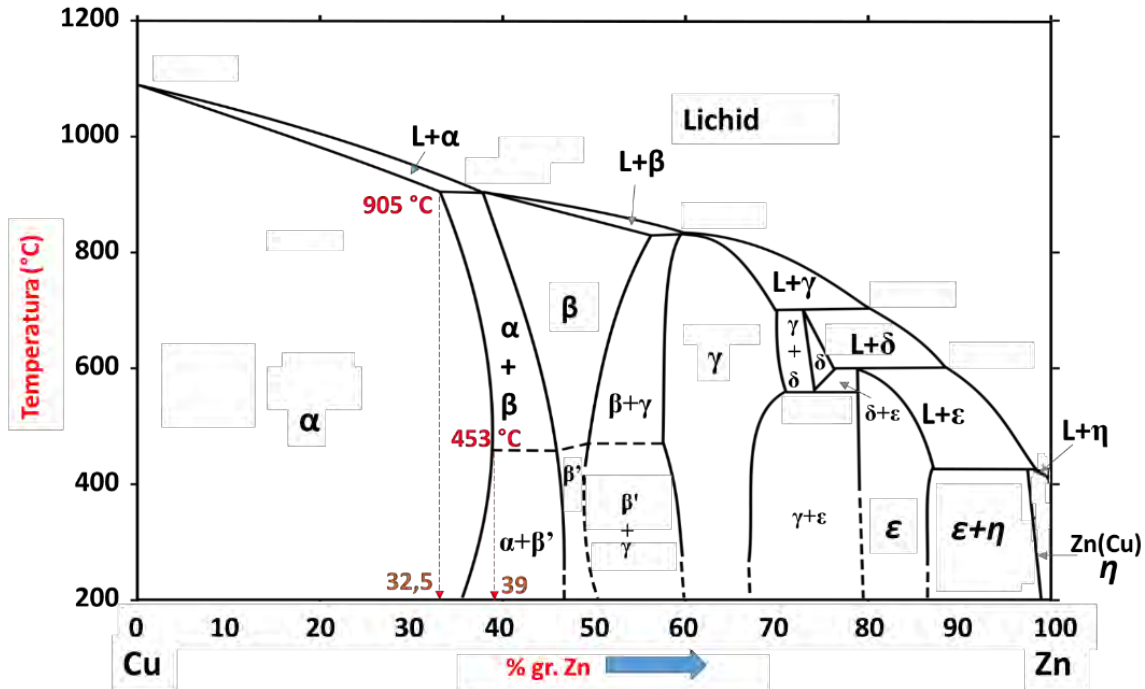


Figura 2.17. Diagrama Cu-Zn cu evidențierea unei zone unde avem solubilitate retrogradă - modificată după [5].

Sistemul Cu-Zn este unul reprezentativ în ceea ce privește variația solubilității cu variația temperaturii. Figura 2.17 prezintă diagrama Cu-Zn cu evidențierea unei zone unde avem solubilitate retrogradă și creșterea solubilității. În figură se observă creșterea solubilității elementului Zn în elementul Cu (soluție solidă alfa) de la 32,5 % gr. la temperatura de 905 $^{\circ}\text{C}$ la 39 % gr. la temperatura de 453 $^{\circ}\text{C}$. De asemenea, în acest sistem se pot observa multe alte variații ale solubilității atât pentru soluțiile solide terminale α (CFC) și η (hexagonal), cât și pentru soluțiile solide intermediare pe bază de compuși β (soluție solidă dezordonată pe bază de compus CuZn - structură CVC), β' (soluție solidă ordonată pe bază de compus CuZn - structură CVC), γ (soluție solidă dezordonată pe bază de compus Cu_5Zn_8 - structură cubică complexă), γ (soluție solidă dezordonată pe bază de compus Cu_5Zn_8 - structură cubică complexă), δ (CVC) și ϵ (soluție solidă pe bază de compus CuZn_4).

2.9. Legea fazelor. Transformări invariante

2.9.1. Legea fazelor

Un material, un sistem fizico-chimic, poate să fie în echilibru sau în afara echilibrului așa cum am arătat în paragrafele anterioare. Pentru ca un sistem să fie în echilibru trebuie să fie îndeplinite niște condiții. Condițiile de echilibru sunt legate de numărul componentelor (elementelor chimice implicate), numărul fazelor și numărul gradelor de libertate (se mai numește

și varianță). Legătura dintre acestea este dată de legea fazelor. Gradele de libertate sunt factorii interni și externi care pot fi modificați fără însă a modifica numărul fazelor din sistem (material). Acești factori sunt:

- temperatura - T;
- presiunea – P;
- concentrația - C.

Legea fazelor ne dă numărul fazelor care se pot forma într-un sistem în funcție de numărul componentelor și numărul gradelor de libertate (temperatură, presiune și concentrație). Legea fazelor se exprimă matematic astfel:

$$F = C + 2 - V \quad (2.45)$$

unde F – este numărul fazelor, C – este numărul componentelor (numărul elementelor chimice din sistem – fără impurități) și V – este numărul gradelor de libertate. Dacă se lucrează la presiune constantă, cum ar fi în cazul majorității proceselor metalurgice legea fazelor se poate scrie astfel:

$$F = C + 1 - V \quad (2.46)$$

Dacă numărul gradelor de libertate este egal cu 0, varianța este nulă (V=0), adică nu putem să modificăm nici un factor fizic fără schimbarea numărului de faze, avem de a face cu un sistem invariant. Transformările care au loc cu varianță nulă se numesc transformări invariante.

2.9.2. Transformarea invariantă

2.9.2.1. Transformarea invariantă pentru sistem monocomponent

Pentru a exemplifica, vom lua în prima situație un sistem monocomponent (un singur element chimic) unde gradele de libertate sunt temperatura și presiunea. Un exemplu schematic al unui diagramă de fază a unui astfel de sistem monocomponent (element pur, metal) este arătat în figura 2.18. Pe diagramă sunt reliefate transformările care au loc odată cu creșterea temperaturii și presiunii și cele trei tipuri principale de transformări (reversibile):

1) topire \rightleftharpoons solidificare

- topire: solid \rightarrow lichid;
- solidificare: lichid \rightarrow solid

2) sublimare \rightleftharpoons desublimare

- sublimare: solid \rightarrow vapori
- desublimare: vapori \rightarrow solid-

3) evaporare \rightleftharpoons condensare

- evaporare: lichid → vapori
- condensare: vapori → lichid

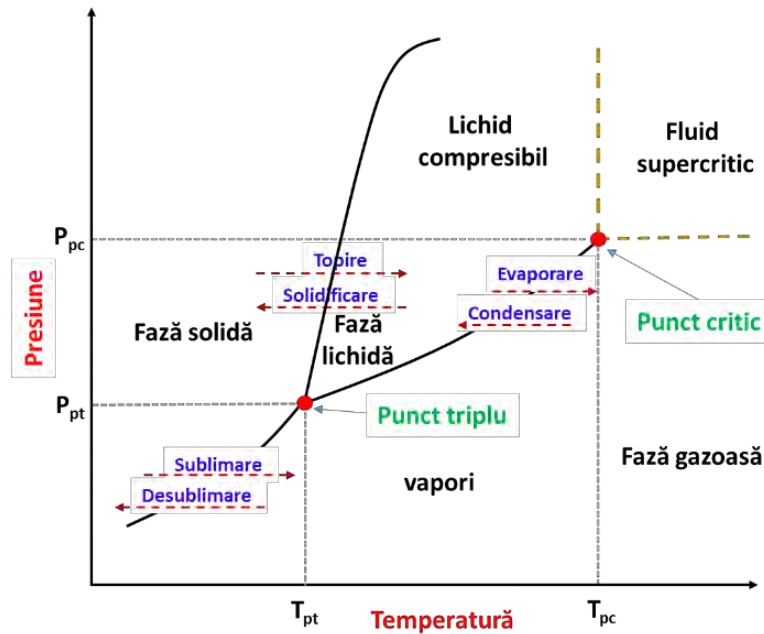


Figura 2.18. Diagramă de fază tipică pentru un element pur (metal pur).

Pentru a vedea câți factori interni și externi, câte grade de libertate avem pentru un anumit punct din diagramă, vom considera trei puncte pe diagrama de fază monocomponent (figura 2.19): A, B și punctul triplu. În cazul sistemelor monocomponent avem maxim 2 grade de libertate deoarece în acest caz concentrația este tot timpul aceeași. În punctul A avem temperatura T_A și presiunea P_A . Punctul A este situat în zona în care sistemul nostru se află în stare solidă. Putem să schimbăm arbitrar temperatura și presiunea la T_A' și P_A' și sistemul nostru va rămâne în stare solidă. Avem în acest caz 2 grade de libertate și o sigură fază. Similar putem să găsim puncte, în stare lichidă sau gazoasă, în care să modificăm temperatura și presiunea, iar starea sistemului să rămână aceeași. Punctul B, caracterizat prin temperatura T_B și presiunea P_B , este situat pe limita care separă faza solidă de cea gazoasă. În acest punct sistemul nostru se prezintă în două faze, solidă și gazoasă, fiind un amestec de faze. Dacă creștem presiunea de la P_B la P_B' trebuie să modificăm și temperatura de la T_B la T_B' pentru a nu avea modificări de fază (punctul B'). În acest caz avem un singur grad de libertate și două faze. În punctul triplu caracterizat de temperatura T_{pt} și presiune P_{pt} nu avem nici un grad de libertate, deoarece orice modificare a temperaturii și a presiunii ar duce la schimbări ale fazelor sistemului nostru monocomponent. În punctul triplu coexistă toate cele stări de agregare (solidă, lichidă și gazoasă) în echilibru, materialul este trifazic. Punctul triplu este un punct invariant. În cazul sistemelor monocomponent care prezintă mai mult de o fază solidă,

prezintă transformare polimorfă, putem să avem mai multe puncte în care să avem 3 faze nu doar în punctul triplu solid-lichid-gaz.

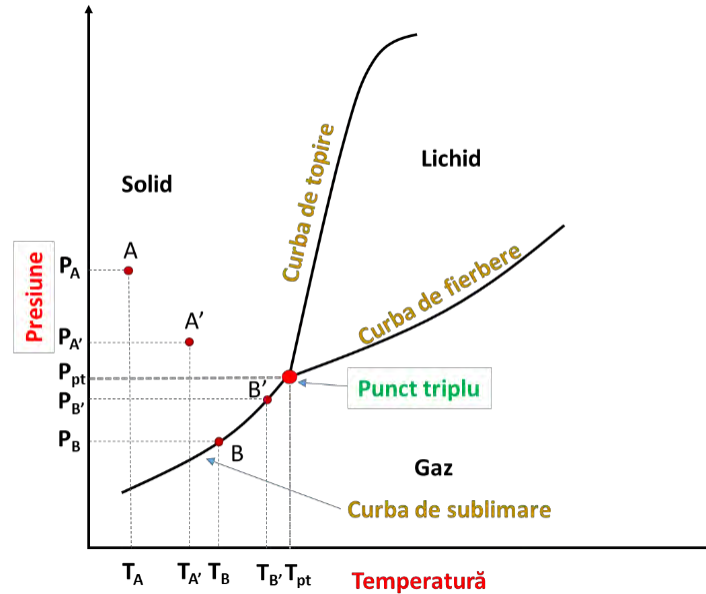


Figura 2.19. Diagramă de fază tipică, simplificată, pentru un element pur cu evidențierea presiunii și temperaturii pentru puncte care prezintă 2, 1 sau 0 grade de libertate.

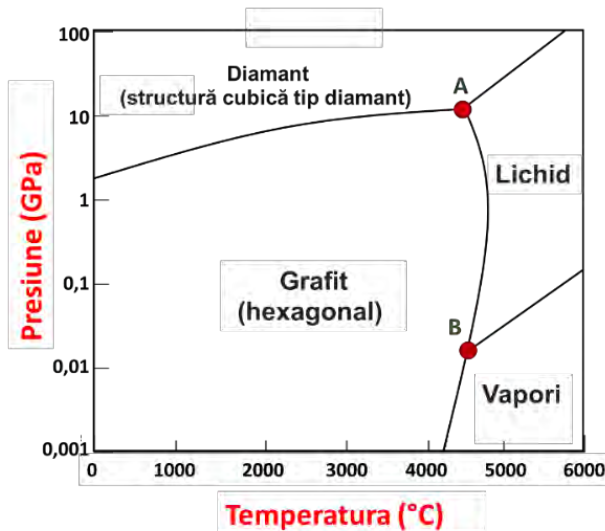


Figura 2.20. Diagrama de fază a carbonului.

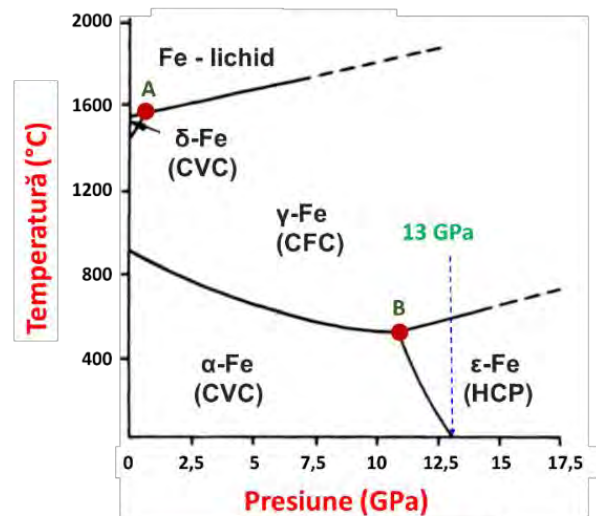


Figura 2.21. Diagrama de fază a fierului.

Figurile 2.20 și 2.21 prezintă diagramele de echilibru pentru sistemele monocomponent carbon și fier. În cazul diagramei carbonului se remarcă punctul triplu solid-lichid-gaz marcat în figură cu

B în care faza solidă este cu structură hexagonală – grafitul și un al doilea punct în care avem trei faze marcat cu A în figură. În acest punct avem, de asemenea, trei faze, două solide și una lichidă. Fazele solide sunt faza diamant și faza grafit cu structură cubică tip diamant și, respectiv, structură hexagonală. În diagrama fierului se remarcă două puncte (notate tot cu A și B) în care avem trei faze. În aceste puncte nu avem nicio fază solidă. În punctul A avem două faze solide, γ și δ (CFC și CVC), și o fază lichidă. În punctul B coexistă 3 faze solide: α (CVC), γ (CFC) și ϵ (HCP). Punctele A și B pentru cele două exemple sunt puncte invariante, oricare din parametri este modificat (gradele de libertate) avem o transformare de fază.

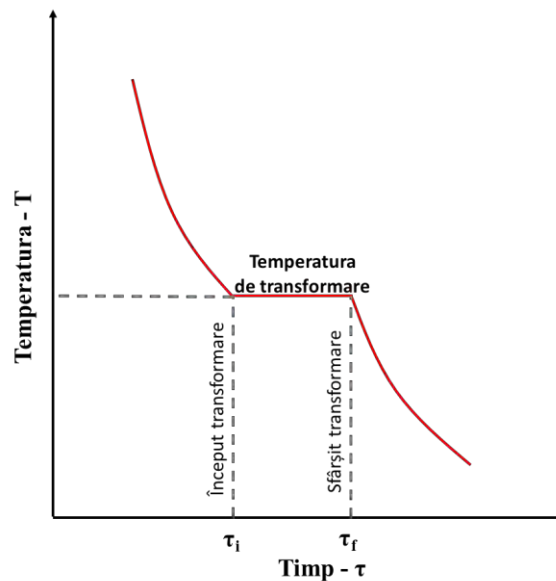


Figura 2.22. Curba de răcire caracteristică pentru un sistem monocomponent.

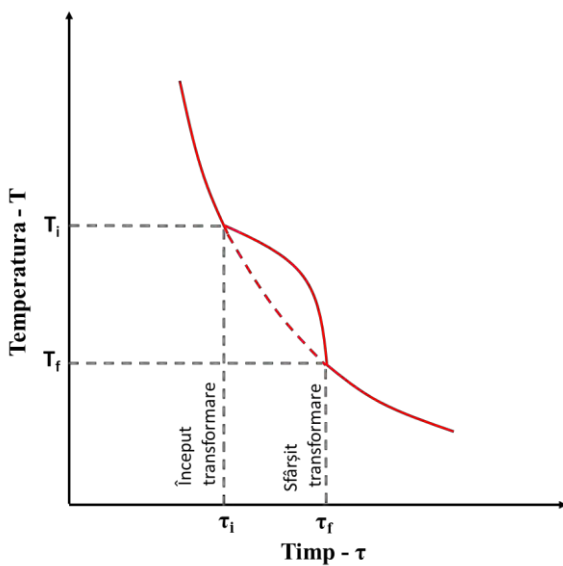
În cazul sistemelor monocomponent dacă presiunea este constantă putem să avem maxim două faze la temperatură constantă. Astfel, în cazul elementelor pure (metale pure) și a compușilor chimici la răcire și la încălzire procesele de solidificare, transformare polimorfă sau topire au loc la temperatură constantă. Un exemplu de curbă de răcire pentru un sistem cu un singur component este arătată în figura 2.22.

2.9.2.2. Transformarea invariantă pentru sisteme bicomponent

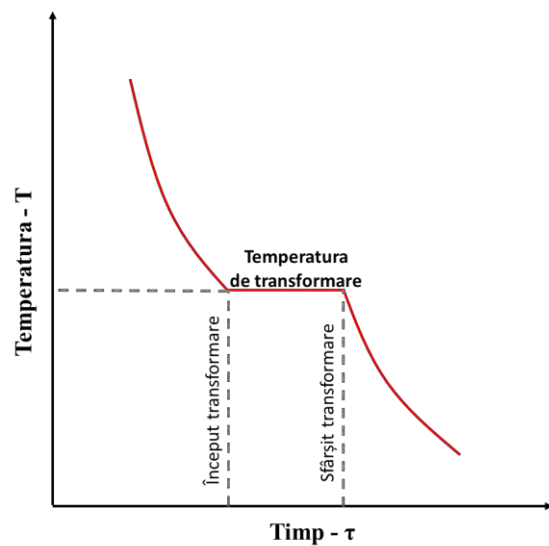
În cazul sistemelor bicomponent putem să avem 1, 2, 3 sau 4 faze în sistem. Astfel, dacă avem 3 grade de libertate, T , P și C , sistemul are o singură fază. Dacă avem două grade de libertate sistemul prezintă 2 faze. În cazul în care avem un grad de libertate sau nici un grad de libertate sistemul prezintă 3 și, respectiv, 4 faze. Tabelul 2.1 centralizează numărul fazelor în funcție de numărul gradelor de libertate pentru sistemele monocomponent și bicomponent.

Tabelul 2.1. Numărul relativ al fazelor și gradele de libertate pentru sistemele mono- și bicomponent.

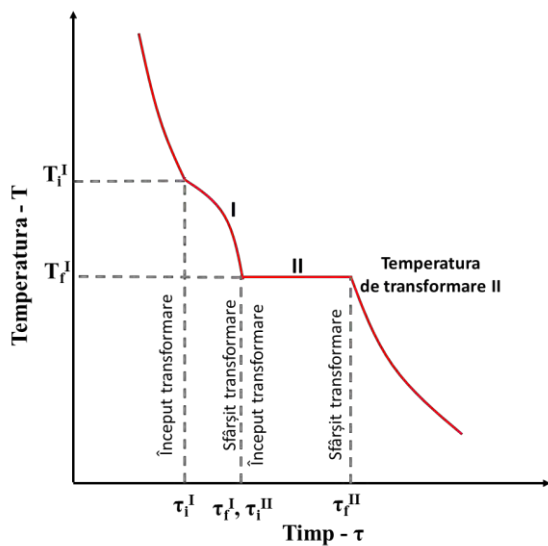
Numărul componentelor	Numărul fazelor	Gradele de libertate
1	1	2 - T și P
	2	1 - T sau P
	3	0
2	1	3 - T, P și C
	2	2 - T și P
	3	1 - T sau P
	4	0



a)



b)



c)

Figura 2.23. Curbe de răcire tipice la echilibru pentru aliaje binare:

a) pentru componenți care sunt solubili în stare solidă și solubili și în stare lichidă;

b) componenți solubili în stare lichidă și insolubili în fază solidă – compoziție eutectică, eutectoidă, peritectică, monotectică etc;

c) componenți solubili în stare lichidă și insolubili în fază solidă – compoziție hipo-, hiper eutectică.

În cazul sistemelor bicomponent în care avem componenți solubili în stare lichidă și stare solidă curba de răcire este similară cu cea prezentată în figura 2.23a. Transformarea lichid – solid debutează la temperatura T_i la timpul τ_i și se termină după timpul τ_f și la o temperatură $T_f > T_i$. Pentru sistemele binare starea invariantă ($V=0$) este atunci când avem trei faze în echilibru, $F=3$. Adică, avem trei faze pentru o anumită temperatură și concentrație (presiunea se consideră constantă). Pentru transformările invariante pe curbele de răcire se obțin paliere (figura 2.23b). Astfel de curbă de răcire este caracteristică, spre exemplu, pentru componenți solubili în stare lichidă și insolubili în fază solidă – compoziție eutectică sau pentru descompunerea unei soluții solide în alte două soluții solide – transformarea eutectoidă, transformări peritectice și monotectice. Din momentul în care începe transformarea, la timpul τ_i , temperatura sistemului este constantă (temperatura de transformare) până la finalul transformării la timpul τ_f . Un alt exemplu de curbă de răcire este cel din figura 2.23c unde este arătat cazul în care avem componenți solubili în stare lichidă și insolubili în fază solidă - compoziție hipo-, hipereutectică. Înaintea transformării eutectice avem solidificarea treptată a unuia dintre soluțiile solide care formează eutecticul (transformarea I).

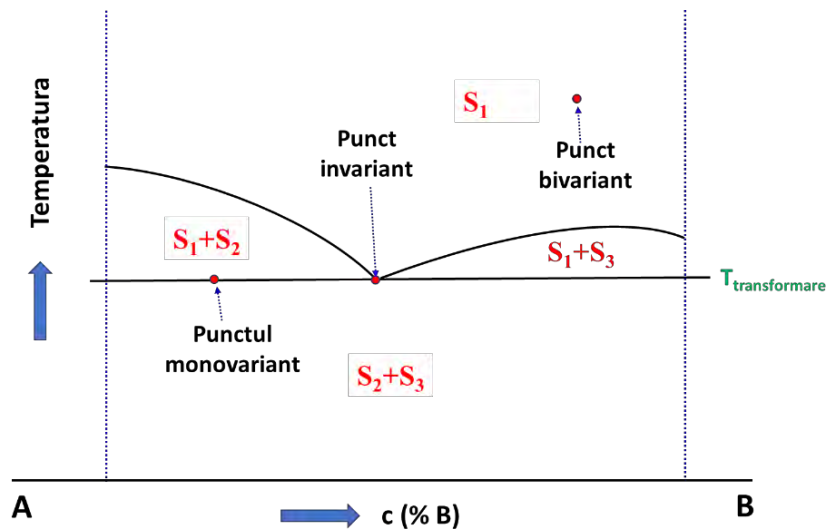


Figura 2.24. Ilustrarea punctelor invariant, monovariant și bivariant într-o porțiune dintr-o diagrama de echilibru pentru un sistem bicomponent care prezintă transformare eutectoidă.

Pentru sistemele binare de aliaje punctul invariant sau punctul cu varianță nulă se obține pentru $F=3$ așa cum am arătat. În cazul în care avem două faze, sistemele binare sunt monovariante, starea acestora rămâne constantă pe un interval de concentrație la temperatură constantă sau la o concentrație constantă avem un interval de temperatură în care starea rămâne aceeași. În sistemele binare în care avem o singură fază putem să modificăm atât temperatura, cât și concentrația fără a modifica starea sistemului. În figura 2.24 sunt indicate pe o porțiune dintr-o diagramă binară de echilibru cele trei tipuri de puncte (invariant, monovariant și bivariant) explicate în paragraful

precedent. În punctul invariant orice modificare a temperaturii și a concentrației duce la modificarea fazelor, în punctul monovariant pentru a păstra fazele se poate varia concentrația pe izotermă și în punctul bivariant se poate varia atât temperatura cât și concentrația fără a modifica fazele.

2.9.2.3. Transformarea invariantă pentru sisteme ternare, cuaternare etc

Sistemele binare sunt de o maximă importanță atât din punct de vedere științific, cât și aplicativ, dar în practică de foarte multe ori avem de a face cu sisteme ternare, cuaternare etc. Sistemele cu mai mult de 2 componente sunt mult mai dificil de studiat și înțeles comparativ cu cele bicomponent. Similar cu modalitatea în care am descris sistemele monocomponent și bicomponent se poate descrie și sistemul ternar. Și în cazul acestor sisteme putem să avem o singură fază sau mai multe faze, amestec de două, trei sau mai multe faze. Un exemplu este transformarea eutectică, formarea unui eutectic ternar în sistemele tricomponent. În cazul sistemelor ternare avem varianță nulă în cazul în care avem 4 faze. În aceste sisteme distingem eutectice ternare de tipul $Eutectic = S_1 + S_2 + S_3$ cu transformarea reversibilă $L \rightleftharpoons S_1 + S_2 + S_3$ și eutectoide ternare de tipul $Eutectoid = S_1 + S_2 + S_3$ cu transformarea reversibilă $S_1 \rightleftharpoons S_2 + S_3 + S_4$. Eutecticele și eutectoidele ternare în sistemele tricomponent se formează la temperaturi constante. În sistemele ternare există pe lângă eutecticele și eutectoidele ternare și eutectice și eutectoide binare. Eutectoidele și eutecticele binare din sistemele ternare se formează într-un interval de temperatură și deci au varianța 1 ($V=1$). După cum se poate vedea transformările eutectice și eutectoide nu sunt în toate cazurile transformări invariante.

2.10. Sisteme bicomponent cu trei faze în echilibru

Transformările în materiale sunt de mai multe tipuri: din punct de vedere al fazelor (lichidă și solidă sau soluție solidă și compus chimic etc), al structurii cristaline, al dimensiunii grăunților, al schimbărilor microstructurale (modificarea formei și tipului constituenților structurali) și macrostructurale, modificarea tensiunilor materialului etc. Astfel, avem transformări care se produc în temperatură fie la încălzire, fie la răcire, și modificări datorate energiei mecanice în cazul deformărilor plastice. Printre transformările de fază foarte importante se numără și transformările din sistemele invariante pentru sistemele binare care implică echilibrul a trei faze. Transformările pot avea loc ca urmare a schimbării temperaturii și a presiunii. Cele mai importante din punct de vedere practic și cele mai studiate sunt transformările care au loc la încălzirea sau răcirea materialului. Transformările care presupun și modificarea presiunii sunt mai puțin importante din punct de vedere practic comparativ cu cele care implică temperatura. În sistemele bicomponent există mai multe tipuri de transformări care implică echilibrul a trei faze. O primă împărțire a acestor transformări poate fi făcută în două mari categorii:

- transformări de tip eutectic;
- transformări de tip peritectic;

Transformările de tip eutectic presupun transformarea unei faze (lichide sau solide) în două faze (solide sau lichid + solid) la răcire și invers la încălzire. Transformările de tip peritectic presupun reacția a două faze (ambele lichide, ambele solide sau una lichidă și cealaltă solidă) la răcire și reacție inversă la încălzire. Aceste reacții după cum se poate remarca sunt reversibile, reacție ce are loc la răcirea materialului are loc în sens invers la încălzire. La temperatura de transformare în cazul tuturor acestor reacții coexistă trei faze. Fiecare din aceste două categorii de reacții se mai împarte în alte subcategorii ce vor fi prezentate în paragrafele următoare. Tabelul 2.2 prezintă tipurile de reacții care pot avea loc la echilibru în cazul sistemelor binare – echilibru a trei faze.

Tabelul 2.2. Tipuri de reacții invariante care pot avea loc la echilibru în cazul sistemelor binare.

Tipul reacției	Echilibru de faze
Eutectică	$L \rightleftharpoons S_1 + S_2$
Eutectoidă	$S_1 \rightleftharpoons S_2 + S_3$
Monotectică	$L_1 \rightleftharpoons S + L_2$
Monotectoidă	$S_1 \rightleftharpoons S'_1 + S_2$
Metatectică	$S_1 \rightleftharpoons S_2 + L$
Peritectică	$L + S_1 \rightleftharpoons S_2$
Peritectoidă	$S_1 + S_2 \rightleftharpoons S_3$
Sintectică	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons S$

2.10.1. Transformările de tip eutectic

Transformările de tip eutectic au la bază reacția de tip eutectic. Aceste transformări se împart în 3 categorii în funcție de tipul reacției ce are loc în timpul transformării:

- 1) reacție eutectică;
- 2) reacție eutectoidă;
- 3) reacție monotectică;
- 4) reacție monotectoidă;
- 5) reacție metatectică sau catatectică.

În cele ce urmează va fi prezentată fiecare dintre aceste reacții.

2.10.1.1. Reacția eutectică

Reacția eutectică presupune solidificarea la temperatură constantă a unei faze lichide (L) în două faze solide (S_1 și S_2). Transformarea eutectică are loc la temperatură constantă în cazul eutecticelor binare. Din punct de vedere chimic toate cele trei faze implicate în reacție sunt diferite, iar fazele solide diferă de cele mai multe ori și din punct de vedere cristalografic, având deci structuri cristaline diferite. Reacția eutectică poate fi scrisă astfel:



Pentru a regăsi o astfel de transformare pe o diagramă binară ar trebui să regăsim o porțiune similară cu cea prezentată schematic în figura 2.25. Pe porțiunea de diagramă prezentată se disting punctul de transformare eutectică, temperatura de transformare eutectică și concentrație eutectică. Concentrația eutectică reprezintă concentrația la care are loc această transformare (reacție). Temperatura de transformare eutectică este temperatura la care are loc reacția. Punctul eutectic este punctul în care se intersectează concentrație eutectică cu temperatura de transformare eutectică și locul în care găsim cele trei faze, L, S_1 și S_2 , în echilibru. În acest punct tot materialul în stare lichidă cristalizează în amestec de solide, S_1+S_2 . Pentru concentrații mai mici sau mai mari vom avea surplus de una dintre fazele solide la momentul transformării.

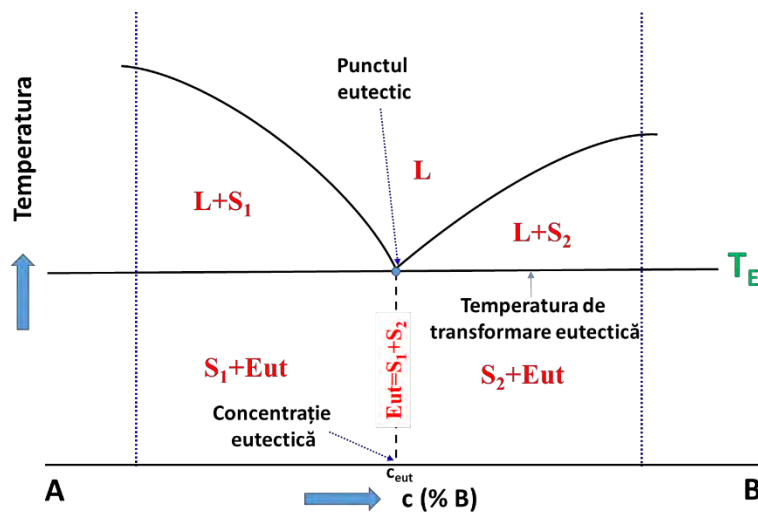


Figura 2.25. Reprezentarea schematică unei a porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare eutectică.

Reacție eutectică o întâlnim în mai multe sisteme de binare de aliaje cum ar fi: Fe-C, Al-Si, Pb-Sn, Sn-Bi, Al-Cu, Al-Si, Mg-Si, Mg-Pb sau Cu-Ag. Reacție eutectică întâlnim și la sistemele binare de compuși chimici $A_2O_3-SiO_2$ sau $Al_2O_3-ZrO_2$.

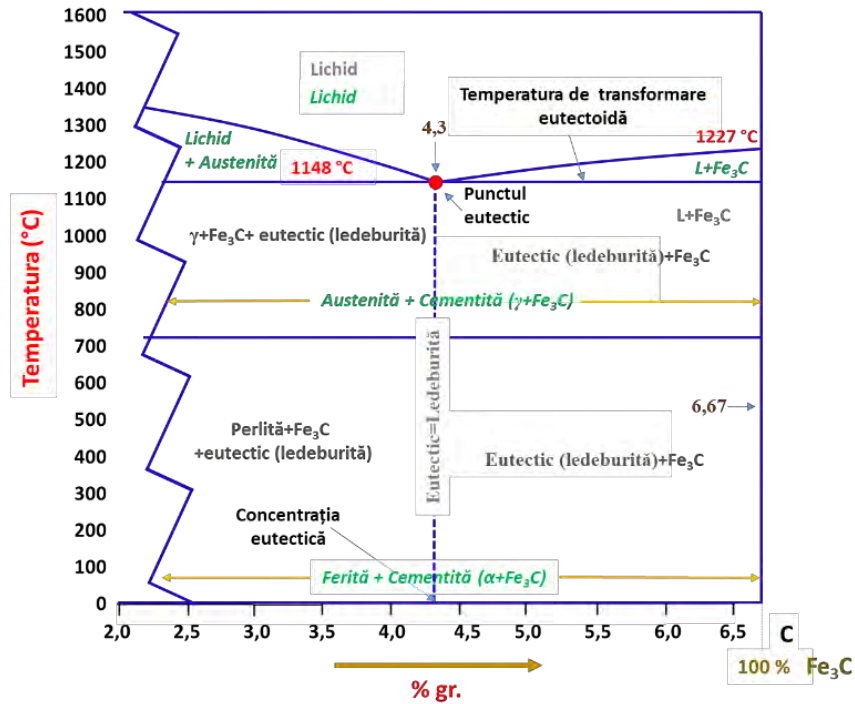


Figura 2.26. Porțiune din diagrama Fe-C, sistemul metastabil Fe-Fe₃C, cu evidențierea zonei unde apare eutecticul.

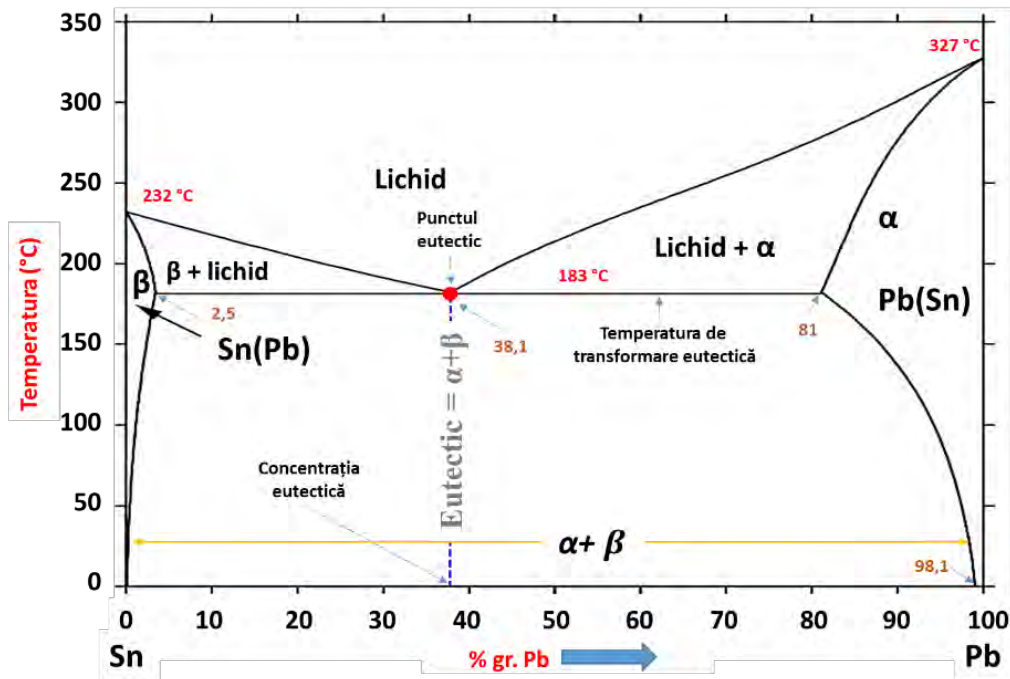


Figura 2.27. Diagrama Sn-Pb – modificată după [5].

În figura 2.26 este evidențiată zona în care avem transformare eutectică în cadrul sistemului binar de aliaje Fe-C în sistemul metastabil Fe-Fe₃C. În diagramă se identifică punctul eutectoid la temperatura de 1148 °C și la concentrație de carbon de 4,3 % gr. Lichidul Fe-C se solidifică la temperatura de 1148 °C în două faze solide: o soluție solidă Fe-C cu structura CFC – denumită austenită și un compus chimic Fe₃C – cementită cu structura ortorombică. Reacția eutectică caracteristică acestui sistem binar de aliaje este:

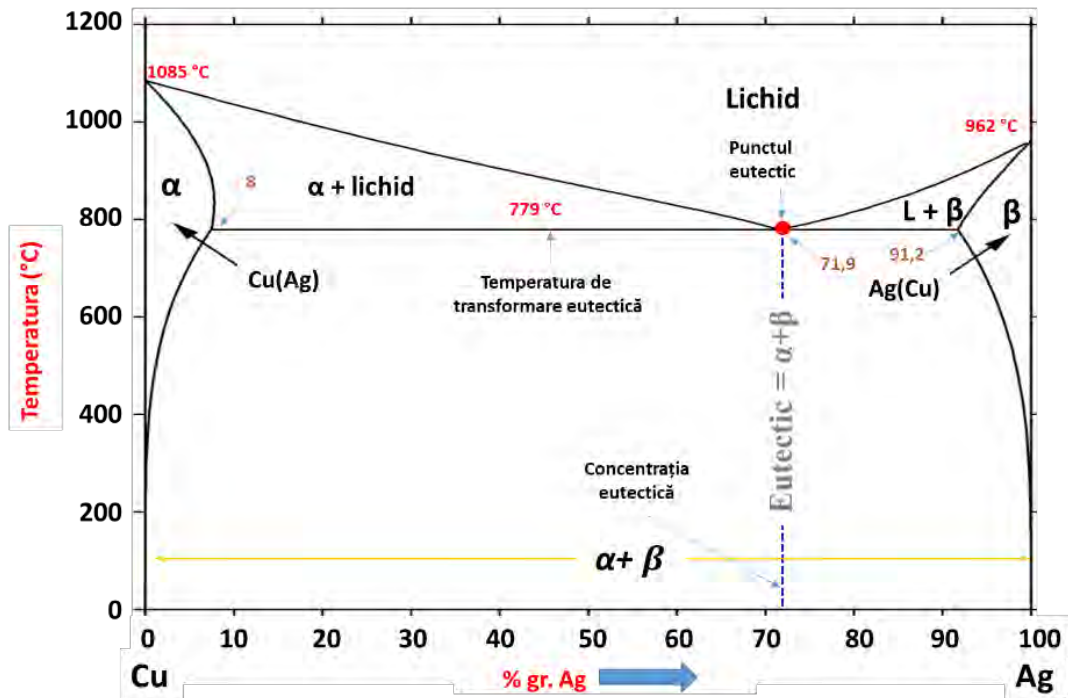
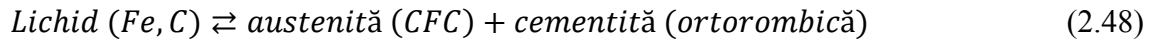
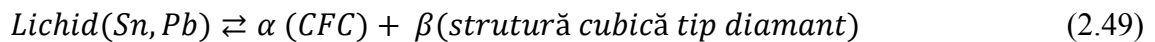


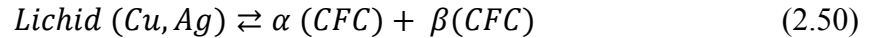
Figura 2.28. Diagrama Cu-Ag – modificată după [5].

Un alt sistem care prezintă o transformare de tip eutectic este sistemul binar de aliaje Sn-Pb (figura 2.27). Eutecticul diagramei este la concentrația de 38,1 % gr. Pb și transformarea eutectică are loc la temperatura de 183 °C. Reacția eutectică corespunzătoare acestui sistem binar de aliaje este redată în relația 2.49.



Soluția solidă β este o soluție solidă în care solventul este staniul, iar dizolvatul este Pb. Soluția solidă α este soluția solidă unde solventul este plumbul, iar dizolvatul este staniul.

Un alt treilea exemplu în care avem eutectic este sistemul de aliaje binar Cu-Ag. În figura 2.28 este prezentată diagrama binară pentru acest sistem de aliaje. Punctul eutectic în acest caz este la temperatura de 779 °C și la concentrația de 71,9 % gr. Ag. Reacția eutectică este:

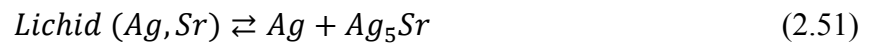


2.10.1.1.1. Eutectic complex – eutectic multiplu

Există cazuri de sisteme de aliaje binare sau sisteme binare de compuși chimici în care avem nu unul, ci mai multe eutectice. Printre acestea se regăsesc sistemele: Ag-Sr, CaSiO₃-CaAl₂O₄ și Si-Sr. Diagrama de fază pentru sistemul binar Ag-Sr este prezentată în figura 2.29. Pe diagramă se observă 5 eutectice după cum urmează:

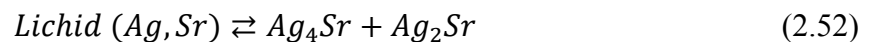
- Eutecticul 1 – E₁:

- temperatura eutectică - 747 °C;
- concentrația eutectică - 11 % at. Sr;
- reacția eutectică:



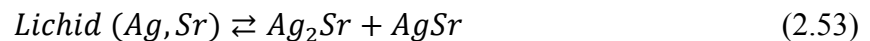
- Eutecticul 2 – E₂:

- temperatura eutectică - 686 °C;
- concentrația eutectică - 27 % at. Sr;
- reacția eutectică:



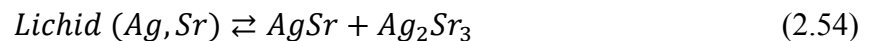
- Eutecticul 3 – E₃:

- temperatura eutectică - 638 °C;
- concentrația eutectică - 45 % at. Sr;
- reacția eutectică:



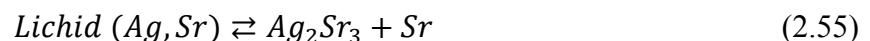
- Eutecticul 4 – E₄:

- temperatura eutectică - 645 °C;
- concentrația eutectică - 55 % at. Sr;
- reacția eutectică:



- Eutecticul 5 – E₅:

- temperatura eutectică - 436 °C;
- concentrația eutectică - 77 % at. Sr;
- reacția eutectică:



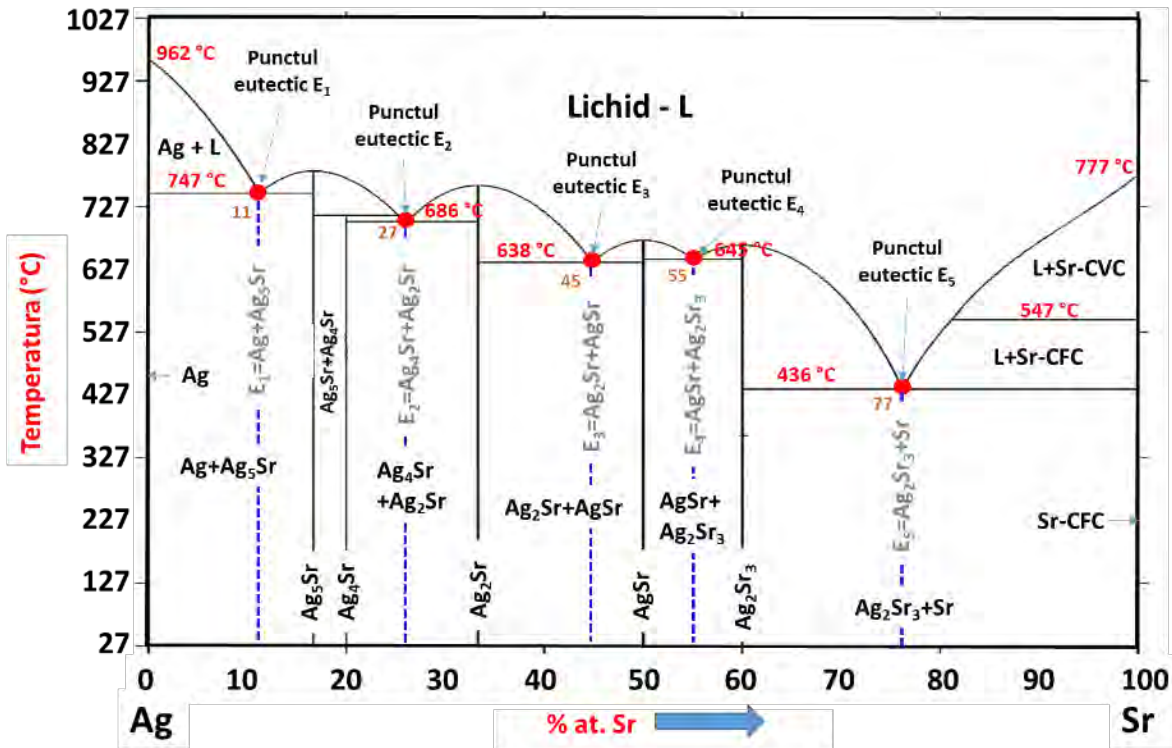


Figura 2.29. Diagrama binară Ag-Sr – modificată după [5].

2.10.1.2. Reacție eutectoidă

Reacția eutectoidă presupune descompunerea unei soluții solide, S_1 , la temperatură constantă, în două faze solide (S_2 și S_3). Similar cu eutecticul, din punct de vedere chimic toate cele trei faze implicate în reacție sunt diferite, iar toate cele trei faze solide au structuri cristaline diferite, în cele mai multe cazuri. Reacția eutectoidă poate fi scrisă astfel:



Reacția eutectoidă într-o diagramă binară este asemănătoare cu cea prezentată în figura 2.30. Pe porțiunea de diagramă arătată în figură se disting punctul de transformare eutectoidă, temperatura de transformare eutectoidă și concentrație eutectoidă. Concentrația eutectoidă reprezintă concentrația în element dizolvat în soluția solidă S_1 la care are loc această reacție. Temperatura de transformare eutectică este temperatura la care are loc această reacție. Punctul eutectoid este punctul în care se intersectează concentrație eutectoidă cu temperatura de transformare eutectoidă. Din punct de vedere microstructural eutectoidul poate să fie lamelar sau globular.

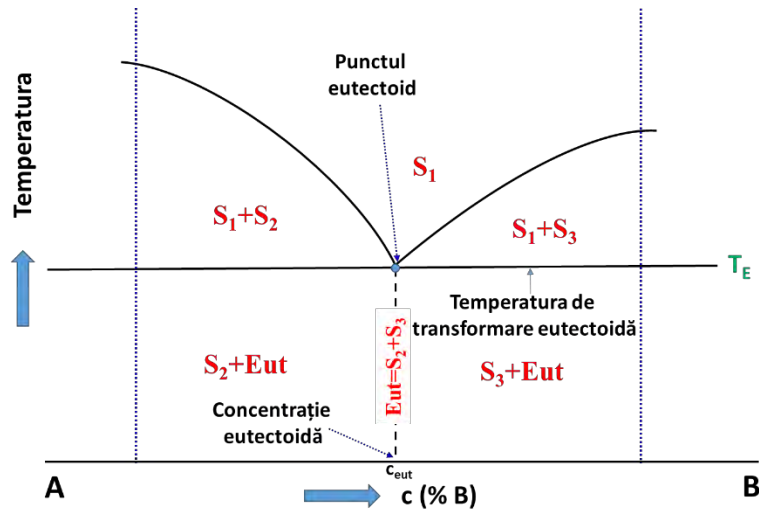


Figura 2.30. Reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare eutectoidă.

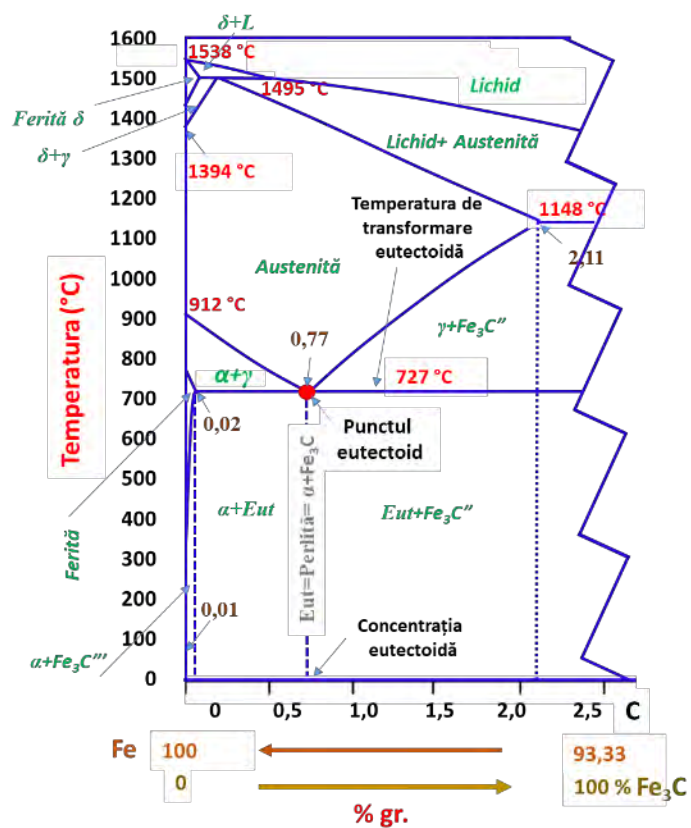


Figura 2.31. Porțiune din diagrama Fe-C, sistemul metastabil Fe-Fe₃C, cu evidențierea zonei unde apare eutectoidul.

Sistemele binare de aliaje care prezintă transformări eutectoidice sunt multiple, iar dintre acestea amintim: Fe-C, Cu-Sn, Nb-Si, Co-Cr și Cu-Zn. Un prim exemplu de sistem binar în care întâlnim formarea de eutectoid și care va fi detaliat este sistemul metastabil Fe-Fe₃C (fier - cementită). Porțiunea din diagrama binară Fe-Fe₃C unde întâlnim transformare eutectoidă este redată în figura 2.31. Punctul eutectoid se află la temperatura de 727 °C și concentrația de 0,77 % gr. C. Eutectoidul este amestec de soluție solidă alfa (ferită- Fe(C)-soluție solidă interstițială) cu structura CVC și compus chimic Fe₃C. El se obține prin descompunerea soluției solide gama (austenită-Fe(C)-soluție solidă interstițială) cu structură CFC. Reacția eutectoidă în acest caz poate fi scrisă astfel:

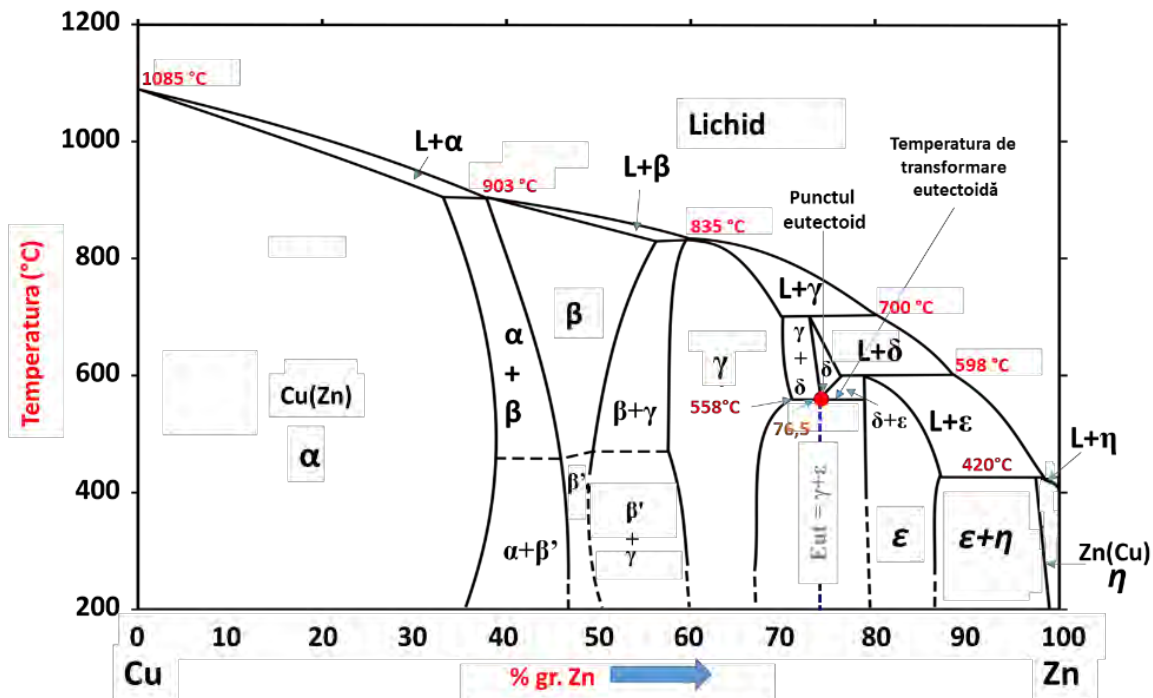
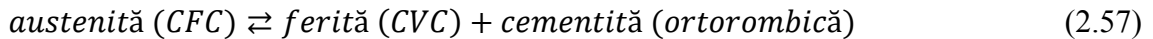
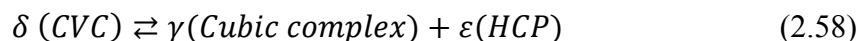


Figura 2.32. Diagrama Cu-Zn – modificată după [5].

Sistemul binar de aliaje Cu-Zn prezintă și el transformare eutectoidă, iar diagrama de fază a acestui sistem este redată în figura 2.32. Transformarea eutectoidă are loc la temperatura de 558 °C, concentrația eutectoidă este la 76,5 % gr. Zn. Soluția solidă intermediară δ se descompune la răcire în alte două soluții solide intermediare, γ și ϵ , conform reacției:



Faza gama este soluție solidă pe baza compusului chimic Cu₅Zn₈, iar soluția solidă ϵ este pe baza compusului chimic CuZn₄.

Similar cu eutecticele și în cazul eutectoidelor sunt sisteme de aliaje care prezintă mai multe eutectoidice. În sistemul binar de aliaje Cu-Sn întâlnim mai multe eutectoidice. În acest sistem avem

4 eutectoide. În figura 2.33 este prezentată diagrama Cu-Sn și pe diagramă sunt marcate cele patru eutectoide cu E₁, E₂, E₃ și E₄. Cele patru eutectoide sunt:

- Eutectoidul 1 – E₁:

- temperatura eutectoidă - 586 °C;
- concentrația eutectoidă - 24,6 % gr. Sn;
- reacția eutectoidă:



- Eutectoidul 2 – E₂:

- temperatura eutectoidă - 520 °C;
- concentrația eutectoidă - 26,8 % gr. Sn;
- reacția eutectoidă:



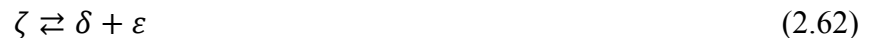
- Eutectoidul 3 – E₃:

- temperatura eutectoidă - 350 °C;
- concentrația eutectoidă - 32,6 % gr. Sn;
- reacția eutectoidă:



- Eutectoidul 4 – E₄:

- temperatura eutectoidă - 582 °C;
- concentrația eutectoidă - 34,5 % gr. Sn;
- reacția eutectoidă:



Fazele α , β , γ , δ , ε și ζ sunt următoarele:

- α – soluție solidă Cu-Sn (Cu solventul și Sn dizolvatul), structură CFC;
- β – soluție solidă pe bază de compus chimic Cu₅Sn – deviație de stoichiometria compusului, structură CVC;
- γ – soluție solidă, structură CFC;
- δ – soluție solidă pe bază compusului Cu₄₁Sn₁₁, structură cubică complexă;
- ε – soluție solidă pe bază compusului Cu₃Sn, structură ortorombică;
- ζ – soluție solidă pe bază compusului Cu₁₀Sn₃, structură hexagonală.

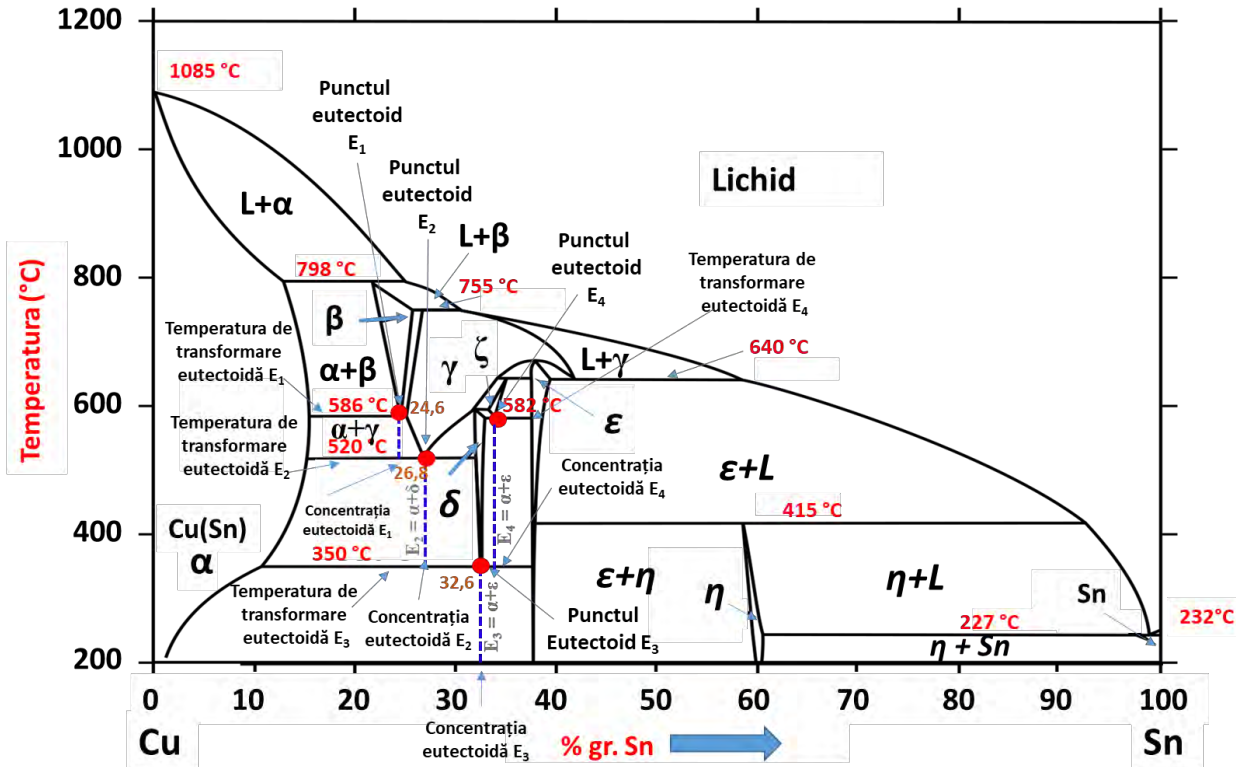


Figura 2.33. Diagrama Cu-Sn – modificată după [5].

2.10.1.3. Reacția monotectică

Reacția monotectică presupune separarea unei faze lichide (L_2) și a unei solide (S) dintr-o fază lichidă (L_1) la răcire, la temperatură constantă. Din punct de vedere chimic toate cele trei faze implicate în reacție sunt diferite. Reacția monotectică o putem exprima astfel:



În cazul acestui tip de transformare avem terminologia:

- temperatura de transformare monotectică;
- punctul monotectic;
- concentrația monotectică;
- hipomonotectic;
- hipermonotectic.

Transformarea monotectică este asociată cu limita de solubilitate în stare lichidă. Printre sistemele binare care prezintă reacție monotectică sunt: Cu-Pb, Pt-Ag, Al-In, Al-Pb, Pb-Zn, Ag-Ni și SiO₂.

–CaO. Pentru ca o diagramă binară să prezinte transformare monotectică în diagrama trebuie să identificăm porțiuni similare cu cea reprezentată schematic în figura 2.34.

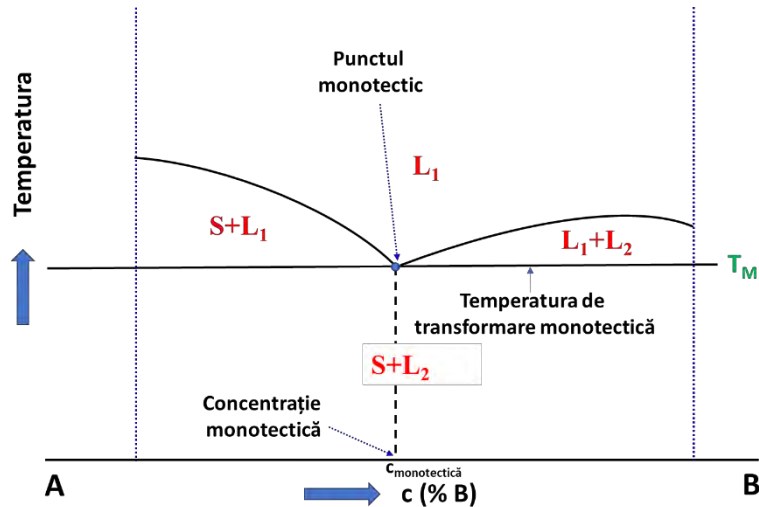


Figura 2.34. Reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare monotectică.

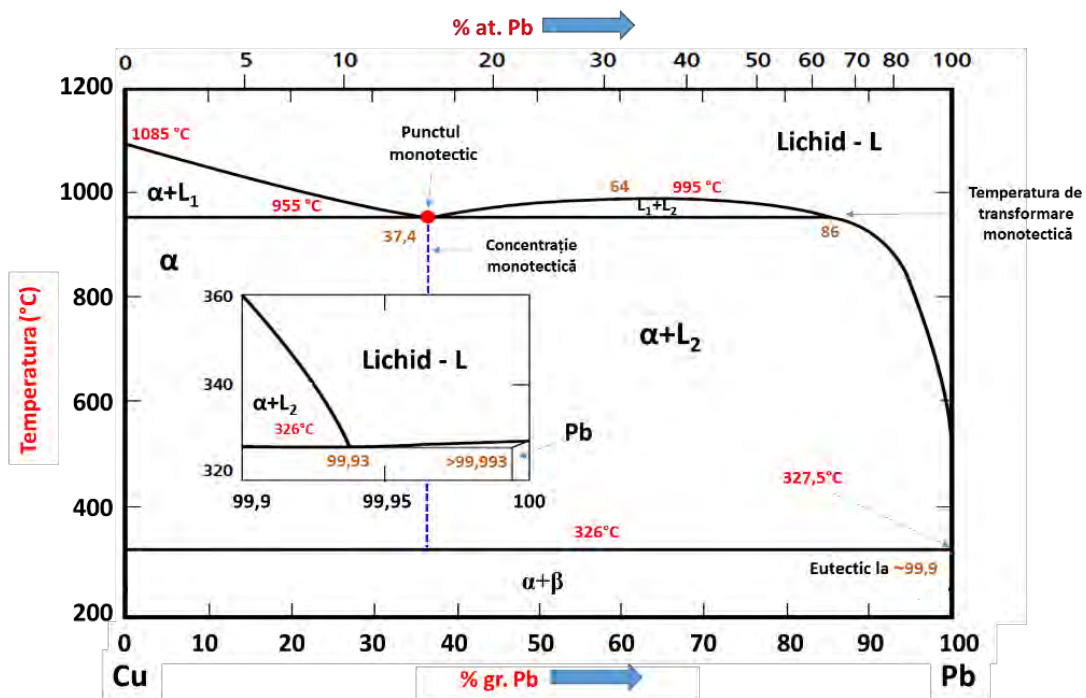
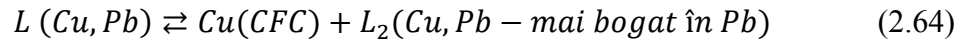


Figura 2.35. Diagrama Cu-Pb - modificată după [5].

O reacție de tip monotectic are loc în sistemul cupru-plumb. Diagrama Cu-Pb este prezentată în figura 2.35. Punctul monotectic este la temperatura de 955 °C și la o concentrație de 37,4 % gr.

Pb. La această temperatură lichidul omogen Cu-Pb se transformă în solidul α (Cu aproape pur – structură cubică cu fețe centrate) și lichidul L_2 care are o concentrație mai mare de Pb comparativ cu lichidul L. Reacția monotectică în acest caz este:



Un alt exemplu este sistemul binar de aliaje Al-In a cărui diagramă de fază este prezentată în figura 2.36. Lichidul omogen format din atomi de Al și In cu o concentrație de In de 4,7 % at. In se transformă la temperatura de 638 °C în solidul cristalin format din atomi de Al cu structura CFC și lichidul L_2 mai bogat în atomi de In comparativ cu lichidul L.

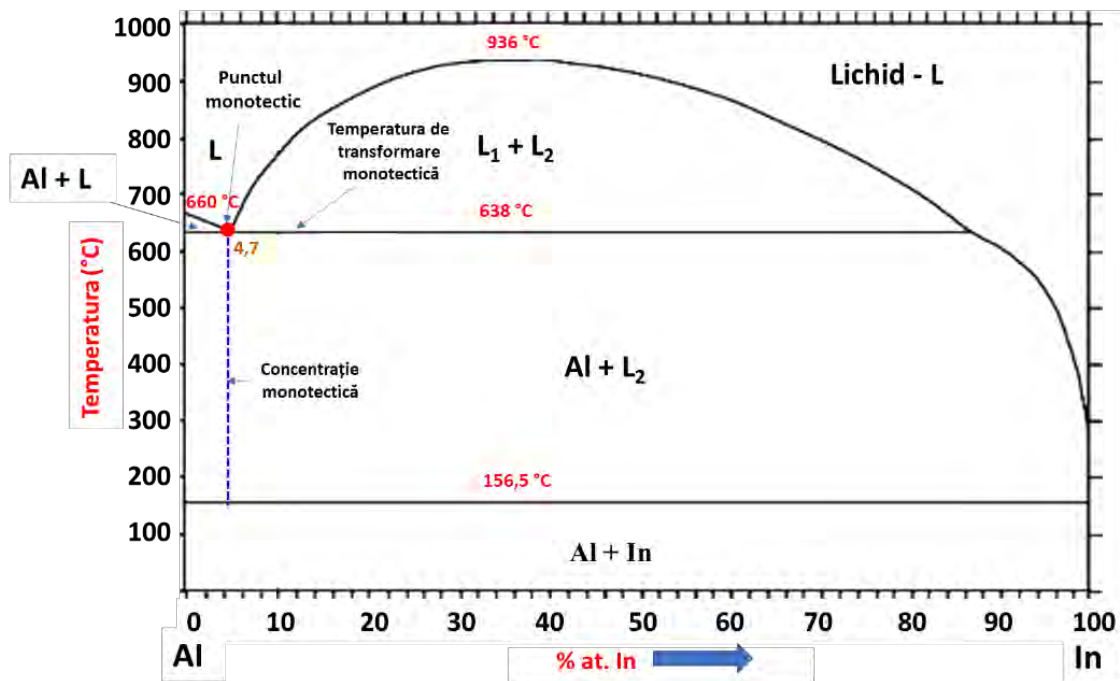
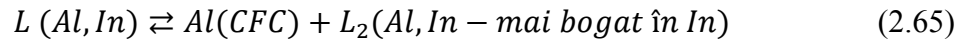


Figura 2.36. Diagrama Al-In – modificată după [5].

2.10.1.4. Reacția monotectoidă

Reacția monotectoidă are loc, în general, în sistemele binare unde un component prezintă transformare alotropică (ex. Ti). În aceste sisteme avem o deviația de la solubilitate, și astfel avem o separare a unei faze noi. Transformarea monotectoidă se aseamănă cu transformarea eutectoidă, avem transformarea unei faze solide în alte două faze solide la răcire. Reacția generală a transformării monotectoidice este:



În cazul transformării monotectoidă una din fazele nou formate (S_1') are aceeași structură cristalografică cu faza care se descompune (S_1) și prezintă deviație de la compoziția chimică a fazei din care provine. Printre sistemele care prezintă transformare monotectoidă sunt Al-Zn, Zr-Nb, Ti-Mo și Zr-Ta. În diagramele de fază care prezintă transformare monotectoidă trebuie să identificăm porțiuni similare cu cea reprezentată schematic în figura 2.37.

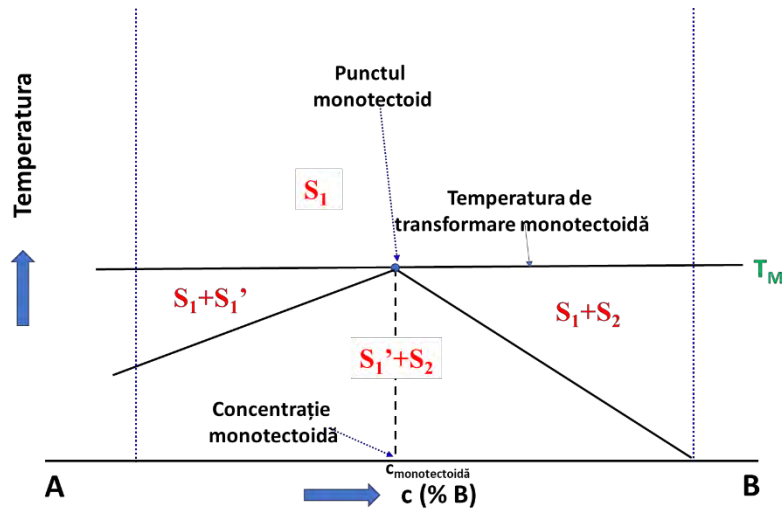


Figura 2.37. Reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare monotectoidă.

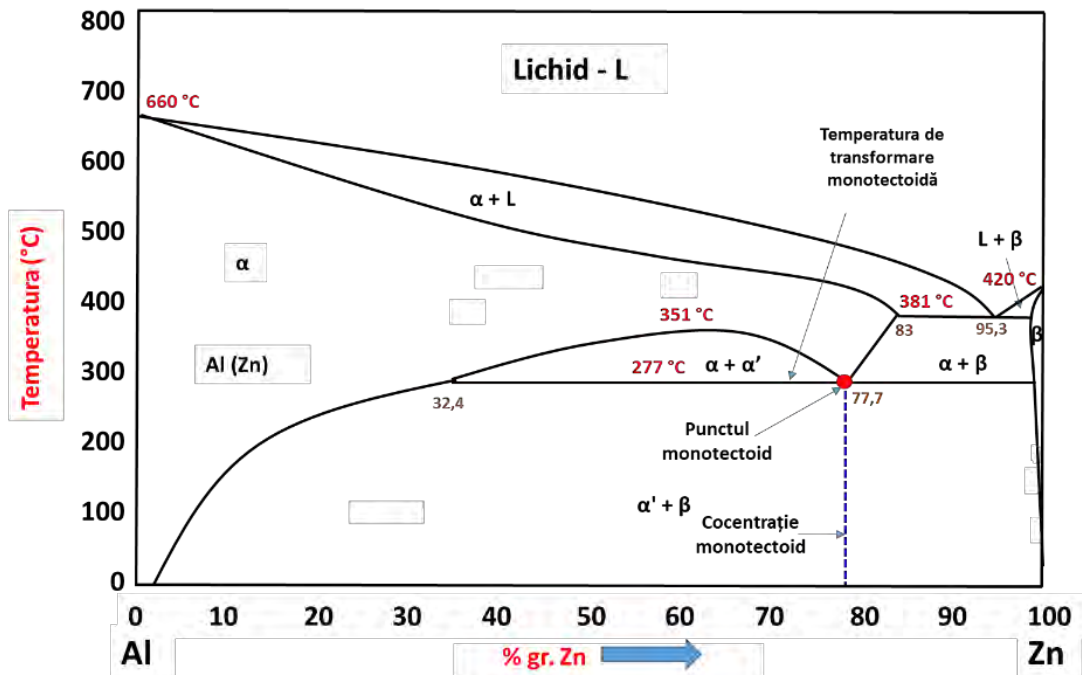


Figura 2.38. Diagrama Al-Zn – modificată după [5].

Un prim exemplu de sistem binar de aliaje care are transformare monotectoidă este Al-Zn. Diagrama Al-Zn este redată în figura 2.38. Punctul monotectoid este la 277 °C și la 77,7 % gr. Zn. În punctul monotectoid soluția solidă alfa Al(Zn) cu structură cristalină CFC se descompune izoterm în soluție solidă beta Zn(Al) cu structură hexagonal compactă – HCP și soluție solidă alfa prim Al(Zn) cu structură CFC mai săracă în conținut de zinc comparativ cu soluția solidă alfa. Reacția transformării monotectoidice este:

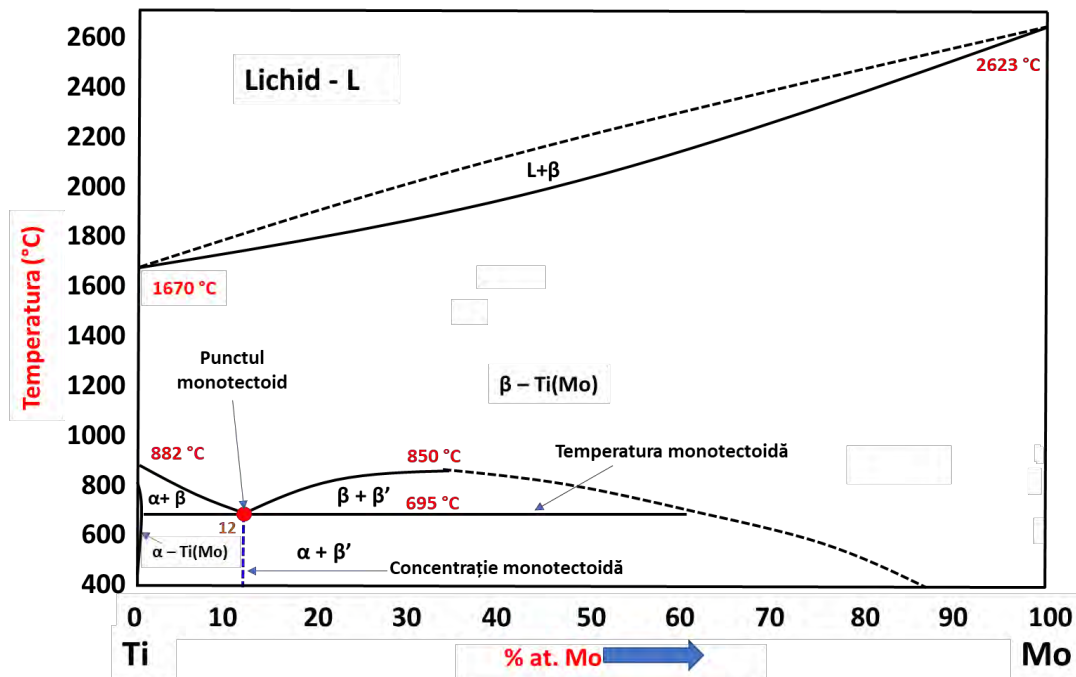
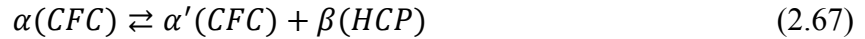
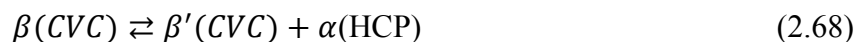


Figura 2.39. Diagrama Ti-Mo – modificată după [5].

Un alt sistem de aliaje binar în care întâlnim reacție monotectoidă este sistemul Ti-Mo. Figura 2.39 prezintă diagrama Ti-Mo. Temperatura monotectoidă este pentru acest caz este 695 °C și concentrația monotectoidă este 12 % at. Mo. În punctul monotectoid din soluția solidă β – Ti(Mo) se separă soluția solidă β' – mai săracă în conținut de Ti comparativ cu soluția solidă β și se formează o nouă soluție solidă, α. Soluțiile solide β și β' au aceeași structură cristalografică, respectiv CVC. Soluția solidă α are o structură cristalină HCP. Reacția transformării monotectoidice este:



2.10.1.5. Reacție metatectică sau catatectică

Transformarea metatectică presupune descompunere unui solid S_1 într-un amestec de lichid cu un alt tip de solid la temperatură constantă. Reacția metatectică este:



Un exemplu de sistem unde întâlnim reacția metatectică este sistemul de aliaje binar Fe-Sc. Diagrama acestui sistem este redată în figura 2.40. Temperatura de transformare metatectică este de 1360 °C. La această temperatură avem transformarea fazei delta – CVC a fierului (soluție solidă cu scandiul – solubilitate foarte mică) în soluție solidă gama – CFC - Fe(Sc) – solubilitate mică și lichid conform reacției:

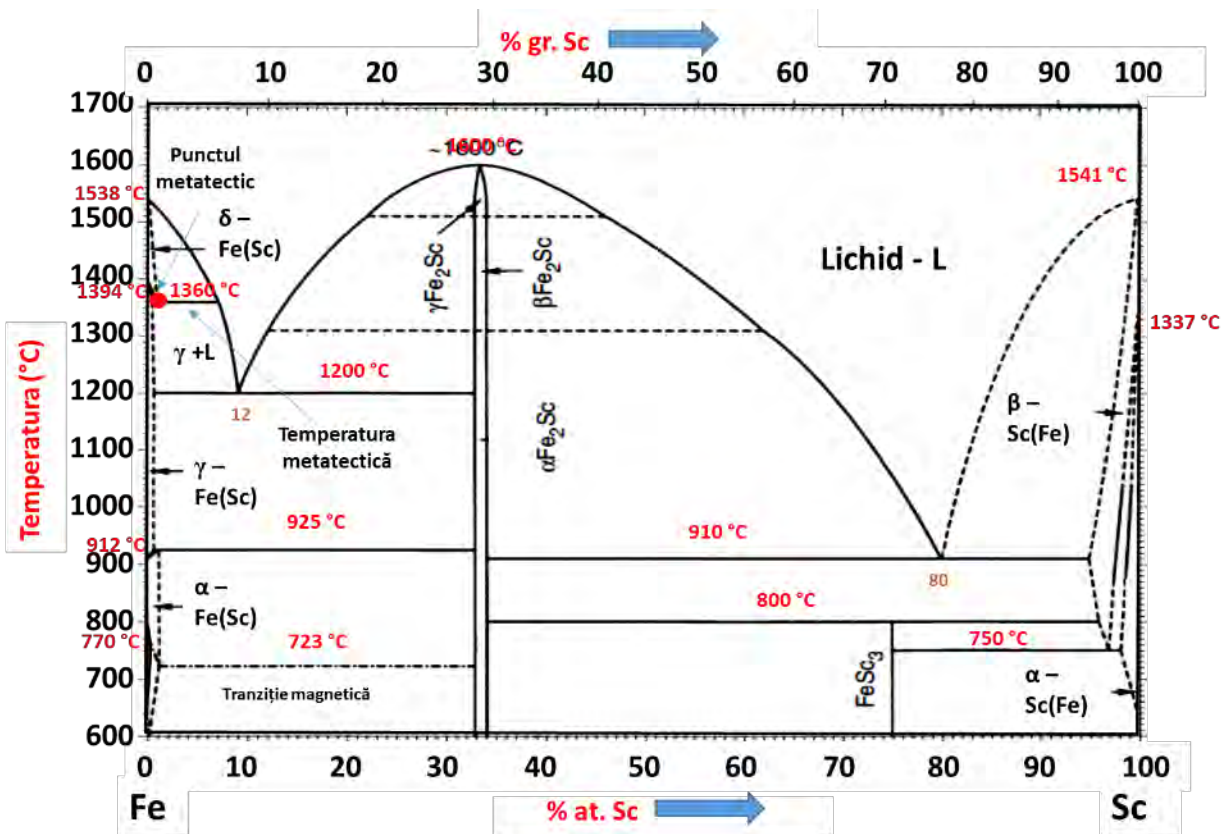


Figura 2.40. Diagrama Fe-Sc – modificată după [5].

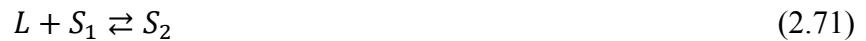
2.10.2. Transformările de tip peritectic

Transformările de tip peritectic au la bază reacția de tip peritectic. Aceste transformări se împart și ele asemenea transformărilor de tip eutectic în 3 mari categorii în funcție de tipul reacției ce are loc în timpul transformării:

- 1) reacție peritectică;
- 2) reacție peritectoidă;
- 3) reacție sintectică.

2.10.2.1. Reacția peritectică

Reacția peritectică implică reacția unei faze solide (S_1) și a unui lichid (L) la răcire și formarea unui nou tip de fază solidă (S_2) cu o compoziție chimică diferită. Reacția peritectică are loc la temperatură constantă în cazul sistemelor binare. Reacția peritectică poate fi scrisă sumar astfel:



O reacție peritectică poate fi dacă recunoaștem pe diagrama de fază o porțiune asemănătoare cu reprezentarea schematică din figura 2.41. Printre sistemele de aliaje binare care prezintă reacție peritectică sunt: Fe-C, Cu-Zn, Ag-Pt, Mg_2SiO_4 - SiO_2 și Fe-Ni.

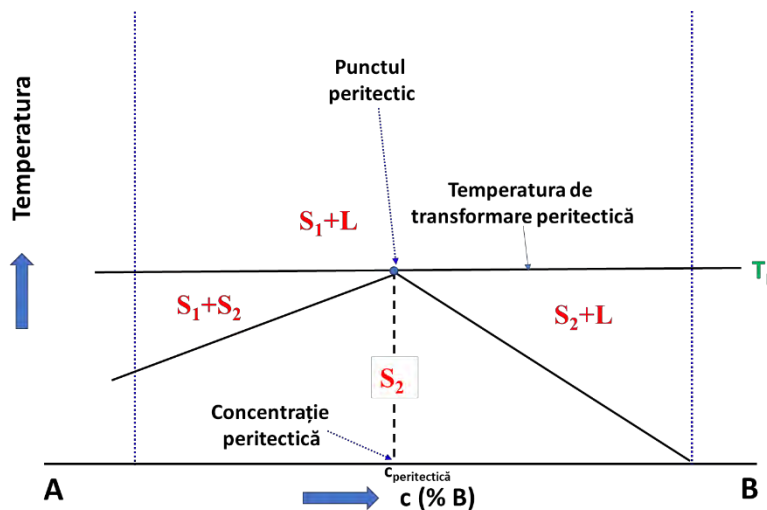


Figura 2.41. Reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare peritectică.

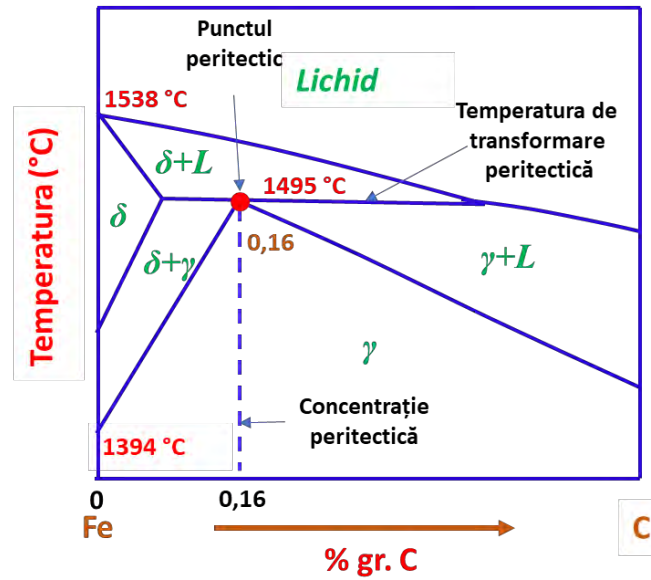


Figura 2.42. Porțiune din diagrama Fe-C, sistemul metastabil Fe-Fe₃C, cu evidențierea zonei unde apare peritecticul.

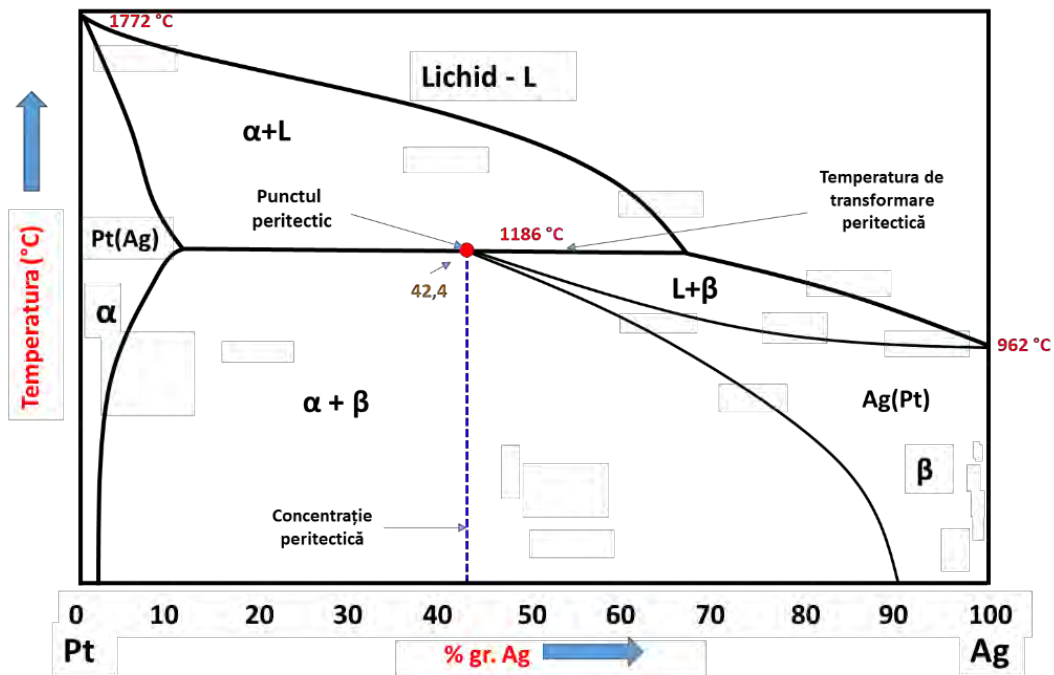


Figura 2.43. Diagrama Pt-Ag – modificată după [5].

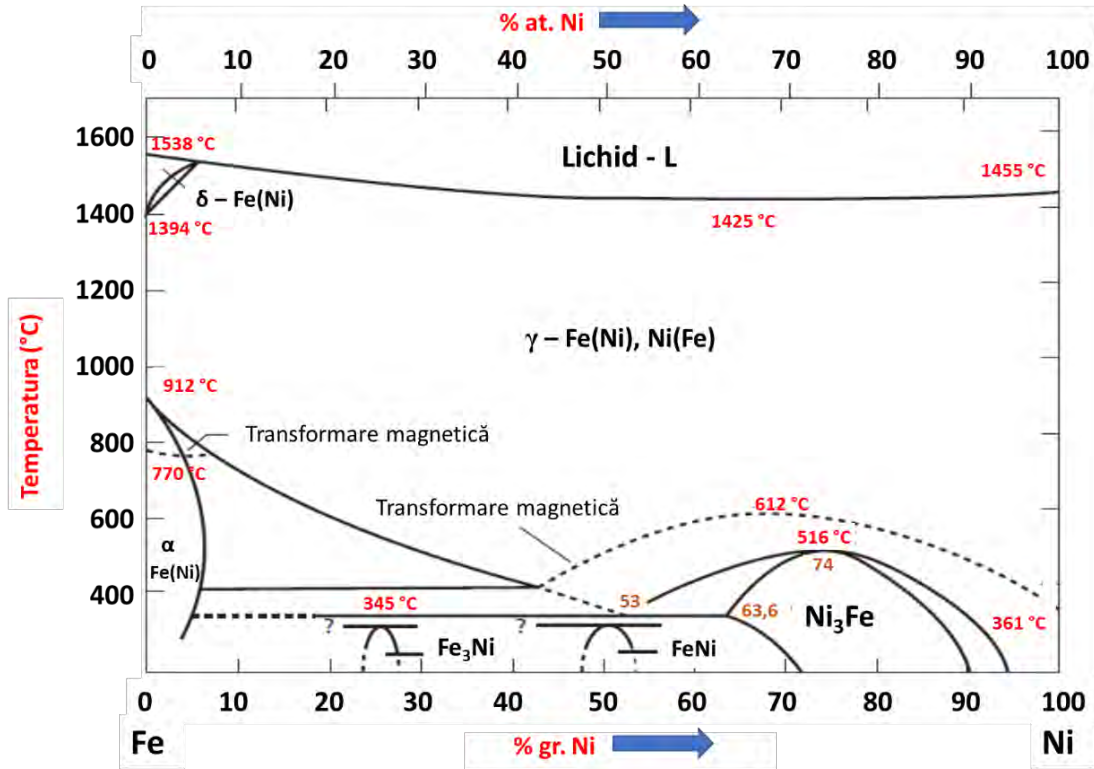


Figura 2.44. Diagrama Fe-Ni – modificată după [5].

Sistemul metastabil Fe-Fe₃C prezintă transformare peritectică, iar în figura 2.42 este arătată o porțiune din această diagramă cu evidențierea zonei unde apare peritecticul. Faza solidă δ (Fe cu C dizolvat interstițial) cu structură CVC reacționează cu lichidul (L) și rezultă o nouă fază solidă gama care are structura CFC. Punctul peritectic se află la temperatura de 1495 °C și la concentrația de 0,16 % gr. C. Reacția peritectică este:



Reacție peritectică prezintă și sistemul binar Pt-Ag, iar diagrama Pt-Ag este redată în figura 2.43. Punctul peritectic se află la 1186 °C și 42,4 % gr. Ag. Transformarea peritectică ce are loc pusă în relație matematică este:



Un al treilea exemplu de sistem cu transformare peritectică este sistemul Fe-Ni a cărui diagramă de fază este prezentată în figura 2.44. Dacă analizăm diagrama așa cum este prezentată nu putem identifica zona cu transformare peritectică și este nevoie de o detaliere a diagramei. Detalierea zonei din diagramă unde apare reacția peritectică este prezentată în figura 2.45.

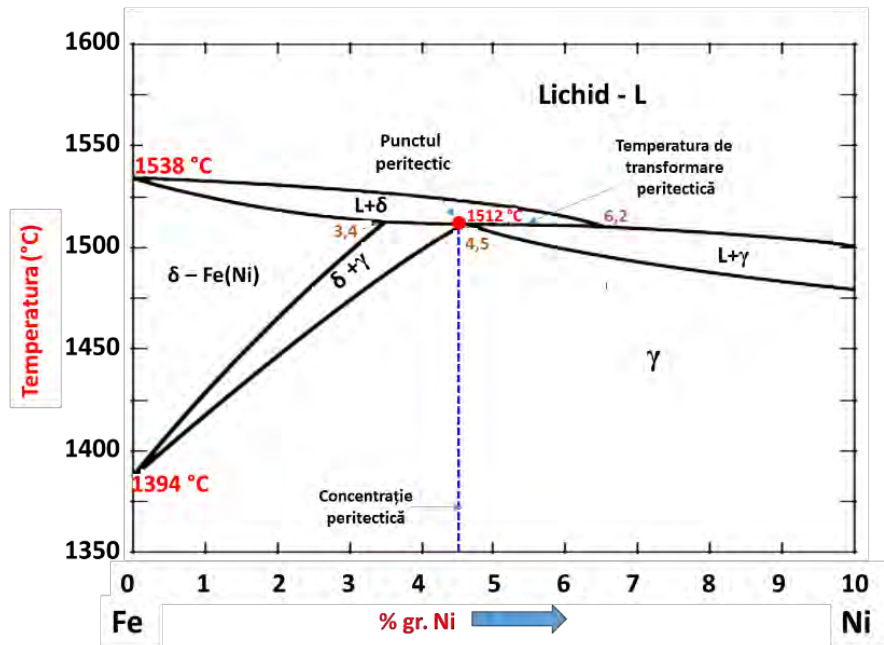


Figura 2.45. Porțiuni din diagrama Fe-Ni cu evidențierea zonei unde este peritecticul – modificată după [5].

Reacția peritectică are loc la 1512 °C la o concentrație de 4,5 % gr. Ni, iar reacția ce descrie această transformare este:



2.10.2.2. Reacția peritectoidă

Transformarea peritectoidă se realizează prin reacția unei faze solide (S_1) cu o altă fază solidă de compoziție chimică diferită (S_2) din care rezultă o a treia fază solidă diferită din punct de vedere compozițional de primele două (S_3). Reacția peritectoidă poate fi scrisă astfel:



Printre sistemele de aliaje binare care prezintă reacție peritectoidă sunt: Ag-Al, Cu-Sn, Ni-Zn, Ni-Mo și Fe-Nb. În figura 2.46 este arătată reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare peritectoidă. În diagramele de fază unde există transformare peritectoidă ar trebui să găsim zone similare cu cea prezentată în figură.

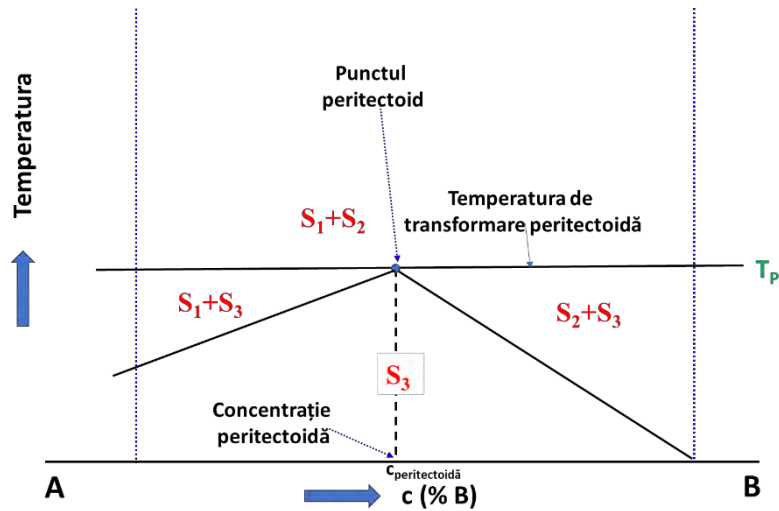


Figura 2.46. Reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare peritectoidă.

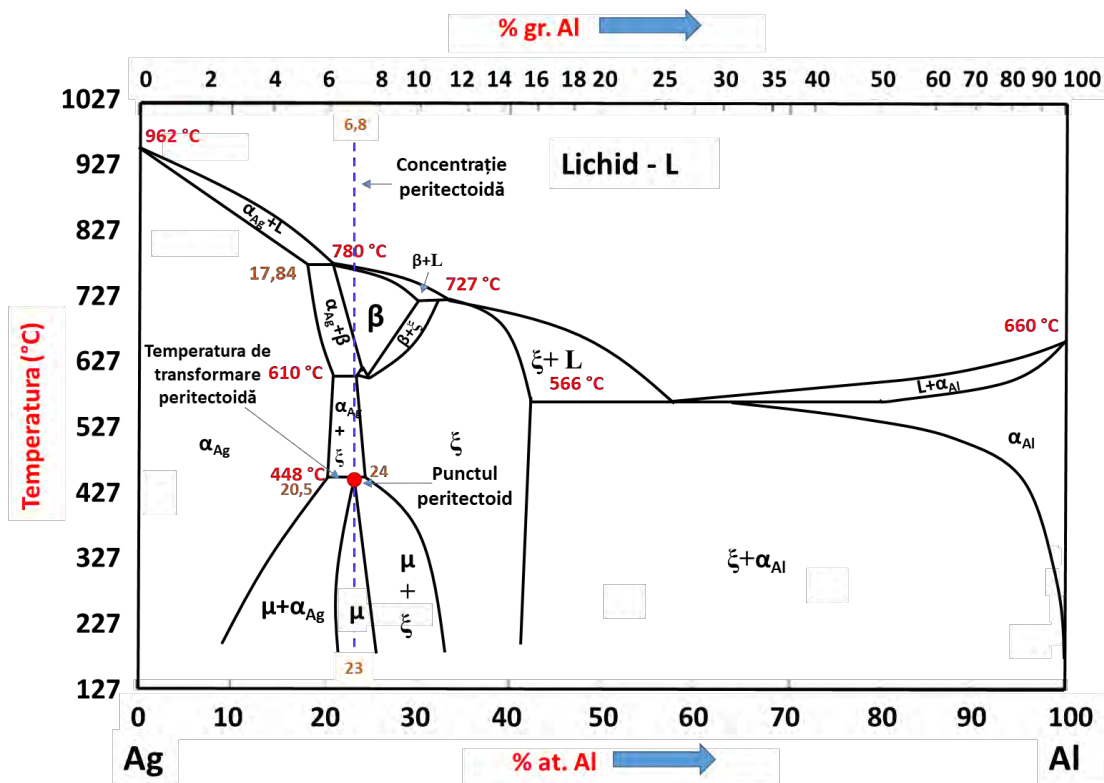


Figura 2.47. Diagrama Ag-Al – modificată după [5].

Sistemul binar Ag- Al prezintă transformare peritectoidă, iar diagrama binară a acestui sistem de aliaje este reprezentată în figura 2.47. Fazele solide α_{Ag} (CFC, concentrație 20,5 % at. Al) și ξ

(concentrație 24 % at. Al) reacționează la temperatura de 448 °C formând faza μ (concentrație 23 % at. Al). Reacția peritectoidă este:



Reacția peritectică pentru sistemul binar de aliaje Ni-Zn are loc la temperatura de 652 °C. Concentrația peritectoidă este de 54 % at. Zn așa cum se poate observa în figura 2.48 unde este reprezentată diagrama Ni-Zn.

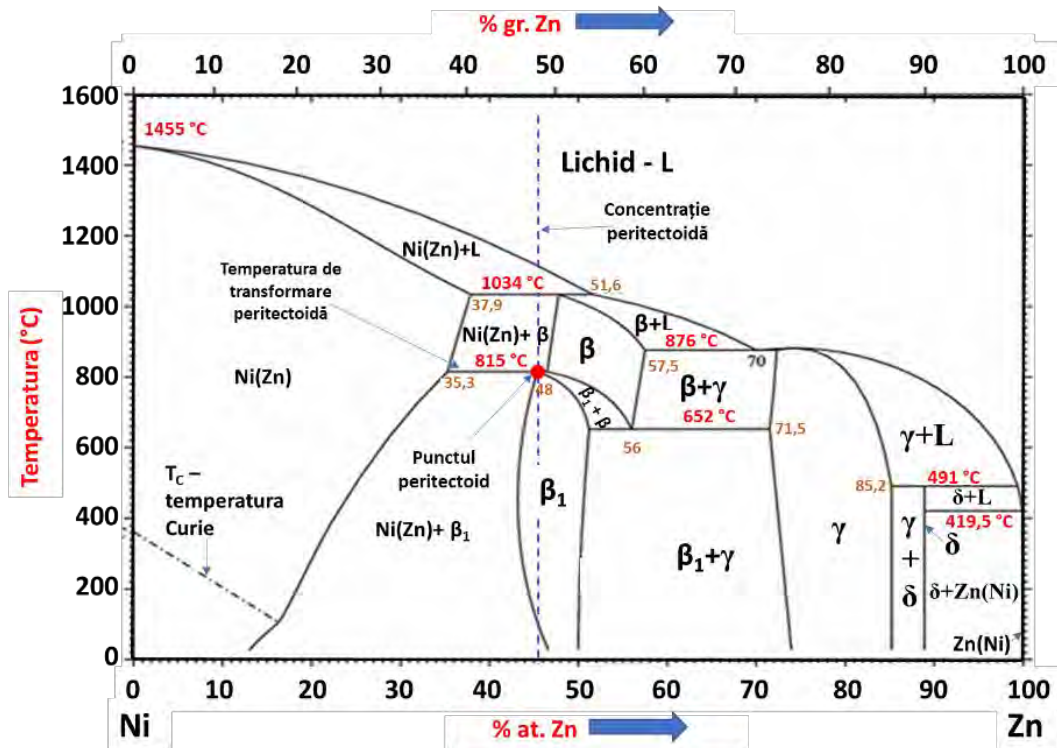


Figura 2.48. Diagrama Ni-Zn – modificată după [5].

2.10.2.3. Reacția sintectică

În cazul reacției sintectice avem reacția la temperatură constantă a două lichide (L_1 și L_2) de compoziție chimică diferită din care rezultă un solid cristalin (S). Matematic reacția sintectică se poate scrie așa:



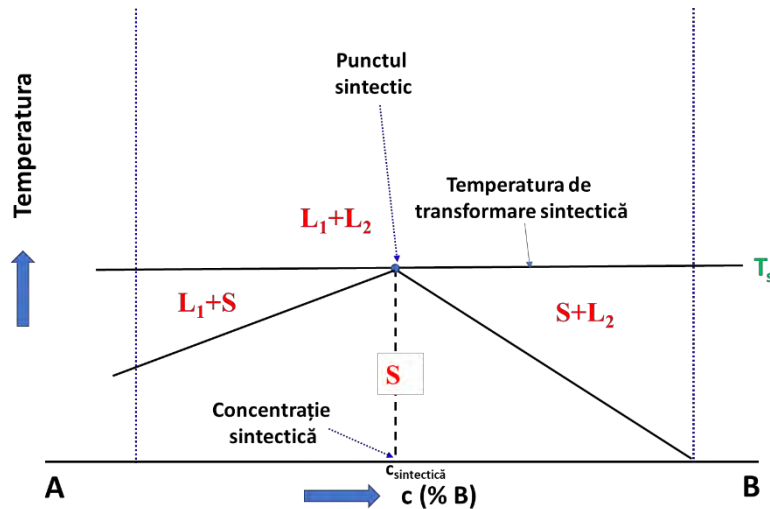


Figura 2.49. Reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare sintectică.

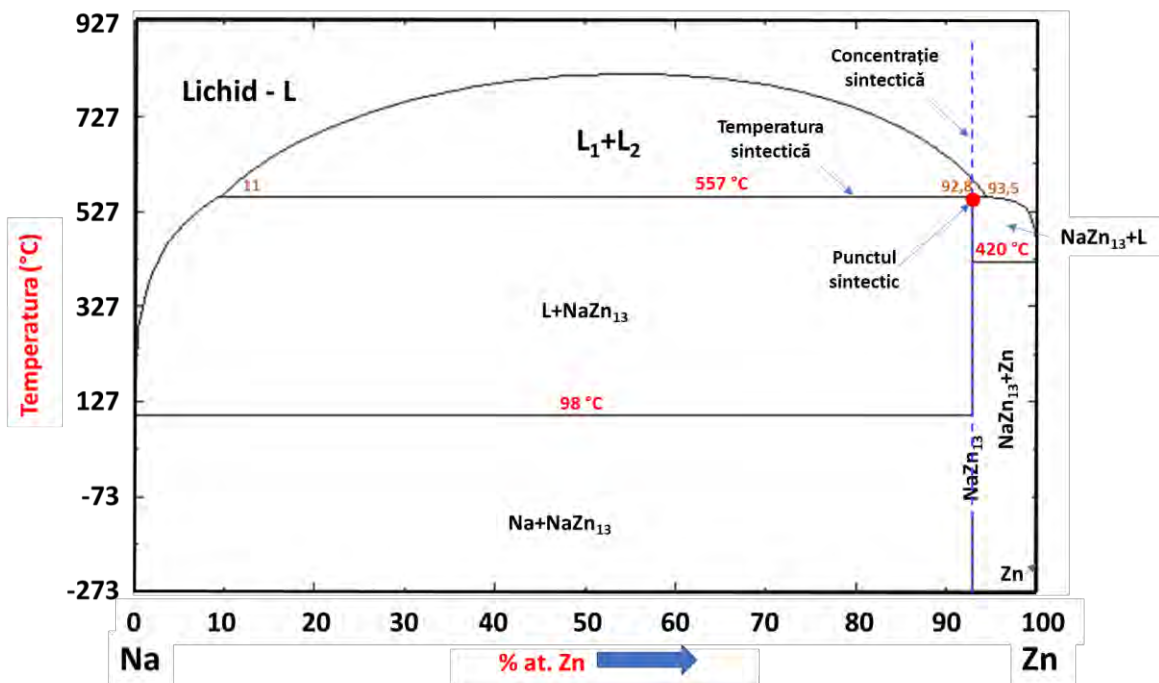
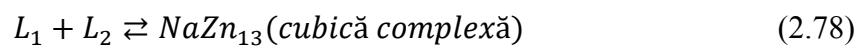


Figura 2.50. Diagrama Na-Zn – modificată după [5].

Figura 2.49 arată reprezentarea schematică a unei porțiuni dintr-o diagramă de fază binară în care avem transformare sintectică. Sistemele binare care prezintă transformare sintectică ar trebui să aibă porțiuni în diagramă similare cu cea prezentată în figură. Sistemul binar de aliaje Zn-Na prezintă reacție sintectică. Diagrama de fază a acestui sistem este redată în figura 2.50. La temperatura de 557 °C cele două lichide L_1 și L_2 reacționează și formează solidul NaZn_{13} . Lichidul

L_1 are o concentrație de aproximativ 11 % at. Zn, iar lichidul L_2 are 93,5% at. Zn. Solidul NaZn_{13} este un compus chimic care are o concentrație de 92,8 % at. Zn și deci concentrația sintectică este de 92,8 % Zn. Compusul chimic are o structură cristalină cu simetrie cubică complexă. Reacția sintectică este următoarea:



3. DIFUZIA ȘI AUTODIFUZIA

3.1. Considerații generale

Difuzia reprezintă deplasarea atomilor (ionilor), modificarea pozițiilor lor în sistemele fizico-chimice (corpuri), în toate cele trei stări de agregare (gazoasă, lichidă și solidă). Deplasarea atomilor în corpurile cu diferite stări de agregare determină un transport de masă. Distanța pe care se deplasează atomii prin difuzie este mult mai mare comparativ cu distanțele interatomice. Distanțele interatomice sunt de ordinul Ångströmilor ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), iar distanțele pe care se deplasează atomii sunt cu multe ordine de mărime peste aceste distanțe. Spre exemplu, distanța dintre doi atomi poziționați în colțurile structurii cubice cu volum centrat a fierului este de $2,86 \text{ \AA}$ ($2,86 \cdot 10^{-10} \text{ m}$), iar distanța parcursă de un atom de fier poate să fie de câțiva centimetri (10^{-2} m). Se vede clar că distanța parcursă în acest caz este mai mare cu 10^8 comparativ cu distanța interatomică, adică mai mare de o sută de milioane de ori. Deplasarea prin difuzie este determinată de agitația termică a atomilor din material. Agitația termică este dependentă de temperatură și crește în paralel cu creșterea temperaturii. Mișcarea fiecărui atom individual prin activare termică (excitare) este sursa energiei de activare a procesului de difuzie. Dacă un atom primește suficientă energie termică el este activat și se deplasează din poziția ocupată la un moment dat într-o poziție învecinată, și tot așa mai departe. Difuzia nu reprezintă deplasarea atomilor luați individual ci fluxul macroscopic de atomi care este rezultat din mișcarea acestora. În cazul în care avem o distribuție uniformă a atomilor în material deplasarea atomilor este întâmplătoare. Dacă avem o distribuție care nu este uniformă, cum ar fi existența unui gradient de concentrație va rezulta un flux de atomi care va tinde să ducă la egalizarea compoziției chimice (uniformizarea compoziției chimice). Difuzia se poate produce atât în materiale care au un singur component (un singur element chimic) cât și când în material există două sau mai multe elemente chimice. Deplasarea atomilor în structura unui material care are o singură specie de atomi se numește autodifuzie. În acest caz nu avem o egalizare a concentrației, o uniformizare a acesteia ci doar schimbarea pozițiilor atomilor între ei. Dacă avem difuzia unui element chimic într-un alt element chimic se disting două tipuri de difuzie:

- difuzia atomică;
- difuzia de reacție.

Difuzia atomică reprezintă deplasarea unei specii de atomi în structura unei alte specii de atomi și are ca efect modificarea compoziției chimice fără a modifica fazele. Difuzia de reacție duce la formarea unei noi faze, la reacția elementelor chimice implicate.

Procesul de difuzie este unul de o importanță extremă atât din punct de vedere aplicativ cât și din punct de vedere științific. Difuzia stă la baza celor mai de seamă procese care au loc în metale și aliaje:

- solidificări;
- recristalizări;
- tratamente termochimice;
- sinterizare;
- precipitarea fazelor secundare;
- etc.

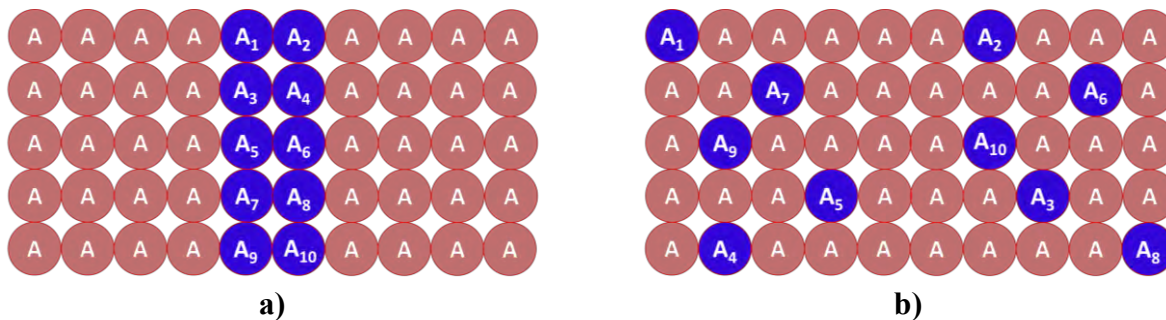


Figura 3.1. Procesul de autodifuzie: **a)** poziția atomilor la momentul t_1 și **b)** poziția atomilor la timpul t_2 . A_1, A_2, \dots, A_{10} sunt atomi marcați.

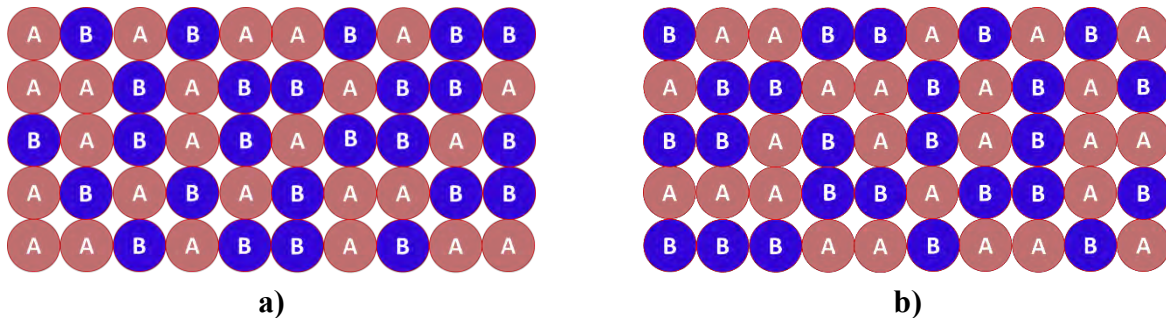


Figura 3.2. Procesul de difuzie în cazul soluțiilor solide de substituție: **a)** poziția atomilor la momentul t_1 și **b)** poziția atomilor la timpul t_2 .

Atomii se deplasează dintr-o anumită poziție în poziție vecină prin salturi atomice care duc la crearea unor fluxuri macroscopice. În figura 3.1 este ilustrat modul de deplasare al atomilor într-un element pur - autodifuzia. În figura 3.1a este reprezentat aranjamentul atomilor la momentul t_1 - momentul de început al autodifuziei. Cu A_1, A_2, \dots, A_{10} sunt numerotați atomii marcați care sunt de același tip cu ceilalți atomi din material. La un anumit moment t_2 , pozițiile atomilor marcați sunt cu totul altele comparativ cu momentul t_1 . Poziționarea atomilor între două momente diferite, t_1 și t_2 , din timpul autodifuziei este ilustrat în figura 3.1b. Poziționarea atomilor

la două momente distincte pe durata procesului de difuzie în cazul unei soluții solide de substituție (cu două tipuri de atomi) este ilustrat în figura 3.2.

3.2. Mecanisme de difuzie

Mișcarea atomilor în cristale se poate produce prin mai multe mecanisme. Mecanismele de difuzie posibile în elemente pure și în cazul soluțiilor solide de substituție sunt reprezentate schematic în figura 3.3. După cum se poate remarca sunt identificate 4 tipuri de mecanisme. Un prim mecanism este schimbarea locurilor între doi atomi aflați în poziții atomice învecinate. Al doilea mecanism este reprezentat de difuzia ciclică. În cadrul acestui mecanism se poate imagina deplasarea ciclică a mai multor atomi. Acest inel format prin deplasarea mai multor atomi se numește inel Zener. Un al treilea mecanism poate fi deplasarea prin internoduri. Cu toate că avem fie element pur, fie soluție solidă de substituție, putem să avem atomi situați interstițial așa cum este ilustrat în figură.

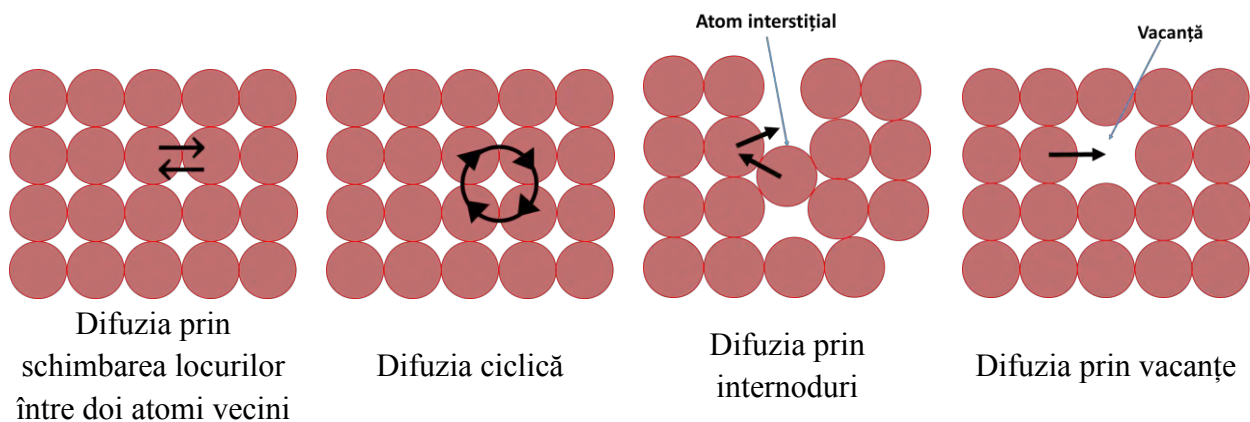


Figura 3.3. Mecanismele de difuzie posibile - autodifuzie și în cazul soluțiilor solide de substituție.

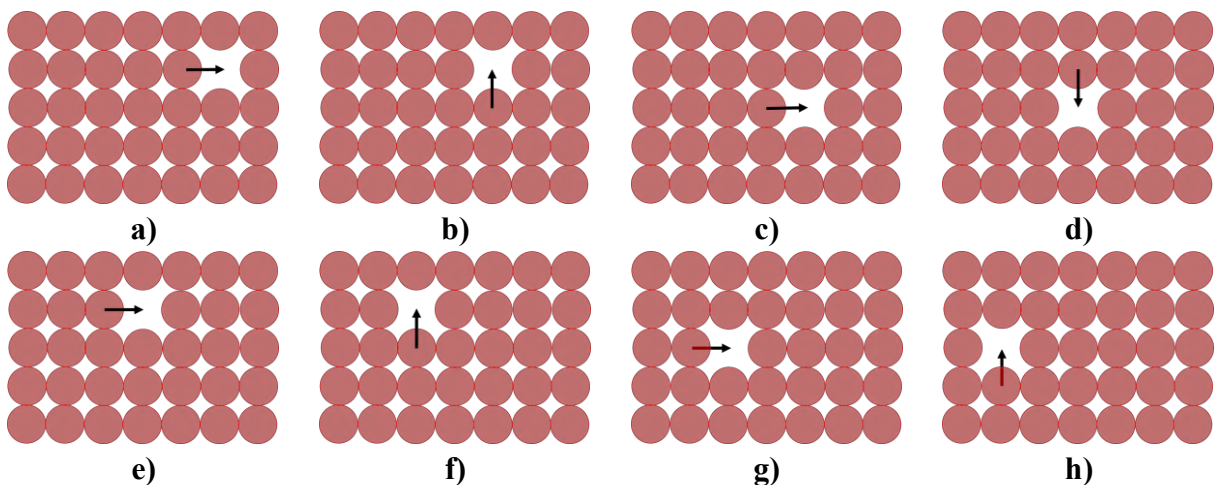


Figura 3.4. Exemplu de deplasare al unei vacanțe într-un cristal.

Cel de al patrulea mecanism de difuzie este și cel mai probabil și este reprezentat de difuzia prin vacanțe. Cum în toate cristalele vom găsi vacanțe, într-un număr mai mare sau mai mic, cel mai simplu mod de deplasare este ocuparea vacanței de către un atom învecinat. În locul atomului deplasat în vacanță se formează o nouă vacanță care poate fi ocupată de către un atom învecinat și așa mai departe. Deplasarea unei vacanțe prin ocuparea succesivă de către atomi într-un cristal este reprezentată schematic în figura 3.4.

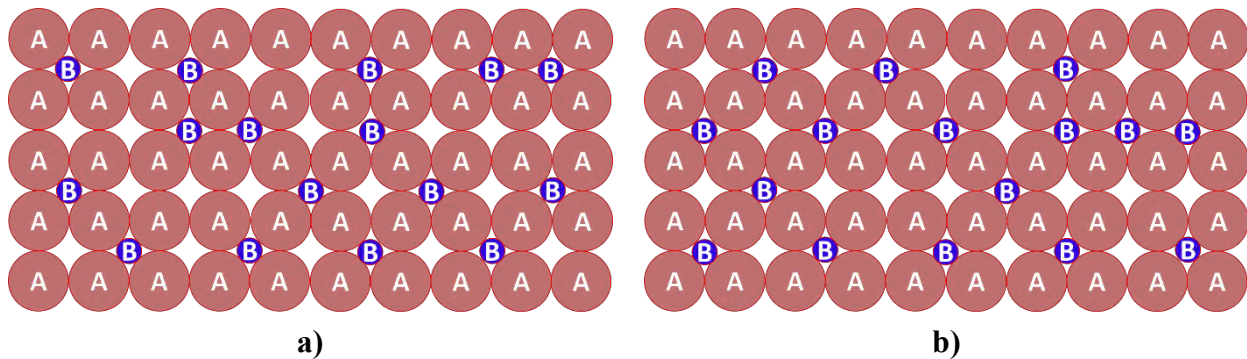


Figura 3.5. Procesul de difuzie în cazul soluțiilor solide interstițiale: a) poziția atomilor la momentul t_1 și b) poziția atomilor la timpul t_2 .

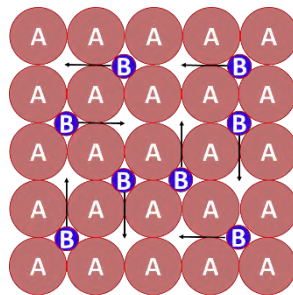


Figura 3.6. Mecanismul difuziei în cazul soluțiilor solide interstițiale.

Modificarea pozițiilor atomilor în cazul soluțiilor solide interstițiale este ilustrat în figura 3.5. Se poate observa că în acest caz avem o deplasare a atomilor aflați în interstiții, atomii de tip B. Deoarece în cazul soluțiilor solide interstițiale atomii aflați în interstiții au o dimensiune redusă comparativ cu ceilalți ei se pot deplasa cu o mai mare ușurință dintr-o poziție interstițială într-o altă poziție interstițială. Atomii de tip A se pot deplasa cu o mult mai mare greutate comparativ cu atomii de tip B. Când se analizează difuzia în soluțiile solide interstițiale este analizat în cvasiunanimitate doar deplasarea atomilor interstițiali. Difuzia producându-se prin internoduri atomii fac salturi dintr-un interstițiu într-un alt interstițiu învecinat așa cum este arătat în figura 3.6.

3.2.1. Salturile atomice și energia de activare

Agitația termică și fluctuațiile termice sunt cauzele care generează difuzia și autodifuzia. Pentru ca un atom să treacă dintr-o poziție atomică într-o altă poziție atomică vecină trebuie să aibă o anumită energie. Energia necesară trecerii dintr-o poziție atomică într-o altă poziție atomică este furnizată de către fluctuațiile termice. Salturile atomice au loc cu o anumită frecvență și este nevoie de o energie de activare pentru ca salturile să aibă loc. Legătura matematică între energia de activare și frecvența salturilor este următoarea:

$$f = \nu \cdot e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}} \quad (3.1)$$

În expresia de mai sus avem:

- f - frecvența salturilor cu care un atom sare dintr-o poziție atomică în alta;
- ν - frecvența de vibrație a atomilor;
- Q_a - energia de activare a difuziei (se măsoară în J/mol sau eV/atom);
- R - constanta universală a gazului ideal-constantă molară a gazelor (8,31 J/mol/K sau $8,62 \cdot 10^{-15}$ eV/atom/K);
- T - temperatura.

3.3. Legile difuziei

Difuzia în corpurile solide este guvernată din punct de vedere matematic de două legi numite legile difuziei sau legile lui Fick. Există două legi ale difuziei. Prima lege a difuziei ne dă viteza cu care se realizează difuzia. Cea de a doua lege a difuziei ne dă dependența difuziei de timp. Cea de a doua lege a difuziei decurge din prima.

3.3.1. Prima lege a difuziei. Prima lege a lui Fick

Fluxul de atomi ce străbate în unitatea de timp o suprafață perpendiculară pe axa x este definit de relația matematică:

$$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (3.2)$$

și reprezintă prima lege a difuziei. În relația matematică a primei legi a difuziei termenii reprezintă:

- J_i este fluxul de atomi de tipul i sau curentul de difuzie care trece prin unitatea de suprafață;
- D_i este coeficientul de difuzie al unei particule din componentul i ;
- c_i reprezintă concentrația elementului i ;
- x direcția de deplasare;

- dc_i/dx gradientul concentrației cu dimensiune L^{-4} .

Coeficientul de difuzie D se mai numește și difuzivitate și este legat de frecvența salturilor atomice prin relația:

$$D = \beta \cdot b^2 \cdot f \quad (3.3)$$

unde β reprezintă numărul direcțiilor posibile în care un atom poate sări și este inversul coordinației Z , $\beta=1/Z$. Mărimea unui salt este distanța dintre două plane și este notată cu b . Dacă înlocuim expresia frecvenței salturilor atomice determinată în paragrafele anterioare ($f = \nu \cdot e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}}$) în expresia coeficientului de difuzie obținem:

$$D = \beta \cdot b^2 \cdot \nu \cdot e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}} \quad (3.4)$$

Unitatea de măsură pentru coeficientul de difuzie este cm^2/s . Expresia coeficientului de difuzie de mai sus se mai poate scrie astfel:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{Q_a}{R \cdot T}} \quad (3.5)$$

unde avem:

$$D_0 = \beta \cdot b^2 \cdot \nu \quad (3.6)$$

Coeficientul de difuzie este dependent exponențial de temperatura, acesta crește odată cu creșterea temperaturii. D_0 , Q_a și R sunt constante. Coeficientul de difuzie reprezintă numărul de atomi care difuzează într-o secundă printr-o suprafață egală cu unitatea care este perpendiculară pe direcția fluxului la o modificare a concentrației egală cu unitatea ($\frac{dc_i}{dx} = 1$).

În cazul în care avem modificări ale concentrației pe toate direcțiile, difuzie tridimensională, prima lege a difuziei devine:

$$J_i = -D_i \cdot \nabla c_i \quad (3.7)$$

∇ este hamiltonianul sistemului (operatorul lui Hamilton). Dacă avem un singur element care formează un flux prima lege a difuziei pentru cazul tridimensional devine:

$$J = -D \cdot \nabla c \quad (3.8)$$

În cazul monodimensional este:

$$J = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.9)$$

3.3.2. Legea a doua a difuziei. Legea a doua a lui Fick

Legea a doua a difuziei derivă din prima lege și ne dă variația concentrației în funcție de timp, dc/dt . Variația concentrației este de fapt variația fluxului de atomi cu distanța. Astfel, pentru cazul monodimensional avem:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} \quad (3.10)$$

În prima lege a difuziei introducem expresia fluxului de atomi și obținem:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{dJ}{dx} = \frac{d}{dx} \left(D \cdot \frac{dc}{dx} \right) = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.11)$$

Legea a doua a difuziei pentru cazul monodimensional este:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3.12)$$

Pentru cazul tridimensional legea a doua a difuziei devine:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx} \left(D_x \cdot \frac{dc}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left(D_y \cdot \frac{dc}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left(D_z \cdot \frac{dc}{dz} \right) \quad (3.13)$$

Dacă avem un mediu izotrop (proprietăți fizice identice în toate direcțiile) avem $D_x=D_y=D_z=D$ și relația 3.13 devine:

$$\frac{dc}{dt} = D \cdot \Delta c \quad (3.14)$$

unde Δ este operatorul lui Laplace, laplacianul sistemului.

3.3.3. Autodifuzia

În cazul autodifuziei, când avem componentul care difuzează identic cu solventul, coeficientul de difuzie se notează cu D^* (coeficientul de autodifuzie) și legea întâi a difuziei se poate scrie:

$$J = -D^* \cdot \nabla c \quad (3.15)$$

În cazul difuziei monodimensionale avem:

$$J = -D^* \cdot \frac{dc}{dx} \quad (3.16)$$

3.4. Difuzia în soluții solide

Difuzia în cazul formării soluțiilor solide trebuie considerată separat în funcție de tipul soluției solide: interstițiale sau de substituție.

3.4.1. Difuzia în soluțiile solide interstițiale

În cazul soluțiilor solide interstițiale dizolvatul este mult mai mobil, se poate deplasa mult mai ușor, comparativ cu solvențul (autodifuzie) și putem considera că avem doar deplasarea atomilor interstițiali.

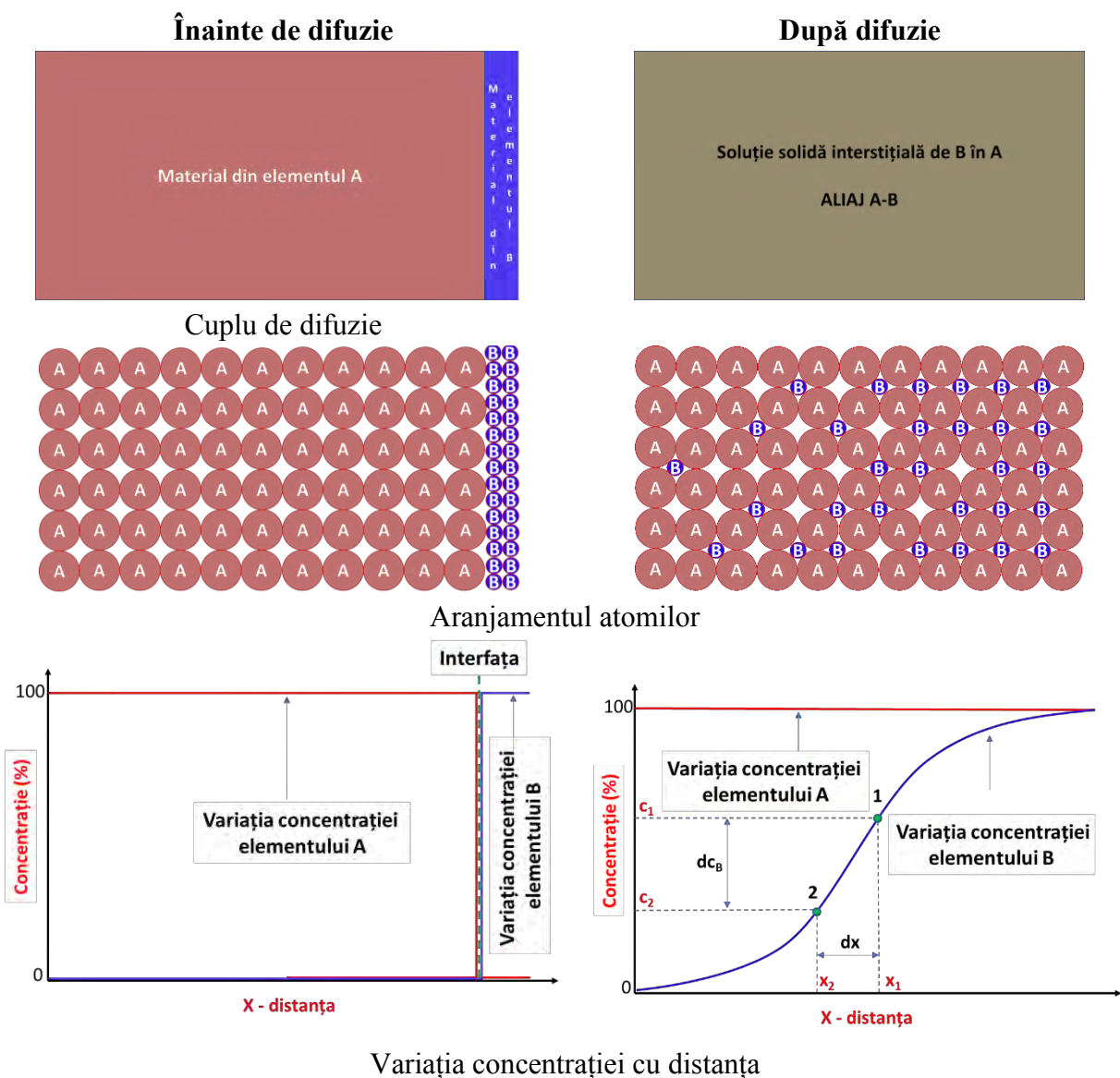


Figura 3.7. Difuzia interstițială, cuplu de difuzie, aranjamentul atomilor și curbele de penetrare.

Dacă considerăm o soluție solidă interstițială în care dizolvatul este format din atomi de tip B și solventul atomi de tip A se va forma un curent de atomi de tip B. Un cuplu de difuzie A-B (două blocuri de element pur aflate în contact) și curbele de penetrare ilustrând difuzia interstițială este arătat în figura 3.7. Trebuie specificat că dintre elementele cele mai importante care difuzează interstițial pentru a forma cuplu de difuzie în stare solidă ar putea fi B și C. Azotul și hidrogenul (elemente pure) ar putea fi doar sub formă gazoasă sau lichidă în cuplul de difuzie. Atomii de tip B creează un flux de atomi, J_B , de la B la A și pătrund în interstițiile solventului A formând soluția solidă interstițială. Variația de concentrație a atomilor B în material pe distanța dx este dc_B și fluxul de atomi este:

$$J_B = -D_B \cdot \frac{dc_B}{dx} \quad (3.17)$$

3.4.2. Difuzia în soluții solide de substituție

În cazul soluțiilor solide de substituție difuzia este mai complicată. Complexitatea rezidă din participarea la difuzie a două specii de atomi și nu doar una precum în cazul soluțiilor solide interstițiale. Explicarea difuziei în soluțiile solide de substituție se poate face prin folosirea unui cuplu de difuzie. Figura 3.8 prezintă cuplul de difuzie, aranjamentul atomilor și curbele de penetrare în cazul difuziei substituționale. Viteza de difuzie a elementului A este dată de:

$$J_A = -D_A \cdot \frac{dc_A}{dx} \quad (3.18)$$

Iar viteza de difuzie a elementului B este:

$$J_B = -D_B \cdot \frac{dc_B}{dx} \quad (3.19)$$

Coeficienții de difuzie ai celor două elemente D_A (coeficientul de difuzie al elementului A în B) și D_B (coeficientul de difuzie al elementului B în A) nu sunt egali ($D_A \neq D_B$), iar viteza de difuzie a celor două elemente variază și ea,

Cea de a doua lege a difuziei pentru aceste două elemente se scrie:

$$\frac{dc_A}{dt} = D_A \cdot \frac{d^2c_A}{dx^2} \quad (3.20)$$

și

$$\frac{dc_B}{dt} = D_B \cdot \frac{d^2c_B}{dx^2} \quad (3.21)$$

Pentru timpi diferiți profilul curbelor de concentrație va fi diferit pentru un cuplu de difuzie A-B. În figura 3.9 sunt reprezentate curbele de concentrație pentru trei timpi, t_0 , t_1 și t_2 ($t_0 < t_1 < t_2$). Timpul t_0 reprezintă momentul inițial.

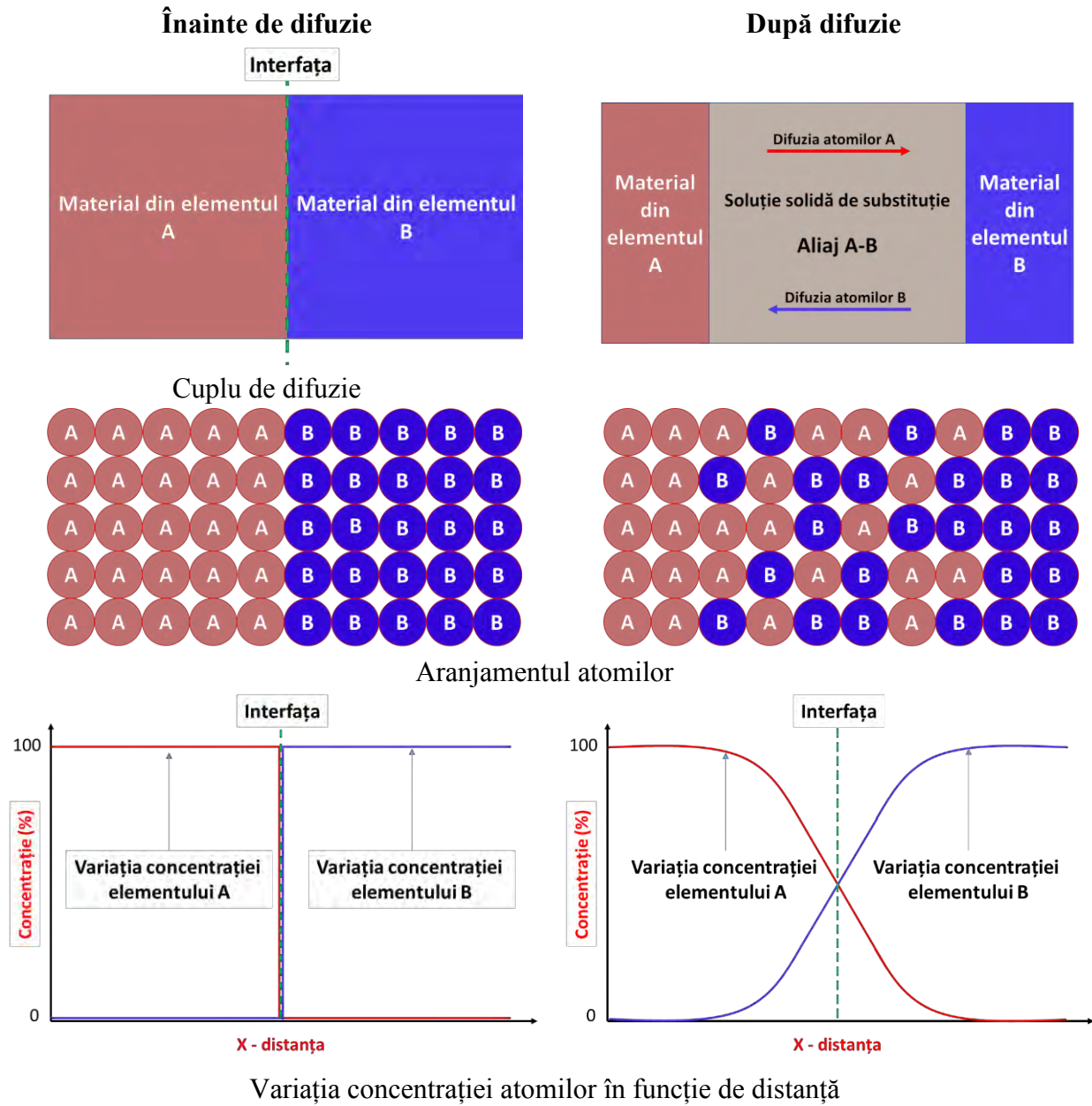


Figura 3.8. Difuzia substituțională, cuplu de difuzie, aranjamentul atomilor și curbele de penetrare.

Cunoscând curbele de variație ale concentrației elementelor în raport cu distanța de pătrundere x , curbe care se pot determina experimental, și timpul de difuzie se pot determina coeficienții de difuzie D_A și D_B . Având doi coeficienți de difuzie care sunt diferiți (D_A și D_B) difuzia elementului A în B și a elementului B în A se va face cu viteză diferită. Ecuația Darken este ecuația care face legătura între concentrația a două elemente și coeficientul lor de difuzie. Ecuația Darken este:

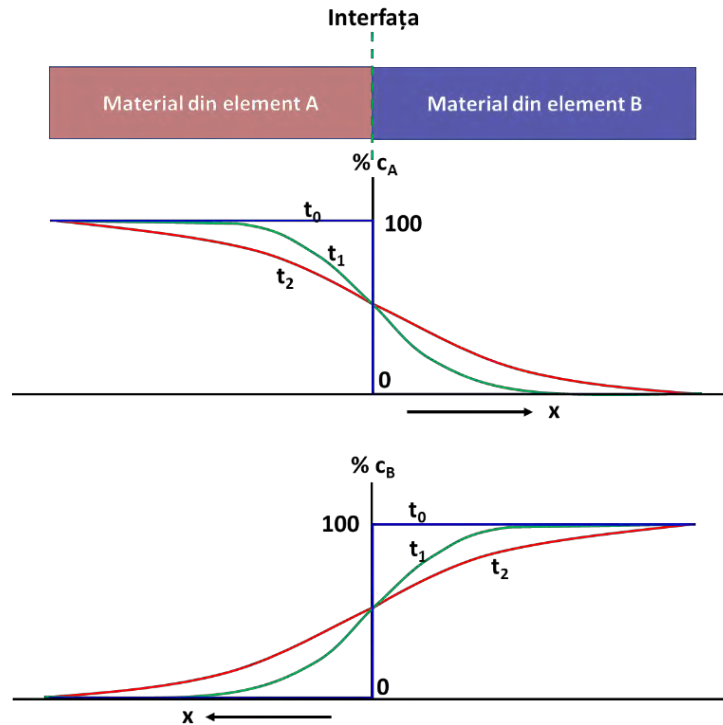


Figura 3.9. Cuplu de difuzie A-B și curbele de penetrare ale elementului A în B și B în A la trei momente diferite în apropierea interfeței (t_0 momentul inițial, $t_0 < t_1 < t_2$).

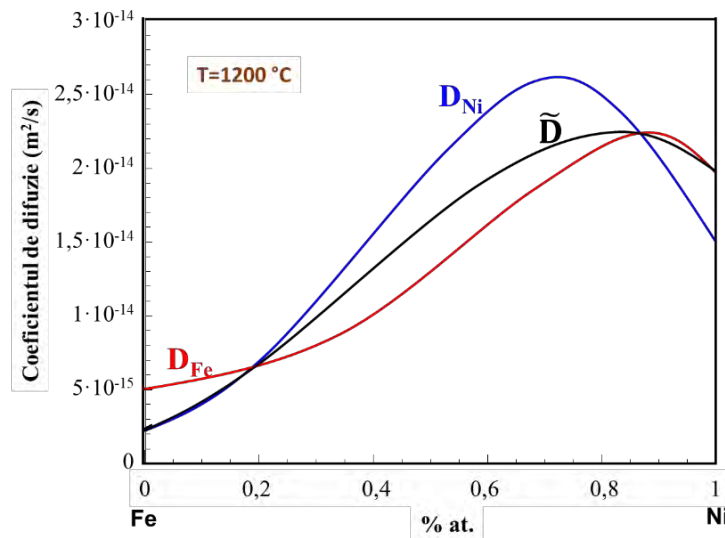


Figura 3.10. Variația coeficientului de difuzie al Fe în Ni (D_{Fe}), coeficientul de difuzie al Ni în Fe (D_{Ni}) și coeficientului de interdifuzie (\tilde{D}) în funcție de compoziție [6].

$$\tilde{D} = X_A D_A + X_B D_B \quad (3.22)$$

- \tilde{D} se numește coeficientul de difuzie chimică sau coeficient de interdifuzie;
- X_A și X_B sunt fracțiile atomice ale celor doi componenți;

D_A și D_B sunt coeficienți de difuzie parțiali sau intrinseci. Dependența de fracțiile atomice și de coeficienții de difuzie intrinseci a coeficientului de interdifuzie este arătată grafic pentru sistemul Fe-Ni în figura 3.10. În figură se poate observa variația coeficientului de difuzie al Fe în Ni (D_{Fe}), coeficientul de difuzie al Ni în Fe (D_{Ni}) și coeficientului de interdifuzie (\tilde{D}) în funcție de compoziția aliajelor Fe-Ni.

3.5. Efectul Kirkendall

S-a pus în evidență faptul că, în soluțiile solide binare, unde cele două specii de atomi pot difuza una în structura celeilalte, viteza cu care se deplasează prima specie de atomi în structura celei de a doua și, respectiv, viteza celei de a doua specii de atomi în structura primei specii de atomi sunt diferite. Pentru prima dată acest efect a fost pus în evidență de către Smigelskas și Kirkendall, iar deplasarea cu viteză diferă a speciilor de atomi una în structura celeilalte se numește efect Kirkendall. Experimentul original prin care s-a demonstrat deplasarea cu viteză diferită a celor două specii de atomi s-a realizat pe un cuplu de difuzie format din cupru și zinc. În acel experiment s-a studiat difuzia cuprului și a zincului în zona de compoziții unde zincul se dizolvă în cupru și aliajul format păstrează structura cristalină caracteristică a cuprului – cubică cu fețe centrate (alamele alfa). Reprezentarea schematică a unui cuplu de difuzie pentru evidențiere efectului Kirkendall este arătată în figura 3.11.

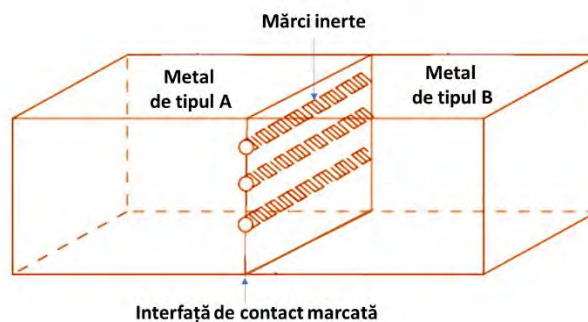


Figura 3.11. Cuplu de difuzie pentru evidențiere efectului Kirkendall cu interfață de contact marcată cu mărci inerte [7].

În cuplu de difuzie se observă cele două blocuri metalice, primul din metal de tipul A și cel de al doilea din metal de tipul B cu interfață de contact marcată cu mărci inerte. Mărcile inerte nu difuzează, nu pătrund în rețele cristaline ale celor două metale. În experimente aceste mărci inerte sunt niște fire metalice. Firele metalice sunt din materiale refractare, cum ar fi wolframul. Aceste fire sunt referințe în procesul de difuzie pentru cuplul de difuzie studiat. Pentru a studia difuzia în

acest sistem va fi nevoie să creștem temperatura la temperaturi apropiate de temperatura de topire a constituentului cu cea mai mică temperatură de topire și să menținem la acea temperatura o perioadă îndelungată (de ordinul orelor sau chiar zilelor în funcție de cuplul de difuzie studiat) pentru a permite celor două specii de atomi să pătrundă unul în structura cristalină a celuilalt. După ce procesul de difuzie a avut loc, specimenul studiat, cuplul de difuzie studiat, este răcit la temperatura ambientală și studiat din punct de vedere chimic. După analiza chimică se trasează curbele de penetrare. Curbe de penetrare au fost trasate pe multe alte cupluri de difuzie înaintea de acest experiment, dar în acest caz s-a observat o deplasare a mărcilor inerte în timpul procesului de difuzie similar cu reprezentarea grafică din figura 3.12. În figură sunt reprezentate pozițiile mărcilor inerte înainte de difuzie și după difuzie în cuplul Kirkendall, zona de difuzie și curba de penetrare pentru elementul B și distanța pe care s-au deplasat mărcile inerte. Distanța pe care s-au deplasat mărcile este măsurabilă cu toate că nu este mare și s-a demonstrat că variază cu pătratul timpului de menținere la temperatura de difuzie. Deplasarea mărcilor inerte demonstrează că deplasarea atomilor B s-a realizat mai repede comparativ cu deplasarea atomilor de tip A. Interfața originală se numește interfața Matano, iar interfața nouă (noua poziție a mărcilor inerte) se numește interfața Kirkendall.

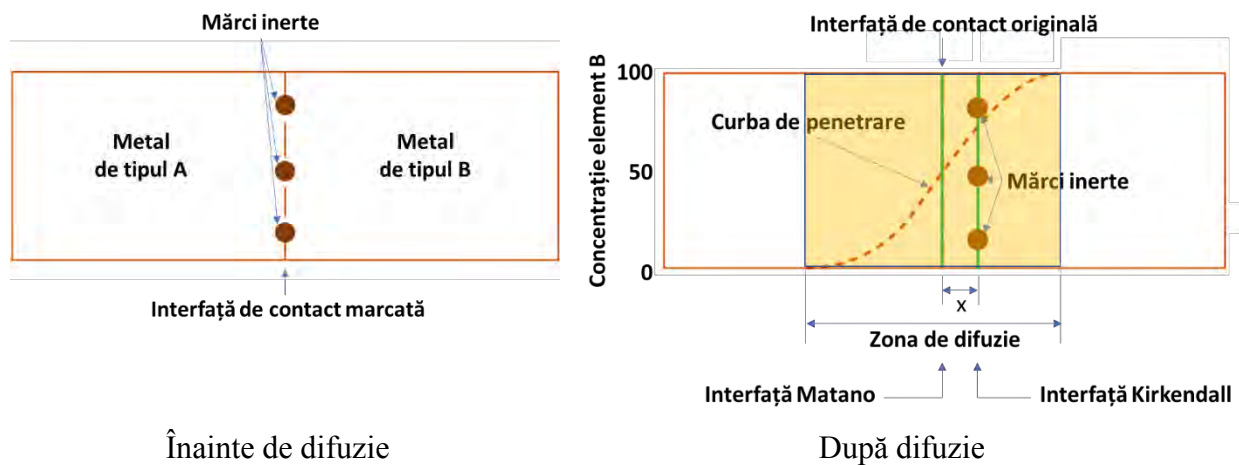


Figura 3.12. Deplasarea mărcilor inerte într-un cuplu de difuzie – efectul Kirkendall.

Prin efectul Kirkendall s-a demonstrat că două metale difuzează cu viteze diferite unul în structura celuilalt și experimental s-a opus în evidență că elementele cu punct de topire mai mic difuzează mai repede. Ca urmare a difuziei cu viteze diferite într-un cuplu de difuzie o să apară porțiuni din material care se comprimă și altele care se dilată. Fluxurile de atomi care se creează într-un cuplu de difuzie duc la formarea de vacanțe și tot odată la formarea de pori. Pe lângă formarea de vacanțe și pori, în apropierea interfeței cuplului de difuzie apar regiuni cu tensiuni, tensiuni de comprimare și tensiuni de întindere. Formarea porilor și apariția zonelor în care apar tensiuni de comprimare și respectiv tensiuni de întindere este ilustrată grafic în figura 3.13 pentru un cuplu de difuzie Cu-Ni.

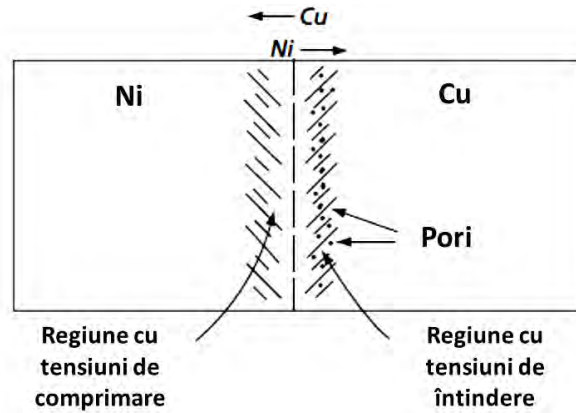


Figura 3.13. Reprezentarea schematică a formării de regiuni cu tensiuni de comprimare și tensiuni de întindere într-un cuplu de difuzie cupru-nichel unde cuprul difuzează mai repede în nichel comparativ cu difuzia nichelului în cupru [7].

3.6. Difuzia la suprafață, la limita de grăunți și în volum

Dacă ținem seama de alcătuirea unui material, suprafața materialului, grăunți, limite de grăunți, distingem modurile de difuzie care pot avea loc, în funcție de locul din material. Altfel, disting:

- difuzia la suprafața materialului;
- difuzia la limitele de grăunți;
- difuzia în volum.

Difuzia la suprafață, difuzia în volum și difuzia la limita de grăunți pentru corpurile solide este reprezentată schematic în figura 3.14. Constituția materialului este diferită la suprafața sa, la limitele de grăunți și în volum. Atomii se pot deplasa cu o mai mare sau cu o mai mică viteză de difuzie în funcție de locul din material unde se găsesc. Difuzia la suprafața s-a demonstrat că se realizează cel mai repede, fiind urmată de difuzia la limitele de grăunți. Difuzia în volum s-a demonstrat a fi cea mai lentă. Energiile de activare (Q_a) în funcție de locul unde se află atomul se găsesc în următoarea relație:

$$Q_{a-suprafață} < Q_{a-limită} < Q_{a-volum} \quad (3.23)$$

Ținând cont de legea difuziei și de relația între energiile de activare rezultă că relația între coeficienții de difuzie corespunzători fiecărei loc din material este:

$$D_{suprafață} > D_{limită} > D_{volum} \quad (3.24)$$

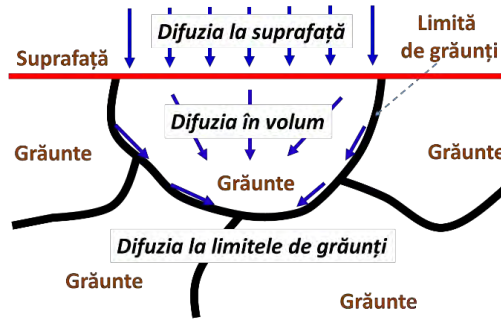


Figura 3.14. Difuzia la suprafață, difuzia în volum și difuzia la limita de grăunți pentru corpurile solide.

În figura 3.15 este arătată dependența de temperatură a coeficienților de autodifuzie ai fierului CFC pentru difuzia la suprafață, în volum și la limita de grăunți de temperatură. Toți cei trei coeficienți cresc odată cu creșterea temperaturii, iar $D_{\text{suprafață}}(\text{Fe} - \text{CFC}) > D_{\text{limită}}(\text{Fe} - \text{CFC}) > D_{\text{volum}}(\text{Fe} - \text{CFC})$.

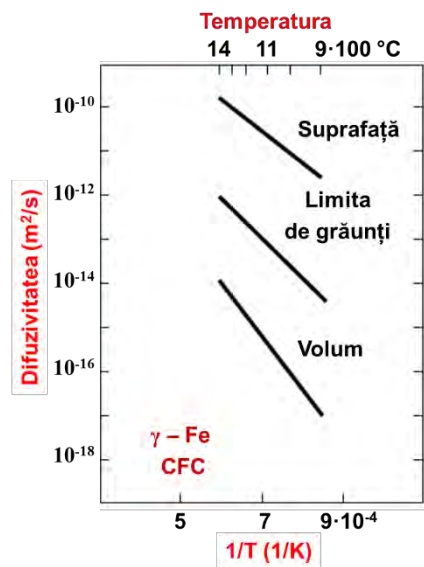


Figura 3.15. Dependența de temperatură a coeficienților de autodifuzie ai fierului pentru difuzia la suprafață, în volum și la limita de grăunți.

3.7. Factori care influențează difuzia

Factorii care influențează difuzia sunt multipli, dintre aceștia cei mai importanți sunt temperatura, timpul și concentrația. De asemenea, difuzia este sensibilă la tipul de structură sau la neregularitățile existente. Spre exemplu autodifuzia este mai mică în cazul fierului cu structură CFC comparativ cu autodifuzia în fierul CFC dacă datele sunt extrapolate la temperatura de

transformare polimorfă. Similar este și în cazul taliului pentru aceleași tipuri de structuri. Structura CFC este mai densă comparativ cu structura CVC. Scăderea simetriei cristalului poate duce la variații ale difuziei pe diferite direcții. Bismutul, spre exemplu, în structura cubică coeficientul de autodifuzie este izotrop, iar în structura ortorombică poate să varieze cu până la 10^6 în funcție de direcția din rețea. Difuzia este sensibilă la numărul vacanțelor, la limitele de grăunți și la dislocații. Pe de altă parte, în general, în materialele policristaline dimensiunea grăunților este mare, iar suprafața specifică și limitele de grăunți sunt mici raportate la volumul materialului și astfel difuzia principală este în volum. În cazul materialelor cu dimensiune de cristalit foarte mică, cazul nanoparticulelor, cazul materialelor amorfe difuzia crește ca urmare a neregularităților, defectelor sau suprafeței specifice mari.

Variația coeficienților de difuzie cu temperatura și tipul difuziei (interstițială, de substituție, autodifuzie) pentru mai multe elemente chimice este prezentată în figura 3.16. Se poate observa că avem coeficienți de difuzie mai mari pentru difuzia interstițială (C în Fe alfa și C în Fe gama) comparativ cu difuzia substituțională (de ex. Fe în Fe CVC și Fe în Fe CFC).

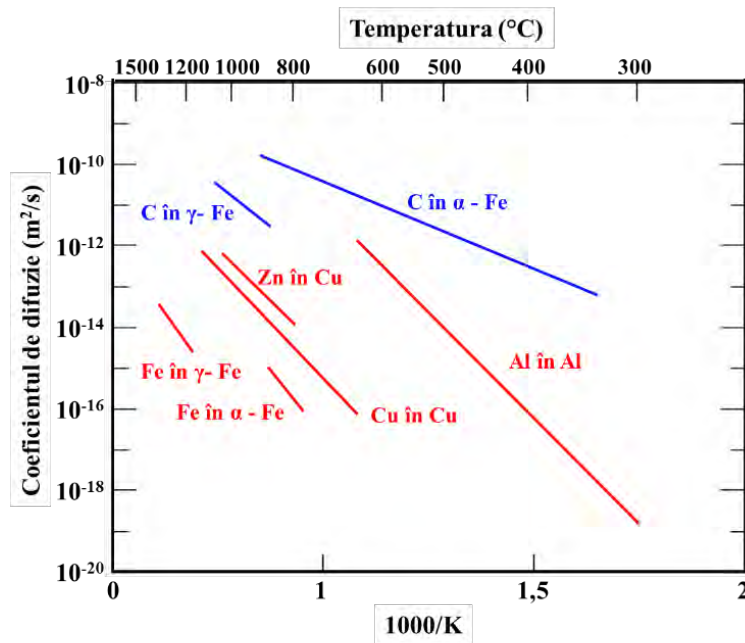
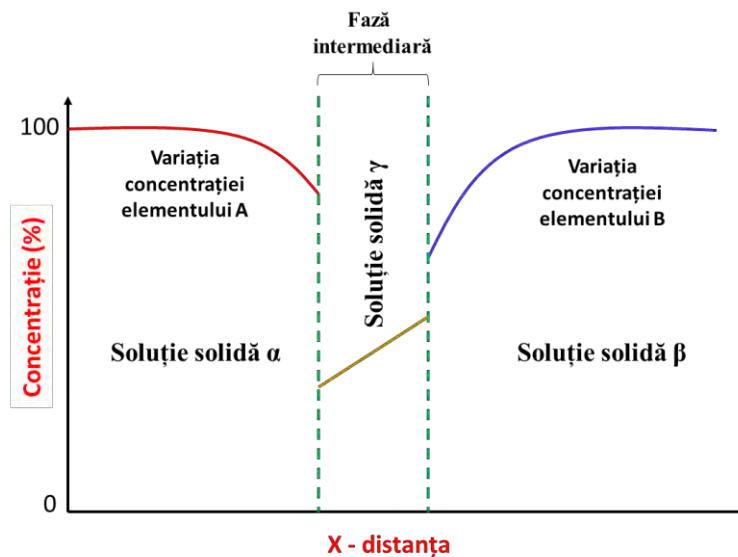


Figura 3.16. Variația coeficienților de difuzie cu temperatura și tipul difuziei (interstițială, de substituție, autodifuzie) pentru mai multe elemente [8].

Difuzia interstițială este mai ușor de realizat comparativ cu difuzia substituțională și, astfel, coeficienții de difuzie în cazul elementelor care difuzează interstițial sunt mult mai mari (câteva ordine de mărime) comparativ cu coeficienții de difuzie pentru elementele care difuzează substituțional. În tabelul 3.1 sunt date exemple ale energiilor de activare și coeficientului de difuziune pentru diverse tipuri de atomi.

Tabelul 3.1. Energia de activare și coeficientul de difuzie pentru diferite tipuri elemente chimice [8].

Tipul atomului care difuzează	Tipul atomului în care are loc difuzia	Structura cristalină a solventului	Tipul de difuzie	Energia de activare, Q_a		Valori calculate pentru coeficientul de difuzie la anumite temperaturi	
				kJ/mol	eV/atom	T(°C)	D(m ² /s)
Fe	Fe	CVC	Substituțională Autodifuzie	251	2,6	500	$3 \cdot 10^{-21}$
						900	$1,8 \cdot 10^{-15}$
Fe	Fe	CFC	Substituțională Autodifuzie	284	2,94	900	$1,1 \cdot 10^{-17}$
						1100	$7,8 \cdot 10^{-16}$
C	Fe	CVC	Interstițială	80	0,83	500	$2,4 \cdot 10^{-12}$
						900	$1,7 \cdot 10^{-10}$
C	Fe	CFC	Interstițială	148	1,53	900	$5,9 \cdot 10^{-12}$
						1100	$5,3 \cdot 10^{-11}$
Cu	Cu	CFC	Substituțională Autodifuzie	211	2,19	500	$4,2 \cdot 10^{-19}$
Zn	Cu	CFC	Substituțională	189	1,96	500	$4 \cdot 10^{-18}$
Al	Al	CFC	Substituțională Autodifuzie	144	1,49	500	$4,2 \cdot 10^{-14}$
Cu	Al	CFC	Substituțională	136	1,41	500	$4,1 \cdot 10^{-14}$
Mg	Al	CFC	Substituțională	131	1,35	500	$1,9 \cdot 10^{-13}$
Cu	Ni	CFC	Substituțională	256	2,65	500	$1,3 \cdot 10^{-22}$

**Figura 3.17.** Cuplu de difuzie, formarea unei faze intermediare – modificat după [7].

Difuzia este influențată și de solubilitatea unui element în celălalt. În cazul în care într-un sistem de aliaje binar format din atomi de tip A și atomi de tip B se formează și structuri intermediare (faze intermediare) după un anumit timp de difuzie la o anumită temperatură curbele de penetrare vor arăta precum cele reprezentate în figura 3.17. Odată cu atingerea limitei de solubilitate se va forma faza intermediară prin continuarea menținerii la temperatura la care a avut loc difuzia.

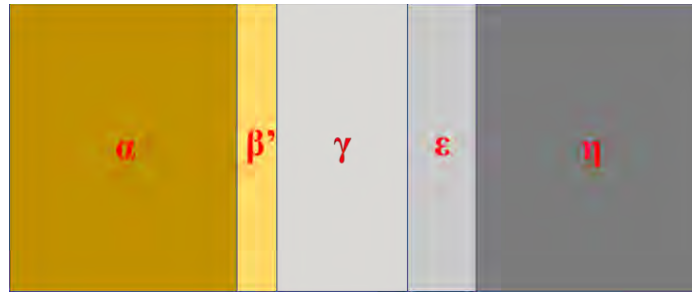


Figura 3.18. Cuplu de difuzie Cu-Zn după o anumită durată de menținere la temperatura la care se studiază difuzia – adaptat după [7].

Dacă în sistemul de aliaje există mai multe soluții solide intermediare, cum este cazul sistemului Cu-Zn după un anumit timp de difuzie la o temperatură stabilită materialul va arăta ca un material stratificat, având straturi din fiecare fază intermediară, iar la margine soluțiile solide terminale. Figura 3.18 prezintă schematic cum ar arăta un cupru de difuzie Cu-Zn după o anumită durată de menținere la temperatura de difuzie aleasă.

3.8. Soluții ale ecuațiilor de difuzie - aplicații în practică

3.8.1. Difuzia în regim staționar

Difuzia în regim staționar are loc în momentul în care gradientul de concentrație al speciei difuzante este constant, variația în timp este nulă. Matematic asta se exprimă prin:

$$\frac{dc}{dt} = 0 \quad (3.25)$$

Astfel, din legea a doua a lui Fick rezultă că:

$$\frac{d}{dx} \left(D \cdot \frac{dc}{dx} \right) = 0 \quad (3.26)$$

și că:

$$D \cdot \frac{dc}{dx} = \text{constant} \quad (3.27)$$

Pentru difuzia staționară D este independent de concentrație și astfel avem:

$$J = -D \cdot \frac{\Delta c}{\Delta x} \quad (3.28)$$

Un exemplu practic al difuziei staționare este difuzia hidrogenului printr-o tablă de metal. Difuzia hidrogenului printr-o placă de metal este utilizată pentru purificarea acestuia. Placa de metal utilizată este o tablă de paladiu. Într-o parte a tablei de paladiu avem amestec gazos în care avem hidrogen în amestec cu alte specii cum ar fi azotul, oxigenul sau vaporii de apă. Hidrogenul va trece de cealaltă parte a tablei de paladiu, difuzează selectiv, celelalte specii gazoase vor rămâne de aceeași parte a tablei. În cea de a doua parte a tablei unde hidrogenul difuzează presiunea este mai mică comparativ cu partea din care difuzează hidrogenul. Presiunea este menținută la valoare constantă. Exemplul este ilustrat în figura 3.19.

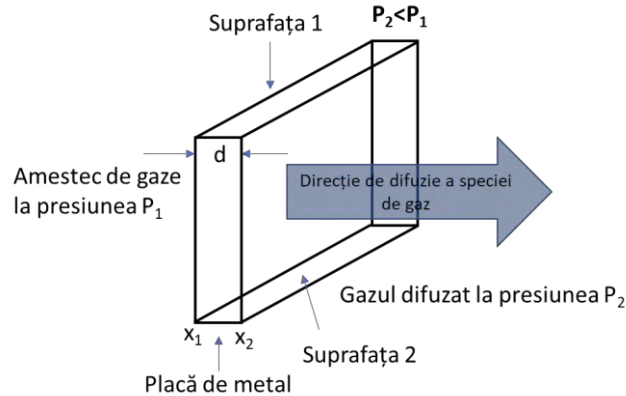


Figura 3.19. Difuzia staționară a unei specii gazoase printr-o placă metalică.

Relația 3.28 care ne dă fluxul de atomi devine:

$$J = -D \cdot \frac{c_1 - c_2}{d} \quad (3.29)$$

Asta deoarece, concentrația speciei care difuzează de pe suprafața 1 este c_1 , iar concentrația la suprafața 2 este c_2 și distanța între cele două suprafețe este $d = x_2 - x_1$.

3.8.2. Difuzia în regim nestaționar – sistem infinit

Situațiile din practică care implică difuzia sunt de cele mai multe ori nestaționare. Asta implică variația fluxului de atomi și a gradientului de concentrație în solidul considerat cu timpul. O soluție practică a legii difuziei dependente de timp este menținerea concentrației la suprafață constantă pentru un solid semi-infinit. Un solid semi-infinit este considerat un solid, o bară, dacă

nici o specie atomică care difuzează nu atinge limitele barei pe durata procesului de difuzie. O bară care are o lungime l este considerată semi-infinită dacă este mai mare de $10\sqrt{Dt}$. În aplicațiile practice de foarte multe ori specia care difuzează este o fază gazoasă. Presiunea parțială este menținută la o valoare constantă. Soluția ecuației a doua a lui Fick este în acest caz:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.30)$$

unde:

- c_x este concentrația la adâncimea de pătrundere x după un timp de difuzie t ;
- c_0 este concentrația atomului care difuzează în solid la începutul difuziei (atomii sunt distribuiți uniform);
- c_s concentrația elementului care difuzează la suprafața piesei ($x=0$);
- $c_s > c_x > c_0$;
- expresia $\operatorname{erf}(y)$, cu $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, reprezintă funcția eroare a lui Gauss.

Funcția eroare a lui Gauss este o funcție de forma:

$$\operatorname{erf}(y) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^y e^{-y^2} dy \quad (3.31)$$

unde în cazul nostru $y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$. Reprezentarea grafică a funcției eroare a lui Gauss este indicată în figura 3.20.

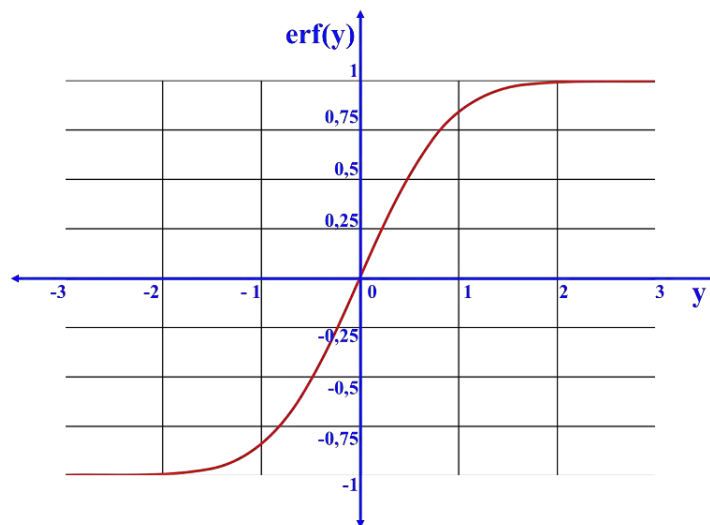


Figura 3.20. Reprezentarea grafică a funcției eroare a lui Gauss adaptată după [4].

Această funcție este tabelată în tabele matematice precum funcțiile trigonometrice. Câteva valori pentru funcția eroare a lui Gauss pentru diverse valori luate de y sunt date în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Câteva valori ale funcției eroare a lui Gauss și $1-\text{erf}(y)$.

y	erf(y)	y	erf(y)	y	erf(y)
0	0	0,55	0,5633	1,3	0,9340
0,025	0,0282	0,6	0,6039	1,4	0,9523
0,05	0,0564	0,65	0,6420	1,5	0,9661
0,1	0,1125	0,7	0,6778	1,6	0,9763
0,15	0,1680	0,75	0,7112	1,7	0,9838
0,2	0,2227	0,8	0,7421	1,8	0,9891
0,25	0,2763	0,85	0,7707	1,9	0,9928
0,3	0,3286	0,9	0,7970	2,0	0,9953
0,35	0,3794	0,95	0,8209	2,2	0,9981
0,4	0,4284	1	0,8427	2,4	0,9993
0,45	0,4755	1,1	0,8802	2,6	0,9998
0,5	0,5205	1	0,9103	2,8	0,9999

Soluția legii a doua a difuziei menționată anterior ne arată legătura între concentrație, poziție și timp dacă cunoaștem concentrația la suprafață, concentrația inițială și coeficientul de difuzie. Pentru o valoare specifică a concentrației c_x vom avea o valoare constantă pentru parametrul $x/2\sqrt{Dt}$. Cu alte cuvinte, dacă:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = \text{constant} \quad (3.32)$$

și

$$\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = \text{constant} \quad (3.33)$$

sau

$$\frac{x^2}{D \cdot t} = \text{constant} \quad (3.34)$$

Un exemplu clasic de a arăta mai practic această dependență a concentrației este cazul în care

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = \frac{1}{2} \quad (3.35)$$

În acest punct concentrația speciei care a difuzat este la mijlocul distanței dintre suprafața de compoziție c_s de la care a difuzat și concentrația originală a elementului care difuzează în materialul considerat, c_0 (c_0 poate fi egală și cu 0). În acest caz avem pentru funcția eroare:

$$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}}\right) = \frac{1}{2} \quad (3.36)$$

Funcția eroare a lui Gauss este $\frac{1}{2}$ în cazul în care argumentul funcției este 0,477 și astfel avem:

$$\frac{x}{2\sqrt{D \cdot t}} = 0,477 \quad (3.37)$$

Relația dintre distanța de penetrare a unei specii de atomi dizolvată în funcție de timp și coeficientul de difuzie la o anumită temperatură este:

$$x = 0,954 \cdot \sqrt{D \cdot t} \quad (3.38)$$

Cum coeficientul de difuzie la o anumită temperatură este constant și constanta din fața radicalului din relația de mai sus este aproximativ egală cu unitatea avem o dependență a distanței de penetrare cu timpul de menținere la temperatura de difuzie astfel:

$$x \approx t^2 \quad (3.39)$$

Această relație ne indică faptul că dacă dorim să dublăm distanța de penetrare a unei specii atomice într-un material este necesar să creștem durata de menținere la temperatura de difuzie de 4 ori.

3.8.3. Difuzia carbonului în austenită

Difuzia carbonului în fier este utilizată la tratamentul termochimic de cementare care este aplicat oțelurilor cu un conținut scăzut de carbon. Piesa este încălzită la o temperatură ridicată și menținută câteva ore la aceea temperatură utilizând un mediu gazos bogat în carbon (cum ar fi CH_4). Să luăm pentru exemplificare o piesă dintr-un oțel cu o concentrație de 0,25 % gr. C (oțel ferito-perlitic) a cărei suprafață trebuie cementată și să ajungă la o concentrație de carbon de 0,77 % gr. la adâncimea de 400 μm . Concentrația în carbon a gazului utilizat trebuie să fie mai mare de 0,77 % gr., altfel, să zicem o stabilizăm la 1,3% gr. Se pune problema calcului duratei de menținere la temperatura de 900 °C pentru a realiza carburarea piesei după cerințele menționate. Pentru a putea calcula timpul mai avem nevoie de coeficientul de difuzie al carbonului în fierul gama la temperatura de 900 °C care este $5,9 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Înlocuim datele în soluția legii a doua a difuziei arătată mai sus și obținem după ce facem toate transformările unităților în sistemul internațional:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = \frac{0,77 - 0,25}{1,3 - 0,25} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{400 \cdot 10^{-6}}{2\sqrt{5,9 \cdot 10^{-12} \cdot t}}\right) \quad (3.40)$$

Calculând mai departe obținem:

$$0,4952 = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{400 \cdot 10^{-6}}{2\sqrt{5,9 \cdot 10^{-12} \cdot t}}\right) \quad (3.41)$$

și

$$\operatorname{erf}\left(\frac{400 \cdot 10^{-6}}{2\sqrt{5,9 \cdot 10^{-12} \cdot t}}\right) = 0,5048 \quad (3.42)$$

Se poate observa că pentru această valoare a funcției eroare nu avem date în tabel și avem nevoie să facem o interpolare. Această valoare a funcției se situează pentru valori ale lui y și cuprinse între 0,45 și 0,5 (tabelul 3.2). Și atunci:

0,45.....	0,4755
y	0,5048
0,5.....	0,5205

$$\frac{y-0,45}{0,5-0,45} = \frac{0,5048-0,4755}{0,5205-0,4755}$$

De unde rezultă $y=0,4825$ și că $\frac{400 \cdot 10^{-6}}{2\sqrt{5,9 \cdot 10^{-12} \cdot t}} = 0,4825$.

Mai departe dacă efectuăm calculul obținem:

$$\frac{82,3}{\sqrt{t}} = 0,4825 \quad (3.43)$$

și

$$170.579 = \sqrt{t} \quad (3.44)$$

La finalul calculelor obținem o valoare pentru t de 29.097 s. Dacă transformăm în ore obținem $t = 8,08$ ore.

3.8.4. Omogenizare chimică prin difuzie

Ecuția a doua a difuziei prezintă și o altă soluție care este aplicată în cazul în care se dorește omogenizarea chimică a concentrației. Această soluție are valabilitate când pentru fiecare punct concentrația tinde spre o aceeași valoare. Avem deci un material care prezintă neomogenitate chimică și care este încălzit la o anumită temperatură pentru o anumită durată de timp pentru a permite speciei atomice care nu este omogen distribuită să se omogenizeze, astfel încât în material să avem o concentrație medie c_m . Variația concentrației c în material pe direcția x este dată de relația:

$$c(x) = c_m + \Delta c \cdot \cos \frac{\pi \cdot x}{l} \quad (3.45)$$

unde avem:

- c_m – concentrația medie spre care se tinde după omogenizare;
- Δc – variația maximă, abaterea maximă de la valoarea medie c_m ,
- $\Delta c = c_{\max} - c_m = c_m - c_{\min}$, unde c_{\min} - concentrația minimă și c_{\max} - concentrația maximă;

- l reprezintă distanța dintre o regiune unde avem concentrația c_{maxim} și o regiune unde avem concentrația c_{minim} ;

Dacă presupunem că D nu prezintă variație cu concentrația soluția ecuației lui Fick în funcție de timp și distanță devine:

$$c(x, t) - c_m = \Delta c \cdot \cos \frac{\pi \cdot x}{l} \cdot e^{-\frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{l^2}} \quad (3.46)$$

$c(x, t)$ – concentrația la distanța x după timpul t . Variația maximă a concentrației față de medie într-un punct situat la distanța x este în momentul în care $\cos(\pi \cdot x/l)$ este maxim, $\cos(\pi \cdot x/l)=1$. Ținând cont de faptul că variația Δc este constantă și de condiția ca variația să fie maximă rezultă că $c(x, t) - c_m$ va depinde doar de exponențială. Relația de mai sus devine:

$$c(x, t) - c_m \sim e^{-\frac{\pi^2 \cdot D \cdot t}{l^2}} \quad (3.47)$$

Timpul necesar pentru omogenizarea compoziției chimice este invers proporțional cu coeficientul de difuzie și temperatura (intră în expresia coeficientului de difuzie) și direct proporțional cu pătratul distanței. Termenul

$$t_0 = \frac{l^2}{\pi^2 \cdot D} \quad (3.48)$$

se numește timp de relaxare. Variația concentrației se poate scrie înlocuind în relația 3.47 expresia timpului de relaxare cu notația acestuia astfel:

$$c(x, t) - c_m \sim e^{-\frac{t}{t_0}} \quad (3.49)$$

4. TRANSFORMĂRI DE FAZĂ

Transformările de fază implică schimbarea unei faze fie solidă, fie lichidă, fie gazoasă, într-o nouă fază sau mai multe faze noi lichide, solide sau gazoase. O mare varietate de transformări de faze sunt importante în industrie pentru procesarea materialelor. Transformările de fază se pot grupa într-o primă etapă în două mari categorii:

- transformări cu difuzie;
- transformări fără difuzie.

Transformările cu difuzie la rândul lor se împart în două categorii:

- transformări cu difuzie (dependente de timp) în care nu avem modificări ale numărului și compoziției fazelor prezente în material;
- transformări cu difuzie (dependente de timp) în care avem modificări ale compoziției chimice, adesea și al numărului de faze prezente în material.

Din prima categorie a transformărilor de fază cu difuzie fac parte solidificarea metalelor pure, transformările alotropice, recristalizarea și creșterea grăunților, transformarea martensitică. În cea de a doua categorie a transformărilor cu difuzie sunt incluse transformarea eutectoidă, precipitarea și descompunerea spinoidală. Transformările fără difuzie sunt transformări care produc faze metastabile și în această categorie intră transformarea martensitică.

4.1. Transformări în fază solidă

Transformările în fază solidă au loc când una sau mai multe faze solide se transformă și rezultă o nouă fază sau noi solide la răcire sau la încălzire. Modificarea fazelor duce în consecință și la modificarea constituenților structurali. La transformare se pot forma faze intermediare până la formarea fazelor de echilibru. Avem deci o fază inițială și o fază nou obținută, iar între faza inițială și faza nou obținută poate să difere:

- rețeaua cristalină;
- structura macroscopică;
- structura microscopică – dimensiunea grăunților și forma acestora etc;
- starea de tensiuni;
- proprietățile.

Transformările în stare solidă se definesc prin așa numitele criterii de caracterizare. Criteriile de caracterizare ale transformărilor în stare solidă sunt:

- **termodinamica** - starea generală a sistemului, condițiile de stabilitate pentru faza inițială, forța motrice a transformării;
- **mecanismul** - modul în care se produc deplasările și aranjările atomilor la trecerea de la faza inițială la faza nouă;
- **cinetica** - dependența vitezei de transformare de temperatură, presiune și timp;
- **morfologia** - modul în care se succed structurile care iau naștere la trecerea de la faza inițială la faza nouă (finală).

4.1.1. Moduri de transformare în fază solidă la răcire

Transformarea în fază solidă la răcire se poate realiza în două moduri: prin răcire cu menținere izotermă și prin răcire continuă.

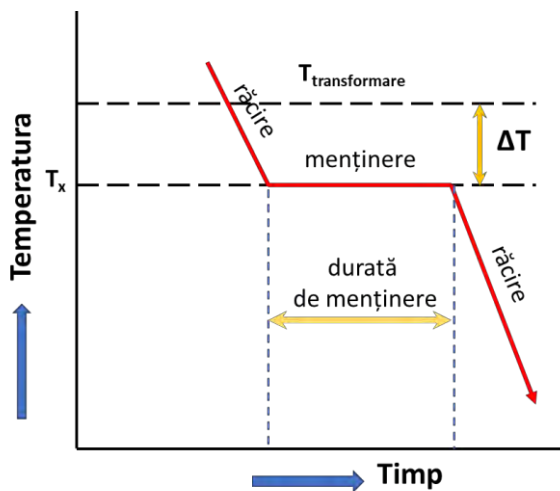


Figura 4.1. Răcirea izotermă.

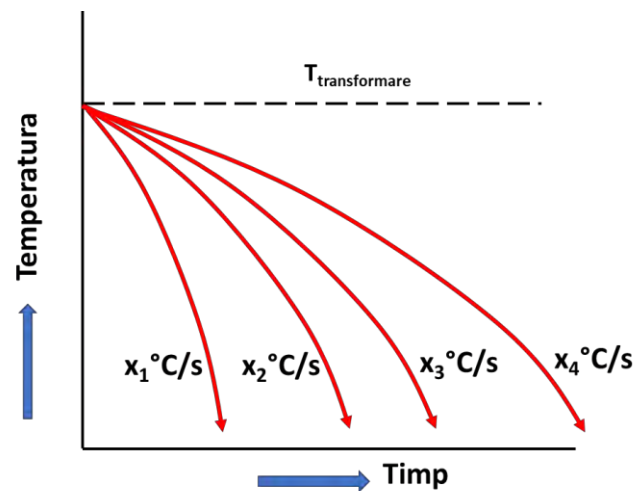


Figura 4.2. Răcirea continuă.

Răcirea cu menținere izotermă se face prin răcirea rapidă a probei/materialului până la o anumită temperatură care a fost aleasă și menținerea la această temperatură o anumită durată, denumită durată de menținere izotermă. Figura 4.1 arată schematic modul de răcire cu menținere izotermă. Răcirea continuă, așa cum îi spune numele este o răcire care are loc în mod continuu și care are o anumită viteză de răcire. Viteza de răcire este dată de gradele Celsius/Kelvin pierdute de material în timp de o secundă. Viteza de răcire depinde de modul în care este răcit materialul, răcirea se poate realiza, în funcție de material, în aer, în ulei, în apă, în gheață, în curent de aer etc. Răcirea continuă se poate face cu diverse viteze de răcire, viteza de răcire influențând fazele și constituenții structurali care se vor obține în urma transformării. Figura 4.2 arată schematic modul de realizare al răcirii continuu cu indicarea mai multor viteze de răcire ($v_1=x_1 \text{ } ^\circ\text{C/s} > v_2=x_2 \text{ } ^\circ\text{C/s} > v_3=x_3 \text{ } ^\circ\text{C/s} > v_4=x_4 \text{ } ^\circ\text{C/s}$).

4.1.2. Caracteristici termodinamice. Forța motrice

Așa cum arătat energia liberă Gibbs, G , este dată de:

$$G = U - TS + PV = F + PV \quad (4.1)$$

unde F - energia liberă Helmholtz, U - energia internă, S - entropia, V - volumul, P - presiunea, și T - temperatura. Energia liberă a stării inițiale se notează cu G_i , iar energia liberă a stării finale cu G_f . Pentru ca o transformare să aibă loc este nevoie ca energia stării finale să fie mai mică comparativ cu energia stării inițiale. Se definește ΔG ca fiind forța motrice a unei transformări și este dată de:

$$\Delta G = G_f - G_i \quad (4.2)$$

Condiția ca o transformare în fază solidă să se realizeze se poate scrie matematic astfel:

$$\Delta G < 0 \quad (4.3)$$

4.1.3. Clasificarea transformărilor din punct de vedere termodinamic

Transformările în stare solidă se împart în mai multe categorii din punct de vedere termodinamic. Există transformări de ordinul 1, 2, 3, ..., n . O transformare este de ordinul n dacă la punctul de transformare:

- derivatele de ordinul 1, 2, ..., $n-1$ ale energiei libere variază continuu;
- derivatele de ordinul n ale energiei libere variază discontinuu;
- derivatele de ordin superior lui n ale energiei libere devin infinite.

Derivatele de ordinul I sunt entropia (S) și volumul (V):

$$-\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = S \quad (4.4)$$

și

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V \quad (4.5)$$

Derivatele de ordinul II sunt $-c_p/T$, $-\chi \cdot V$ și $\beta \cdot V$, unde c_p este căldura specifică, χ este coeficientul de compresibilitate, iar β este coeficientul de dilatare termică. Derivatele sunt definite de expresiile:

$$-\frac{1}{T} \cdot \left(\frac{d^2G}{dT^2}\right)_p = c_p \quad (4.6)$$

$$-\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d^2 G}{dp^2} \right)_T = \chi \quad (4.7)$$

și

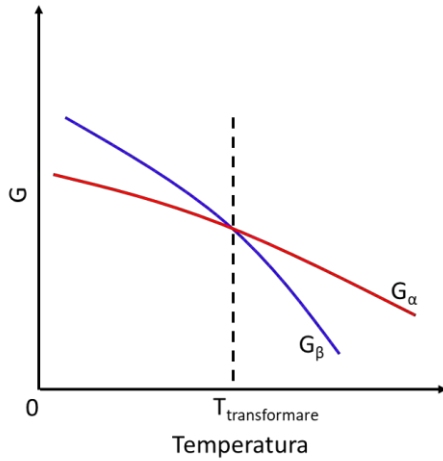
$$\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{d^2 G}{dT \cdot dp} \right) = \beta \quad (4.8)$$

4.1.3.1. Transformări de ordinul 1

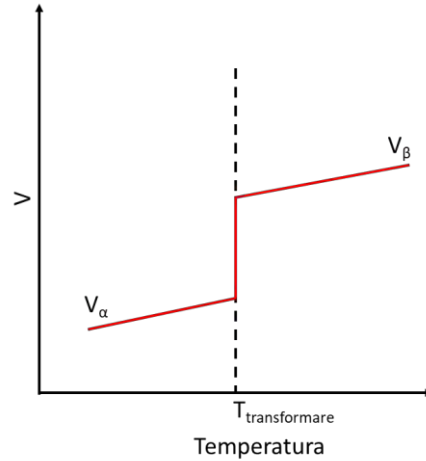
O transformare de ordinul 1 presupune ca derivatele de ordinul n-1, adică derivatele de ordin 0, să varieze continuu, derivatele de ordin n, adică derivatele de ordin 1 să varieze discontinuu și derivatele de ordin n+1, adică derivatele de ordinul 2 să fie infinite. În cazul acestei transformări energia liberă variază continuu, entropia și volumul trebuie să varieze discontinuu, iar căldura specifică devine infinită alături de coeficientul de dilatare volumică și coeficientul de compresibilitate. Figura 4.3 prezintă variația energiei libere (derivata de ordin 0), variația volumului (derivata de ordin 1) și variația căldurii specifice (derivata de ordin 2). Transformări de ordinul 1 sunt transformările polimorfice și topirile.

4.1.3.2. Transformări de ordinul 2

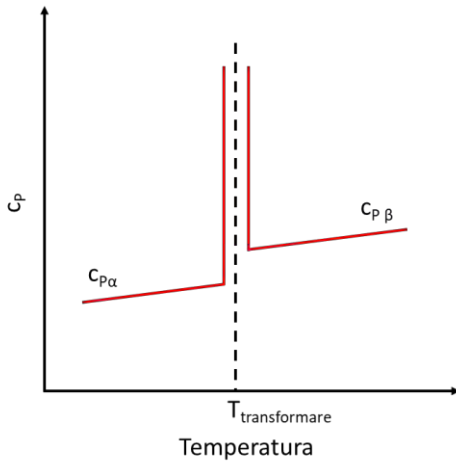
Transformările de ordinul 2 mai sunt numite și transformări lambda ca urmare a formei curbei derivatei de ordinul 2. O transformare de ordinul 2 presupune ca derivatele de ordinul n-1, adică de ordinul 1, să varieze continuu, derivatele de ordin n, adică de ordinul 2 să varieze discontinuu și derivatele de ordin n+1, adică de ordinul 3 să fie infinite. În cazul acestei transformări energia liberă variază continuu, entropia și volumul variază și ele continuu, iar căldura specifică, coeficientul de dilatare volumică și coeficientul de compresibilitate variază discontinuu. În figurile 4.4 și 4.5 sunt reprezentate grafic variația volumului (derivata de ordin 1) și variația căldurii specifice (derivata de ordin 2). Transformări de ordinul 2 sunt transformările magnetice. În figura 4.6 este reprezentată grafic variația căldurii specifice cu temperatura pentru Fe. Se poate observa că avem căldura specifică a fierului la temperatura de transformare magnetică care variază discontinuu (transformare de ordinul 2), iar în cazul transformărilor alotropice (alfa-gama și gama-delta) și topirii devine infinită, adică în timpul transformării căldura se degajă sau este absorbită și nu provoacă o modificare a temperaturii. Ea constituie căldura latentă a transformării. Transformările ordine-dezordine pot fi atât de ordinul 1 cât și de ordinul 2, în funcție de tipul aliajului.



Variația energiei libere Gibbs



Variația volumului



Variația căldurii specifice

Figura 4.3. Variația energiei libere (derivata de ordin 0), variația volumului (derivata de ordin 1) și variația căldurii specifice (derivata de ordin 2) în cazul transformării de ordinul 1.

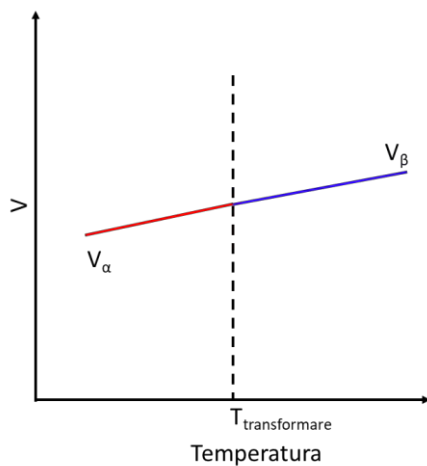
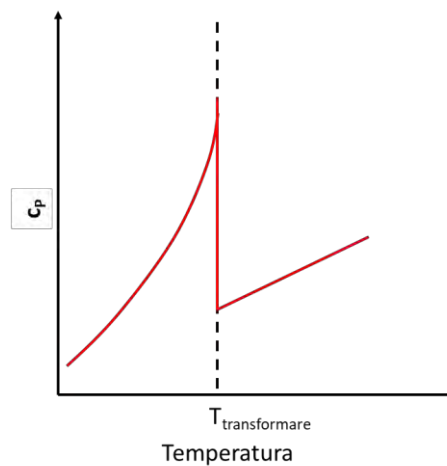


Figura 4.4. Variația volumului la transformarea de ordinul 2.



la **Figura 4.5.** Variația căldurii specifice la transformarea de ordinul 2.

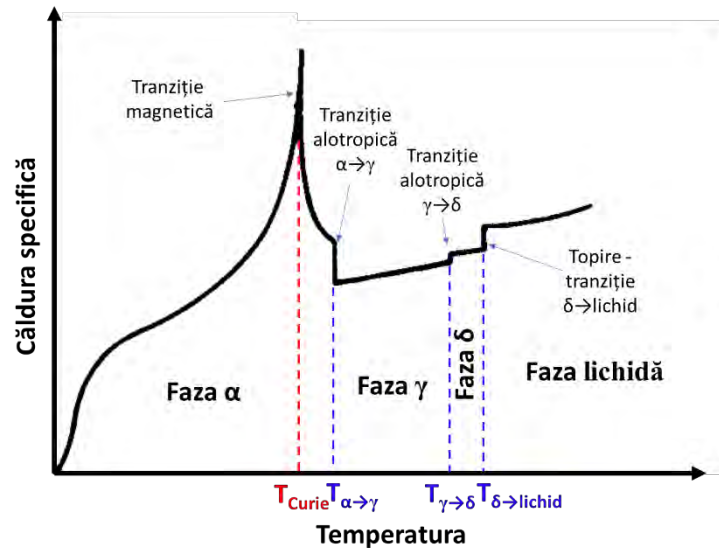


Figura 4.6. Variația căldurii specifice cu temperatura pentru Fe [2].

4.1.4. Fluctuațiile termice și de compoziție și rolul lor

Fluctuațiile reprezintă mici abateri, în general, iar în cazul nostru sunt abateri mici de la energia și concentrația medie. Aceste mici abateri sunt numite fluctuații termice și de compoziție. Fluctuațiile sunt de două tipuri:

- eterofazice:
- omofazice.

Fluctuațiile eterofazice duc la rearanjamente severe ale atomilor, dar aceste rearanjamente sunt localizate în volume mici. Celălalt tip de fluctuații, fluctuațiile omofazice, duc la rearanjamente ale atomilor care se extind pe volume mari, dar aceste rearanjamente sunt de mică însemnătate. Din punct de vedere al fluctuațiilor un sistem se poate găsi în 3 stări:

- stabilă – ca urmare a fluctuațiilor se mărește energia liberă a sistemului, dar nu există nici o altă stare cu energie liberă mai mică decât cea în care sistemul deja se află;
- metastabilă – energia liberă a sistemului crește ca urmare a fluctuațiilor și există stări cu energie liberă mai mică decât starea în care se află sistemul; sistemul poate trece în starea cu energie mai mică dacă nivelul fluctuațiilor ajunge la o anumită valoare limită, iar trecerea sistemului într-o stare stabilă necesită o energie de activare;
- instabilă – orice fluctuație, indiferent de intensitate, duce la scăderea energiei sistemului și sistemul trece într-o stare mai stabilă; nu este nevoie de o energie de activare, de o energie minimă pentru modificarea stării sistemului.

Ca urmare a fluctuațiilor termice și de compoziție se produc transformări. Transformările sunt de două tipuri:

- transformări eterogene - sistemul este instabil la fluctuațiile eterofazice și transformarea are loc prin germinare și creștere;
- transformări omogene – sistemul este instabil la fluctuații omofazice și transformarea are loc fără germinare.

Transformări eterogene sunt transformarea eutectoidă, descompunerea soluțiilor solide suprasaturate la temperaturi ridicate, transformarea polimorfică etc. Exemple în cazul transformărilor omogene sunt transformarea ordine-dezordine și descompunerea soluțiilor solide suprasaturate la temperaturi mici.

4.1.5. Suprafețe de separare - interfețe

Interfețele sunt suprafețe de separare ale porțiunilor care reprezintă faze diferite într-un sistem fizico-chimic. Structura interfețelor dintre faza inițială și faza finală (sau interfața metrice/germene) poate fi de trei tipuri:

- coerentă – atunci când trecerea de la faza inițială la cea finală se face printr-un plan comun amândurora – planul cristalografic comun presupune configurație atomică asemănătoare și distanțe interatomice aproximativ egale;
- semicoerentă – interfața este compusă din regiuni care prezintă coerență totală care sunt separate prin dislocații;
- incoerentă sau necoerentă – atunci când există zone înguste în care atomii ocupă poziții intermediare celor pe care ar trebui să le ocupe dacă ar aparține fazei inițiale sau celei noi.

Figura 4.7 prezintă schematic modul de organizare al atomilor în cele trei tipuri de interfețe prezentate. Interfețele au un rol hotărâtor în transformările în stare solidă. Mecanismul transformărilor în stare solidă și efectele produse de transformările în stare solidă sunt strâns legate de energia asociată interfețelor. Energia interfeței se definește ca fiind diferența dintre energia pe unitatea de suprafață a unei regiuni ce conține o interfață și energia asociată aceleiași regiuni fără existența interfeței. Energia interfeței creează o tensiune superficială care tinde să reducă aria interfeței. De regulă se poate considera că energia interfeței (J/cm^2) este egală cu acea tensiune superficială (mN/m). Energia interfeței este compusă din doi termeni, unul dat de energia de deformare elastică și cel de al doilea este dat de termenul de energie chimică. Energia superficială în cazul interfețelor între faze diferite este mai scăzută comparativ cu energia interfețelor când avem cristale de același tip. Tipul interfeței intervine puternic în modificările proprietăților derivate din aceste transformări în stare solidă în materialele metalice. Durificarea aliajelor este legată de tipul interfeței și de interacțiunea dintre dislocații și interfețe.

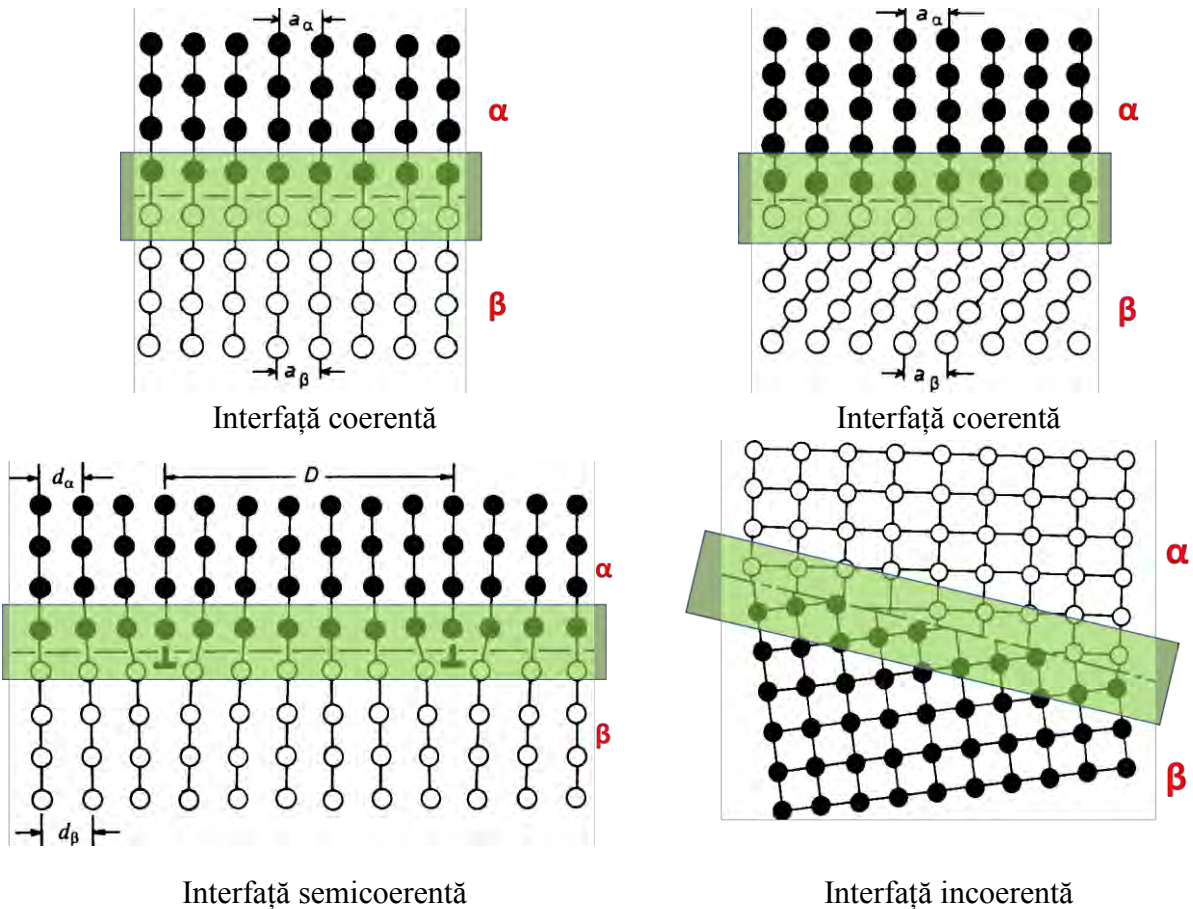


Figura 4.7. Tipuri de interfețe [9].

4.1.6. Clasificarea transformărilor eterogene după modul de creștere al nucleelor

După modul de creștere al nucleelor transformările eterogene sunt împărțite în trei mari clase:

- transformări fără difuzie de tip martensitic (sau prin forfecare);
- transformări cu difuzie;
- transformări intermediare sau mixte.

4.1.6.1. Caracteristici generale ale transformărilor fără difuzie de tip martensitic

Se produc la subrăcirii foarte mari unde mobilitatea atomilor este neglijabilă. Aceste transformări au loc deci la răcire continuă. Forța motrice este mare pentru transformările de tip martensitic. Fiecare atom se deplasează pe distanțe foarte mici, mai mici decât parametrul rețelei din care provine. Deplasările atomilor sunt deplasări coordonate ale unor grupări de atomi. Dimensiunea critică a germenilor este atinsă pe cale atermică (nu este nevoie de absorbția sau

degajarea unei călduri), adică prin subrăcire. Deplasarea limitei interfazice are loc fără activare termică. Viteza de transformare este foarte mare și nu este dependentă de timp. Volumul de material care se transformă cu modificarea temperaturii este caracteristic fiecărei temperaturi și nu crește cu timpul. Interfața matrice-germen (fază inițială-fază nouă) este coerentă sau semicoerentă. Interfețele matrice-germen se pot deplasa sub acțiunea forței motrice la temperaturi foarte scăzute și de aceea se numesc glisile. Între cristalul de fază inițială și fază nouă se manifestă relații de orientare reciprocă. Transformarea se desfășoară cu menținerea constantă a compoziției chimice.

4.1.6.2. Caracteristici generale ale transformărilor cu difuzie

Au loc la subrăciri mici. La subrăciri mici atomii au mobilitate mare, iar forța motrice este relativ mică. Pentru atingerea dimensiunii critice germenii au nevoie de activare termică. Volumul fazei noi crește prin mișcarea relativ lentă a interfeței matrice-germene. Deplasarea interfeței matrice-germen, viteza de deplasare a acesteia, este dependentă de temperatură. Interfața matrice-germen este incoerentă pentru transformările cu difuzie. Interfețele în cazul transformărilor cu difuzie sunt neglisile, deplasarea lor la temperaturi joase este neglijabilă. Transformarea cu difuzie are loc atât în cazul răcirii continue, cât și în cazul menținerii izoterme. Transformarea la procesele bazate pe difuzie se poate realiza în două moduri:

- i) continuu – nucleele apar simultan în toată masa materialului;
- ii) discontinuu – nucleele apar preferențial, transformarea nu are loc în toată masa materialului în același timp.

Totodată sunt două moduri de creștere a nucleelor în funcție de tipul fazelor care sunt separate de interfață:

- limita neglisilă separă două regiuni din aceeași fază (compoziție identică) – creșterea nucleelor este controlată prin procese atomice de suprafață – viteza de creștere a germenilor este hotărâtă de procesele care se desfășoară în apropierea interfeței;
- limita neglisilă separă două regiuni cu compoziție chimică diferită (două faze) – pentru dezvoltarea nucleelor este nevoie de deplasare atomilor pe distanțe mari; dacă viteza de difuzie este mică procesul este controlat prin difuzie, iar dacă viteza de difuzie este mare creșterea nucleelor este controlată prin procese atomice de suprafață.

4.1.6.3. Caracteristici generale ale transformărilor intermediare sau mixte

Transformările intermediare sau mixte sunt de două tipuri:

- transformări masive;
- transformări bainitice;

Transformările intermediare au loc la subrăcirii mai mari comparativ cu cele la care se realizează transformările cu difuzie și inferioare transformărilor fără difuzie. Mobilitatea atomilor este mai mare decât zero, dar rămâne mică, dar forța motrice este net inferioară decât cea necesară producerii transformării martensitice. La transformarea masivă avem deplasări ale atomilor pe distanțe de una sau două distanțe atomice ceea ce duce la redistribuția dislocațiilor rezultând noi transformări fără difuzie.

4.2. Transformările cu difuzie

În cazul transformărilor care nu au loc instantaneu, și cele mai multe transformări nu au loc instantaneu, are loc redistribuirea atomilor. Faza nouă poate diferi de faza inițială prin:

- structura cristalină - creștere prin procese la interfață în vecinătatea imediată;
- structura cristalină și compoziție chimică – creștere prin procese atomice la interfață și difuzie pe distanțe mari.

Redistribuirea atomilor depinde de difuzie și se formează astfel mici nuclee de fază nouă care sunt numeroase și care cresc în dimensiune până în momentul când transformarea este completă. Se disting două etape ale transformării:

- germinare – nucleația;
- creștere.

Germinarea este apariția, formarea de mici zone, centri de nucleație, de nuclee (germeni) ale noii faze care se formează. Nucleele sunt capabile să se dezvolte, cu toate că la început pot fi doar grupări de câteva sute de atomi. Acești germeni se vor dezvolta, vor crește în dimensiune, până la dispariția fazei inițiale, în totalitate sau parțial. Germenii care nu au atins o anumită dimensiune, numită dimensiune critică se numesc embrioni. Dimensiunea critică a germenilor este cu atât mai mică cu cât subrăcirea este mai mare.

4.2.1. Germinarea

Se disting două tipuri de germinare:

- omogenă;
- eterogenă.

Germinarea omogenă are loc în tot volumul fazei inițiale, mici nuclee de fază nouă se formează uniform în faza care se transformă. Faza care se transformă trebuie să fie lipsită de impurități și tensiuni. Germanizarea eterogenă presupune formarea de nuclee preferențial în zonele cu neomogenități structurale, impurități insolubile, limite de grăunți, dislocații, zone cu tensiuni etc.

4.2.1.1. Germinarea omogenă

Se definește ΔG^* ca energia de activare care este energia liberă necesară pentru formarea unui nucleu stabil. Energia necesară pentru formarea unui nucleu stabil crește până în momentul în care se atinge dimensiunea critică. Un nucleu se consideră stabil în momentul în care atinge o anumită dimensiune critică (r^*) - considerând nucleul de formă sferică, moment în care energia liberă scade și nucleul continuă să crească. Dacă dimensiunea este sub dimensiunea critică, r^* , zonele nou formate în matrice se numesc embrioni. Zonele de fază nouă cu dimensiune mai mare decât dimensiunea critică se numesc nuclee sau germeni. Energia de activare poate fi considerată o barieră energetică care dacă nu este atinsă embrionul nu se poate dezvolta în continuare. Energia de activare este dată în principal de doi termeni: energia liberă de volum și energia liberă a interfețelor. Figura 4.8 prezintă reprezentarea schematică a variației energiei libere versus embrion/nucleu cu evidențierea energiei de activare și a dimensiunii critice.

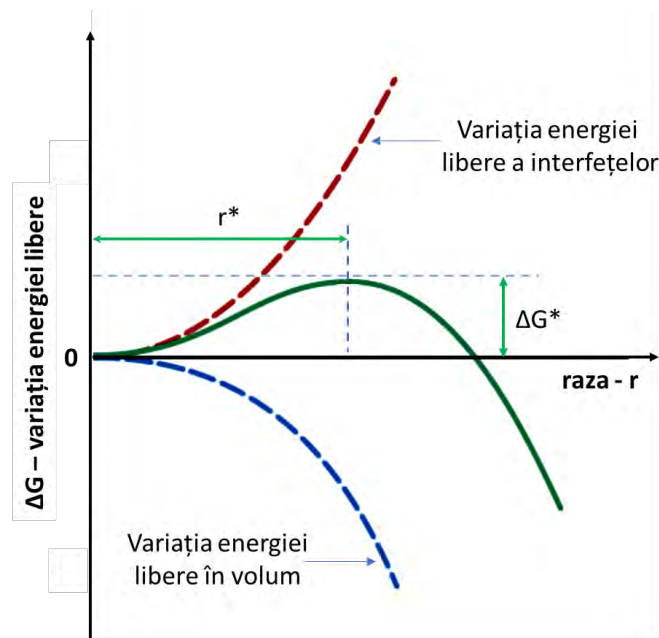


Figura 4.8. Reprezentarea schematică a variației energiei libere versus embrion/nucleu cu evidențierea energiei de activare și a dimensiunii critice [8].

Cu cât gradul de subrăcire este mai mare (variația de temperatură ΔT este mai mare) energia de activare și dimensiunea critică sunt mai mici. În figura 4.9 este reprezentată schematic variația energiei libere versus raza embrionului/nucleului la trei temperaturi diferite. Variația razei critice este și ea evidențiată. Se poate observa că energia liberă necesară activării este cu atât mai mică ($\Delta G^*_1 < \Delta G^*_2 < \Delta G^*_3$) cu cât diferența dintre temperatura de transformare (T_t) și temperatura la care a fost răcit materialul este mai mare ($\Delta T_1 = T_t - T_1$, $\Delta T_2 = T_t - T_2$, $\Delta T_3 = T_t - T_3$, cu $T_1 < T_2 < T_3 < T_t$ și $\Delta T_1 > \Delta T_2 > \Delta T_3$). În sens fizic acest lucru înseamnă că cu cât este mai joasă temperatura sub temperatura de echilibru cu atât germinarea are loc mai rapid.

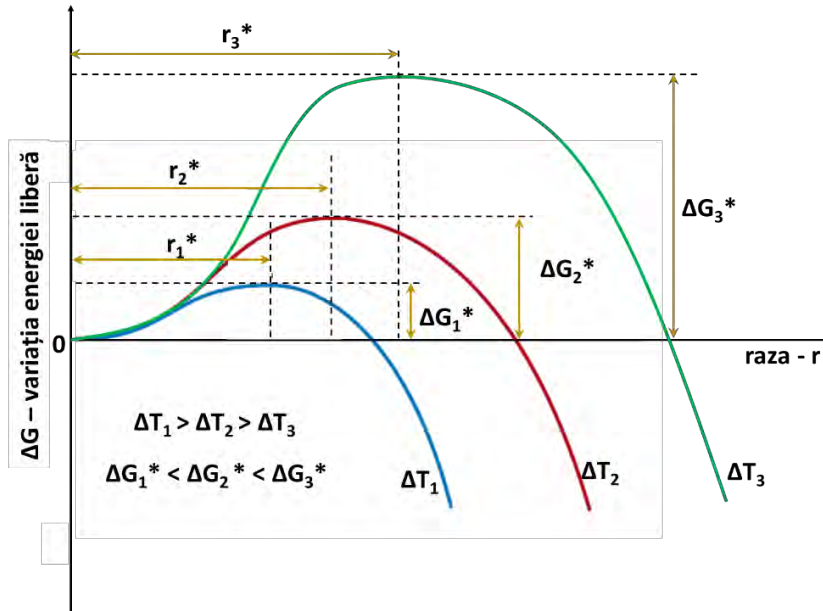


Figura 4.9. Variația energiei libere și a razei critice versus raza embrionului/nucleului la trei temperaturi diferite.

Numărul nucleelor stabile (n^* - numărul de nuclee cu raza mai mare decât r^*) care se formează la o anumită temperatură este dat de expresia:

$$n^* = K_1 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right) \quad (4.9)$$

unde K_1 este constantă ce depinde de numărul atomilor în unitatea de volum. Scăderea temperaturii are un efect mai puternic asupra termenului de la numărător din termenul exponențial din expresia numărului de nuclee comparativ cu numărătorul de aceeași expresie. Scăderea temperaturii duce la creșterea numărului de nuclee stabile ca urmare a scăderii energiei libere de activare. Variația cu temperatura a numărului de nuclee este reprezentată grafic în figura 4.10a. Germinarea omogenă este un proces bazat pe difuzie, și de aceea este foarte important să cunoaștem care este viteza transformărilor în stare solidă realizate prin difuzie. Se cunoaște că viteza transformărilor în stare solidă realizate prin difuzie, v_{tr} , este dată de expresia matematică:

$$v_{tr} = K_2 \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{k \cdot T}\right) \quad (4.10)$$

K_2 este o constantă care este independentă de temperatură, iar Q_d reprezintă energia de activare necesară difuziei și este un parametru independent de timp. Această viteză de transformare este importantă deoarece influențează procesul de germinare. Formarea clusterilor de atomi (grupări preferențiale de atomi) este bazată pe difuzia pe distanțe scurte în timpul formării nucleelor. Reprezentarea grafică a relației matematice 4.10 este arătată în figura 4.10b. Această viteză ne dă

practic frecvența cu care atomii din faza inițială trec în faza finală. Dacă temperatura scade o să avem o viteză de transformare mică deoarece procesul de difuzie are loc mai greu.

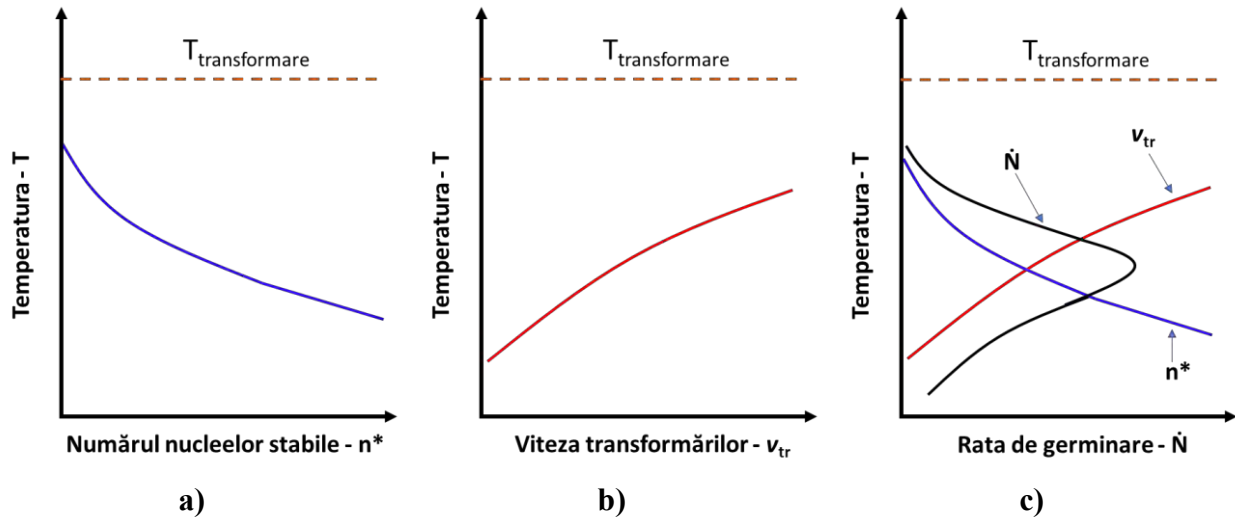


Figura 4.10. Reprezentarea schematică a variației: **a)** numărului de nuclee stabile, **b)** viteza transformărilor și **c)** ratei de germinare (vitezei de germinare) versus temperatură.

Numărul nucleelor și viteza transformărilor în stare solidă prin difuzie ne dau rata de germinare sau cum mai este numită viteza de germinare (\dot{N}). Viteza de germinare are ca unitate de măsură numărul de nuclee per unitatea de volum per secundă. Viteza de germinare este proporțională cu produsul numărului nucleelor și viteza de transformare în stare solidă prin difuzie:

$$\dot{N} = K_3 \cdot v_{tr} \cdot n^* \quad (4.11)$$

unde K_3 este numărul de atomi de pe suprafața nucleelor. Înlocuind expresiile numărului de nuclee și viteza transformărilor în stare solidă prin difuzie obținem pentru viteza de germinare:

$$\dot{N} = K_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot \exp\left(-\frac{Q_d}{k \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k \cdot T}\right) \quad (4.12)$$

Și mai departe expresia devine:

$$\dot{N} = K_3 \cdot K_2 \cdot K_1 \cdot \exp\left(\frac{-Q_d - \Delta G^*}{k \cdot T}\right) \quad (4.13)$$

Expresia vitezei de germinare are forma finală:

$$\dot{N} = K \cdot \exp\left(\frac{-Q_d - \Delta G^*}{k \cdot T}\right) \quad (4.14)$$

unde $K = K_3 \cdot K_2 \cdot K_1$ și reprezintă numărul de atomi de fază inițială și $\Delta G^* < 0$. Reprezentarea grafică a variației ratei de nucleație (germinare) în funcție de temperatură este dată în figura 4.10c. Rata

de germinare crește odată cu scăderea temperaturii, atingând un maxim, și mai apoi scade când scade temperatura. Această formă a curbei ratei de germinare se poate explica prin dominația energiei de activare a difuziei, Q_d , care este mult mai mică comparativ cu ΔG^* (energia liberă necesară pentru formarea unui nucleu stabil) pentru temperaturi înalte. Rata de germinare atinge un maxim în momentul în care cele două energii au valori apropiate.

4.2.1.2. Germinarea eterogenă

În foarte multe situații practice germinarea nu este omogenă ci eterogenă. Energia necesară germinării eterogene este mai mică comparativ cu energia de activare în cazul germinării omogene ($\Delta G^*_{\text{eterogen}} < \Delta G^*_{\text{omogen}}$). Această energie este redusă ca urmare a preexistenței vacanțelor, interfețelor, limitei de grăunți, defectelor de împachetare, dislocațiilor etc și a modului de răcire. De foarte multe ori gradul de subrăcire este destul de mic (de multe ori zeci de grade Celsius). Altfel spus este mai ușor ca germinarea să aibă loc la interfețe, la limitele de grăunți decât în alte locuri. Cu toate că energia de activare este diferită pentru germinarea eterogenă comparativ cu cea omogenă dimensiunea critică a nucleelor este aceeași pentru ambele tipuri de germinare, adică $r^* = r^*_{\text{omogen}} = r^*_{\text{eterogen}}$. Figura 4.11 arată variația energiei libere în funcție de raza embrionului/nucleului pentru germinarea omogenă și eterogenă.

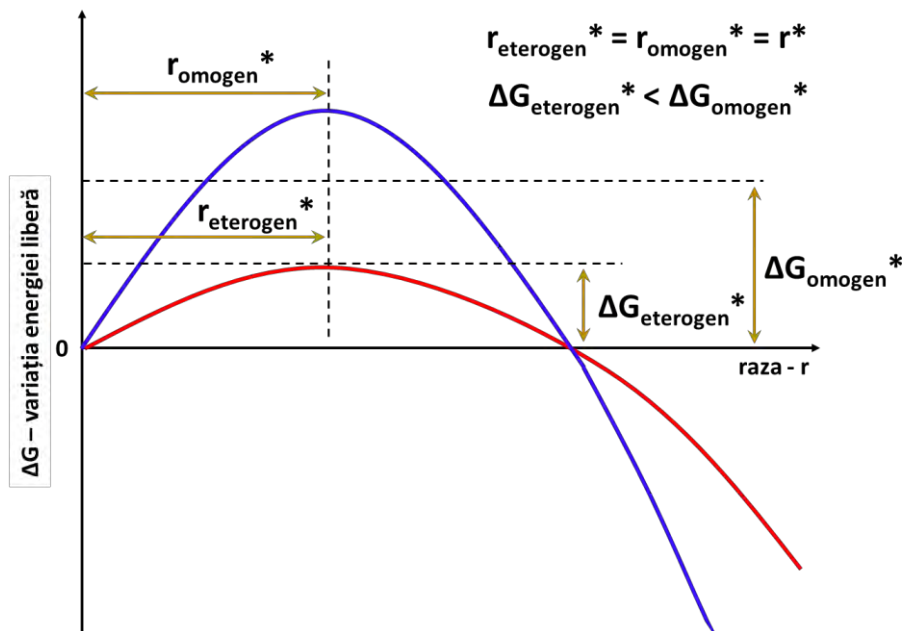


Figura 4.11. Variația energiei libere în funcție de raza embrionului/nucleului pentru germinarea omogenă și eterogenă.

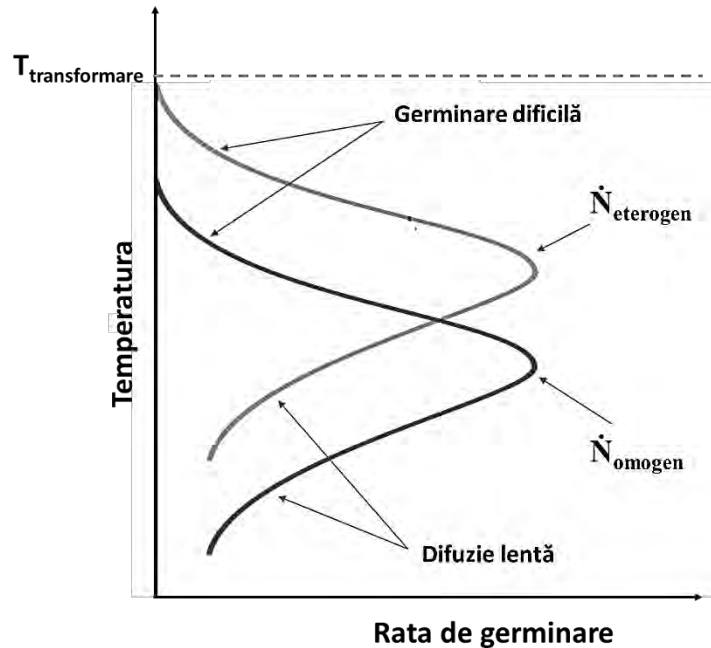


Figura 4.12. Rata de germinare (nucleație) în funcție de temperatură pentru nucleația omogenă și eterogenă.

Legătura între energia de activare pentru germinarea eterogenă și cea omogenă este dată de relația:

$$\Delta G^*_{eterogen} = \Delta G^*_{omogen} \cdot S(\theta) \quad (4.15)$$

Funcția $S(\theta)$ este dată de expresia:

$$S(\theta) = \frac{2 - 3 \cdot \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (4.16)$$

unde θ este unghiul de contact dintre faza inițială și faza finală. Figura 4.12 arată schematic rata de germinare (nucleație) în funcție de temperatură pentru nucleația omogenă și eterogenă. Este necesar un grad de subrăcire mai mic în cazul germinării eterogene pentru începerea nucleației decât în cazul germinării omogene. Pe grafic sunt indicate zonele de temperatură în care germinarea este dificilă și este acompaniată de o difuzie puternică și zonele în care avem difuzie lentă și o germinare mai facilă.

4.2.1.3. Creșterea germenilor

Se consideră că avem o creștere a nucleelor din momentul în care dimensiunea lor a depășit dimensiunea critică r^* și au devenit nuclee stabile, iar energia liberă scade. Creșterea nucleelor deja formate are loc concomitent cu formare de noi germeni din faza finală, dacă faza inițială nu s-a transformat în totalitate. Creșterea germenilor nu poate continua în acele regiuni unde se

întâlnesc zone din aceeași fază (faza nouă) deoarece transformare s-a încheiat. Creșterea germenilor se bazează pe procesul de difuzie, difuzia are loc pe distanțe lungi. Creșterea gemenilor poate fi de două tipuri:

- creștere continuă - deplasarea interfeței fază inițială - fază finală se face prin atașarea a câte un atom independent de ceilalți;
- creștere în trepte – deplasarea interfeței fază inițială - fază finală se face în trepte la nivel atomic, au loc încorporări progresive ale unui număr mare de atomi.

Se definește rata de creștere a nucleelor, \dot{G} , care este determinată de rata de difuzie. Dependența ratei de creștere a germenilor de temperatura este similară cu dependența coeficientului de difuzie de temperatură:

$$\dot{G} = C \cdot \exp\left(-\frac{Q}{k \cdot T}\right) \quad (4.17)$$

unde C este o constantă preexponențială independentă de temperatură și Q energia de activare (și ea independentă de temperatură).

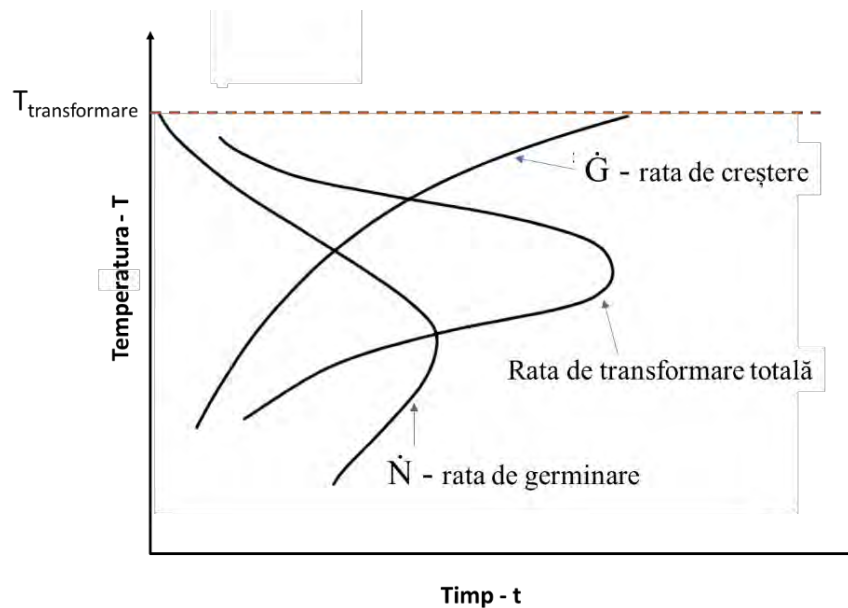


Figura 4.13. Rata de transformare în stare solidă în funcție de temperatură, rata de creștere și rata de germinare.

Reprezentarea grafică a ratei de creștere este dată în figura 4.13. Alături de această reprezentare mai sunt date rata de germinare și rata de transformare în stare solidă. Rata de creștere sporește exponențial cu creșterea temperaturii și de aceea la temperaturi înalte rata de creștere este foarte mare. Totodată, la temperaturi înalte avem rată de germinare mică. Acest lucru înseamnă că la temperaturi înalte vom avea germeni puțini care se vor dezvolta și vor ajunge la dimensiuni mari (vom avea grăunți mari - grosolani în materialul transformat). Dacă transformarea are loc la

temperaturi mici, unde forța motrice pentru nucleație este mare, vom avea foarte multe nuclee care nu vor putea să crească ca urmare a diminuării difuziei care va limita rata de creștere. La finalul transformării vom avea în material grăunți fini. Efectul combinat al ratei de germinare și al ratei de creștere ne dă rata de transformare totală în stare solidă. Rata de transformare în stare solidă și timpul necesar pentru ca transformarea să se realizeze într-o anumită măsură sunt invers proporționale una cu cealaltă. De regulă se utilizează timpul necesar pentru atingerea unei rate de transformare de 50 %. Astfel, rata unei transformări este luată ca fiind inversul timpului necesar pentru transformarea a jumătate din material:

$$rata = \frac{1}{t_{0,5}} \quad (4.18)$$

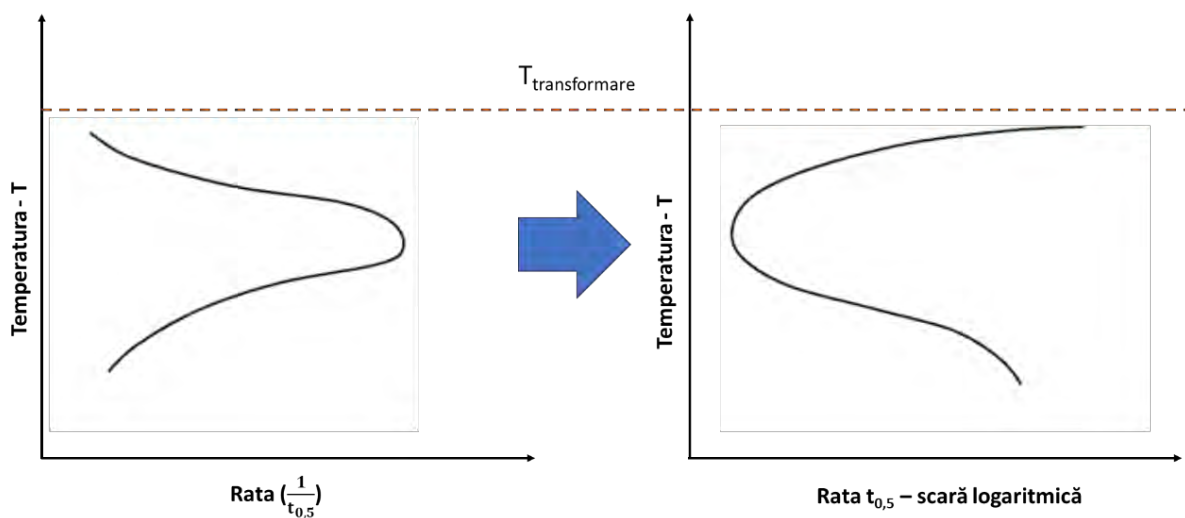


Figura 4.14. Rata de transformare în funcție de temperatură.

Dacă se reprezintă grafic timpul de transformare versus temperatură logaritmic rezultă o curbă de forma literei C. În figura 4.14 sunt reprezentate grafic rata de transformare în funcție de temperatură și rata de transformare în funcție de temperatură cu scară logaritmică. Se poate reprezenta grafic și rata de transformare la o anumită temperatură în funcție de timpul necesar transformării. Figura 4.15 arată reprezentarea grafică a fracției transformate în funcție de timp (scară logaritmică) pentru o anumită temperatură. Forma curbei este de tipul S și este tipică pentru transformările în stare solidă. Pe figură sunt indicate și cele două stadii ale transformării: germinarea și creșterea. Figura 4.16 prezintă un exemplu de rată de transformare la diverse temperaturi (43, 88, 102, 113, 119 și 135 °C) pentru cupru pur recristalizat. Se poate vedea forma de S pentru fiecare curbă și faptul că la temperaturi mai mici transformarea începe târziu după timp de ordinul 10^4 minute (~7 zile).

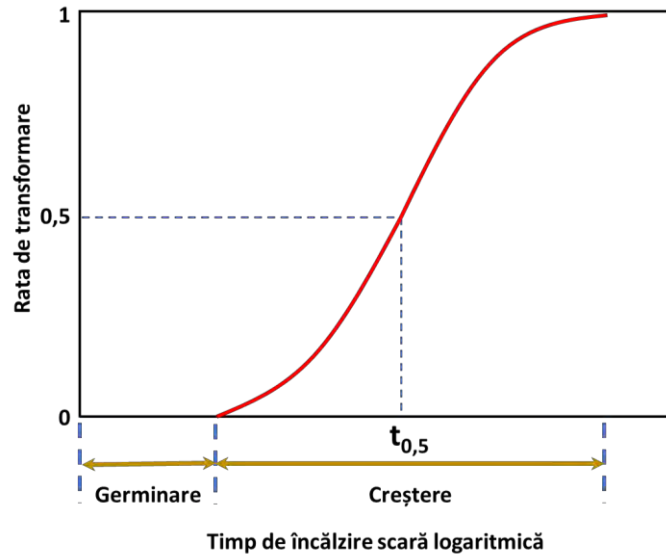


Figura 4.15. Frația transformată în funcție de timp pentru o anumită temperatură.

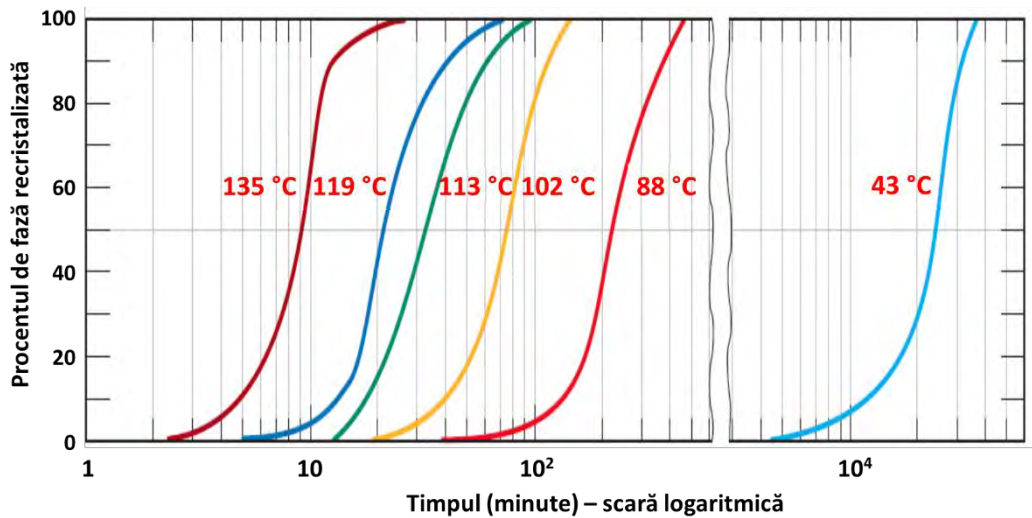


Figura 4.16. Procentul de fază recristalizată în funcție de temperatură și timp pentru cupru pur [8].

Pentru transformările în stare solidă fracția transformată f în funcție de timp care prezintă cinetica descrisă de graficul din figura 4.15 este după cum urmează:

$$f = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (4.19)$$

cu k și n constante care sunt independente de timp. Acest tip de ecuație este o ecuație de tip Johnson-Mehl-Avrami.

Formarea unei noi faze creează tensiuni adiționale în material. În cazul în care noua fază se formează într-o manieră incoerentă (de exemplu la limitele de grăunți) atunci tensiunile variază cu

forma noii faze formate. Dacă considerăm forma noii faze ca fiind un elipsoid, atunci forma fazei noi este definită de diametrul ecuatorial a și axa polară c . Pentru minimizarea energiei forma particulelor trebuie să fie de disc, deoarece acesta are dimensiunea interfețelor la un nivel mai redus comparativ cu formele de sferă și ace. Figura 4.17 arată dependența energiei tensiunilor în funcție de forma particulelor fazei secundare.

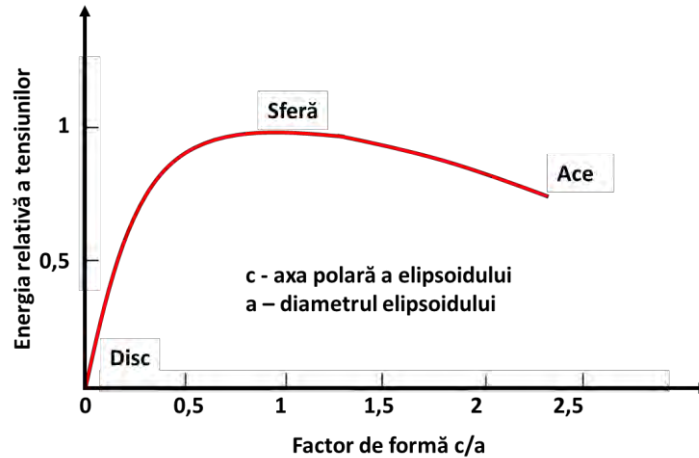


Figura 4.17. Energia tensiunilor în funcție de forma particulelor fazei secundare [1].

4.3. Diagrame de transformare

4.3.1. Diagrame izoterme de transformare – Diagramele de transformare temperatură-timp (diagramele TTT)

Diagramele de transformare temperatură-timp reprezintă un mod mai facil de reprezentare a transformărilor atât în funcție de timp cât și în funcție de temperatură. Datorită formei lor se mai numesc și diagrame în C. Trasarea diagramelor TTT se face prin răcirea rapidă a materialului (probe extrem de mici) de la o temperatură superioară temperaturii de transformare până la o anumită temperatură T_x , unde urmează menținerea izotermă până la transformarea în totalitate a fazei inițiale în fază nouă. După evaluarea modificărilor efectuate la o anumită temperatură se trece la o altă temperatură și așa mai departe până la completarea diagramei TTT. În figura 4.18 este ilustrat modul de trasare al diagramelor TTT. Analiza probelor se poate face prin foarte multe metode, difracție de raze X, microscopie, teste mecanice etc. Diagramele TTT sunt utilizate în deosebi în cazul oțelurilor, dar nu numai, ele pot fi trasate și pentru transformărilor polimorfe, spre exemplu. Durata de timp scursă până la curba de început de transformare din diagrama TTT se numește perioadă de incubație și după cum se poate observa variază cu temperatura. În cazul oțelurilor se poate determina ce tratament termic trebuie aplicat pentru a obține o anumită fază sau constituent structural.

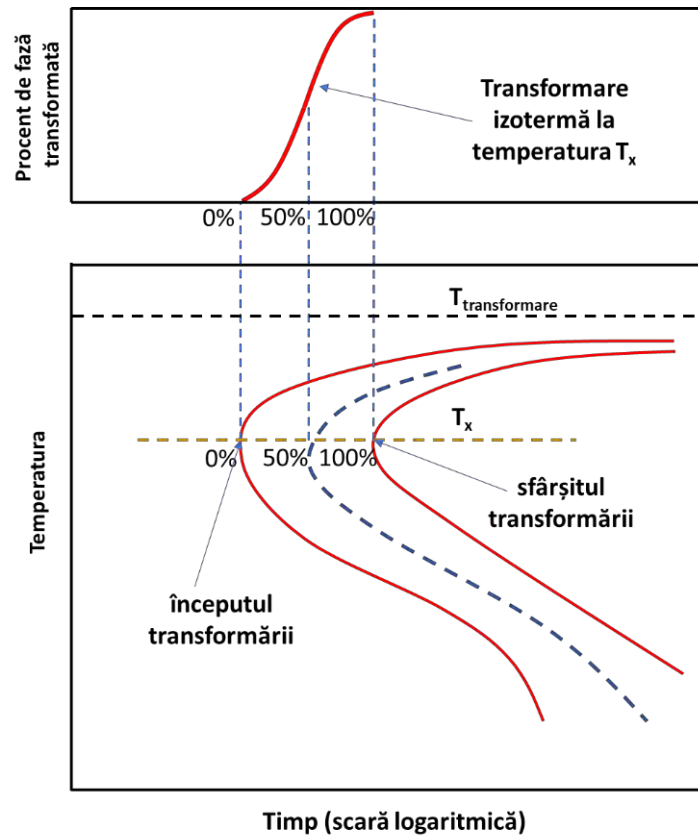


Figura 4.18. Trasarea curbelor TTT.

4.3.2. Diagrame de transformare la răcirea continuă (Diagrame TRC)

De foarte multe ori în practică nu avem transformări izoterme, transformările producându-se la răcire continuă. De aceea este foarte important să se cunoască și diagramele la răcirea continuă, diagrame numite diagrame TRC. Diagramele la răcirea continuă, diagramele TRC sunt similare cu cele TTT, dar sunt plasate la temperaturi mai mici și mai la dreapta (timpuri mai mari) comparativ cu cele TTT așa cum se poate remarca în figura 4.19 unde sunt reprezentate grafic ambele tipuri de diagrame.

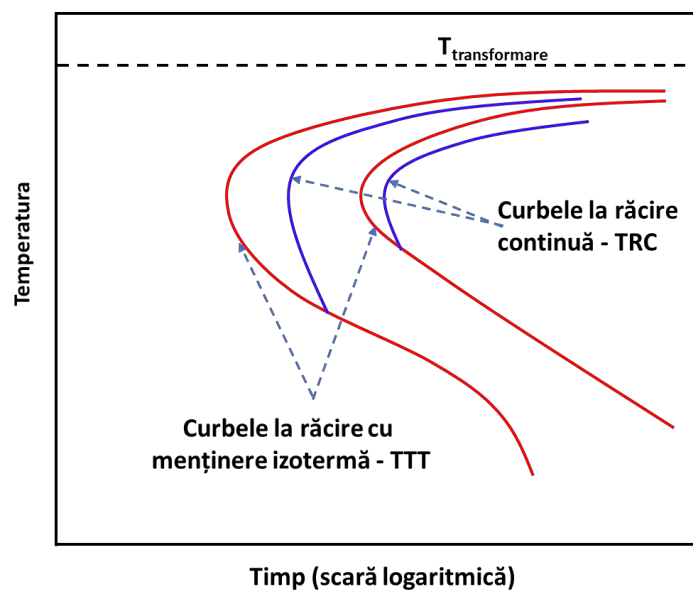


Figura 4.19. Reprezentarea grafică a unei diagrame TT și a unei diagrame TRC.

5. PRECIPITAREA FAZELOR DIN SOLUȚII SOLIDE SUPRASATURATE

5.1. Considerații generale

Pentru a obține precipitarea unor faze din soluții solide suprasaturate este nevoie de prepararea soluțiilor solide suprasaturate. Aceste soluții solide suprasaturate se obțin prin călirea unor aliaje care la temperatura înaltă sunt monofazice, iar la temperatura mediului ambiant prezintă structură bifazică. Când ne referim la substanțe, la materiale, prin suprasaturat se înțelege cel care conține mai multă substanță, specie atomică, dizolvată decât cantitatea corespunzătoare coeficientului de solubilitate la temperatura ordinară. Prin precipitare se înțelege procesul de separare al unei substanțe dizolvate și fenomenul de formare al unui precipitat. Așadar, precipitarea fazelor din soluții solide suprasaturate este fenomenul de separare a unei faze, formarea unui precipitat prin separare din soluție solidă suprasaturată. Precipitarea acestor faze are ca rezultat durificarea materialului, fenomenul fiind cunoscut ca durificare prin precipitare și este larg răspândit în industrie. Durificarea materialului se face prin:

- tensionarea rețelei;
- dispersia particulelor;
- reducerea mobilității dislocațiilor – interacțiunea dintre dislocații și precipitat.

Fenomenul de durificare prin precipitare a fost descoperit întâmplător de către Wilm în anul 1906. Descoperirea s-a făcut pe un aliaj comercializat din 1909 cunoscut sub denumirea de Duralumin. Explicația fenomenului nu a putut fi dată cu toate că aliajul era deja comercializat ca urmare a lipsei tehnicilor de investigare de la acea vreme. Fenomenul a fost explicat în 1920 de către Merico, durificarea are loc ca urmare a apariției unor precipitate submicrometrice care apar la temperatura de îmbătrânire sub linia solvus.

Nu toate sistemele sunt susceptibile pentru durificare prin precipitare. Pentru a obține durificarea sistemele de aliaje binare trebuie să îndeplinească câteva cerințe:

- să existe solubilitate care să fie variabilă și limitată;
- la punctul de transformare eutectică solubilitatea să nu fie foarte mică;
- variația solubilității să fie cât mai mare.

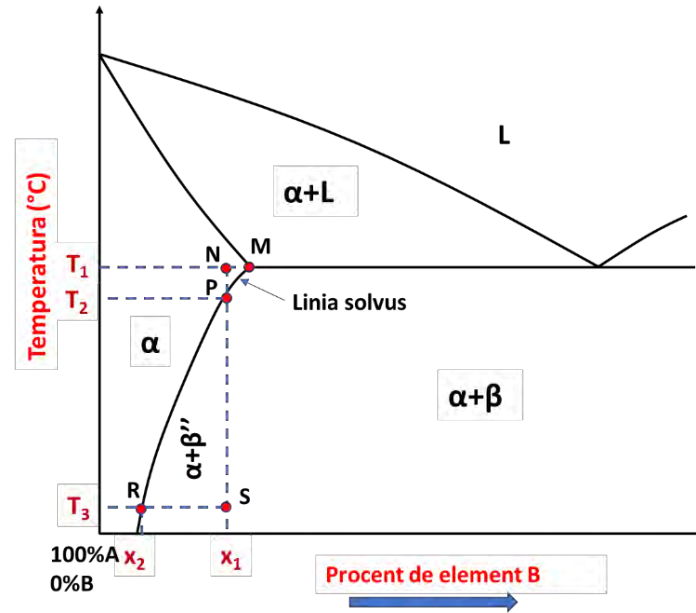


Figura 5.1. Parte a unei diagrame binare în care aliajele sunt susceptibile durificării prin precipitare din soluție solidă suprasaturată – diagramă cu solubilitate limitată și variabilă.

Un sistem binar de aliaje care este susceptibil durificării prin precipitare trebuie să arate similar cu cel reprezentat schematic în figura 5.1. În diagrama prezentată se poate observa că la temperatura T_1 se dizolvă cantitatea x_1 de element B în A, iar la temperatura T_3 se dizolvă cantitatea x_2 de element B în A ($x_2 < x_1$). La o răcire lentă soluția suprasaturată α , corespunzătoare punctului N, are dizolvată o cantitate x_2 de element B și dacă vom răci lent, la echilibru, în momentul în care temperatura va coborî sub temperatura T_2 (temperatură aflată pe linia solvus), punctul P de pe diagramă, din soluția solidă suprasaturată se va separa soluția β'' - faza secundară. Astfel că, la temperatura T_3 cantitatea de element B dizolvată în A, soluția solidă α corespunzătoare punctului R, va fi x_1 . Dacă vom schimba modul de răcire vom putea suprima formarea fazei secundare și vom obține soluție solidă suprasaturată, adică vom bloca ieșirea atomilor B dizolvați în structura atomilor A. În figura 5.2 este ilustrată separarea fazei secundare beta la răcirea lentă și suprimarea formării fazei beta la răcirea rapidă cu formarea soluției solide suprasaturate. Microstructurile și aranjamentul atomic în cele două cazuri sunt de asemenea ilustrate. În cazul răcirii lente ca urmare a scăderii limitei de solubilitate se va separa o nouă fază, de regulă la limitele grăunților fazei principale. Răcirea rapidă nu va permite separarea fazei secundare, atomii B care excedă limita de solubilitate vor rămâne blocați în structura soluției solide alfa. Altfel, se obține soluția solidă suprasaturată alfa. Adică, la temperatura ambientală în soluția solidă alfa există o cantitate mai mare de atomi B decât ar fi în mod normal. Dacă la răcirea lentă în soluția solidă alfa avem o concentrație x_2 de atomi de tipul B, în soluția suprasaturată alfa avem aceeași cantitate dizolvată precum la temperatura T_1 , adică x_2 , cu $x_2 > x_1$.

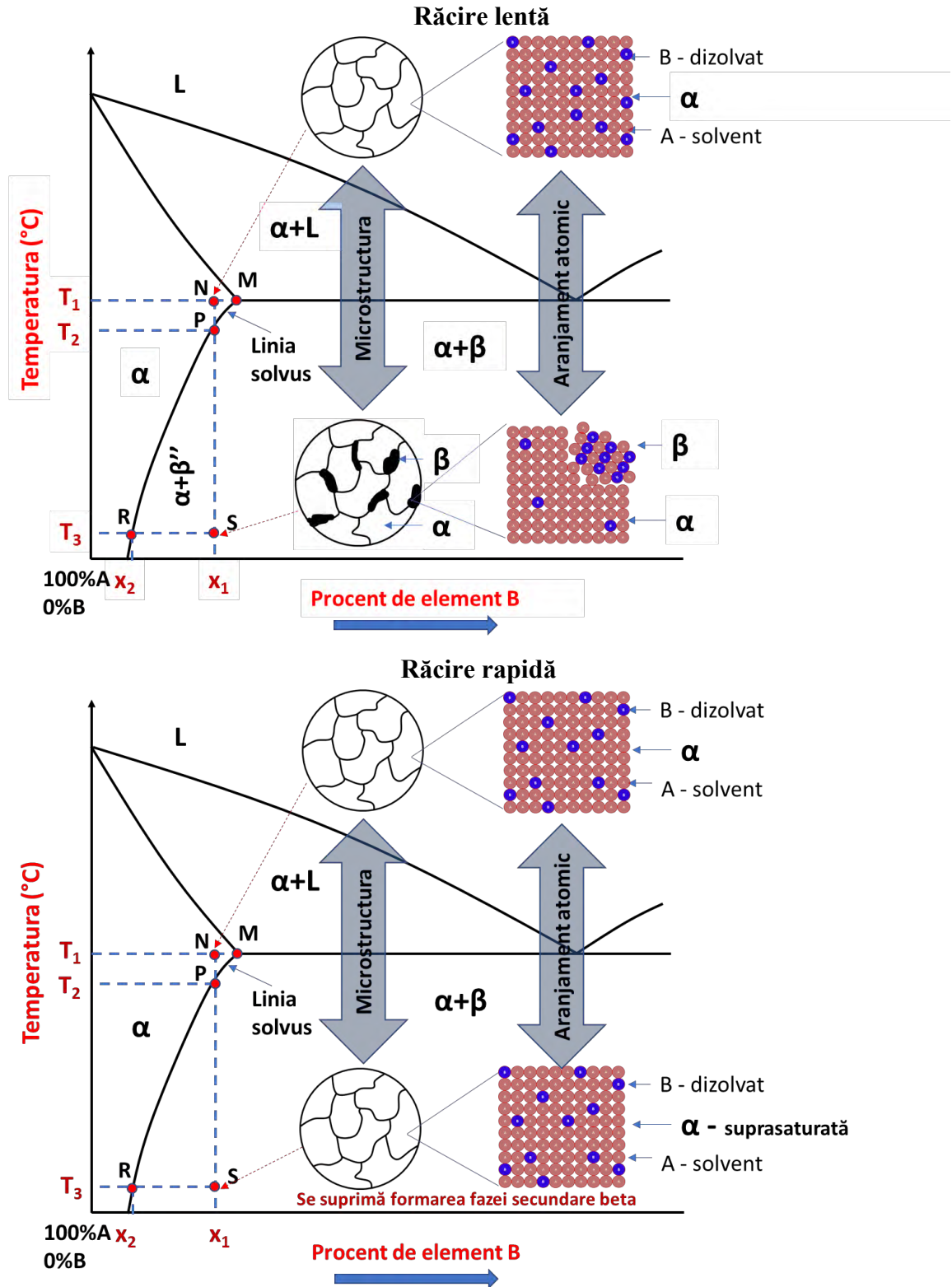


Figura 5.2. Ilustrarea separării fazei secundare beta la răcirea lentă și suprimarea formării fazei beta la răcirea rapidă cu formarea soluției solide suprasaturate. Evidențierea microstructurii și a aranjamentului atomic în cele două cazuri.

5.1.1. Etapele tratamentului termic pentru precipitarea din soluție solidă suprasaturată

Pentru obținerea materialelor durificate prin precipitare din soluție solidă suprasaturată avem două etape:

- călirea de punere în soluție;
- îmbătrânirea.

Figura 5.3 prezintă etapele tratamentului termic pentru precipitarea din soluție solidă suprasaturată cu evidențierea microstructurii obținute după fiecare etapă și fiecare pas al tratamentului termic. Prima etapă, călirea de punere în soluție, presupune încălzirea materialului pentru dizolvarea fazei secundare peste temperatura solvus. Materialul inițial era format din faza principală alfa și din faza secundară beta.

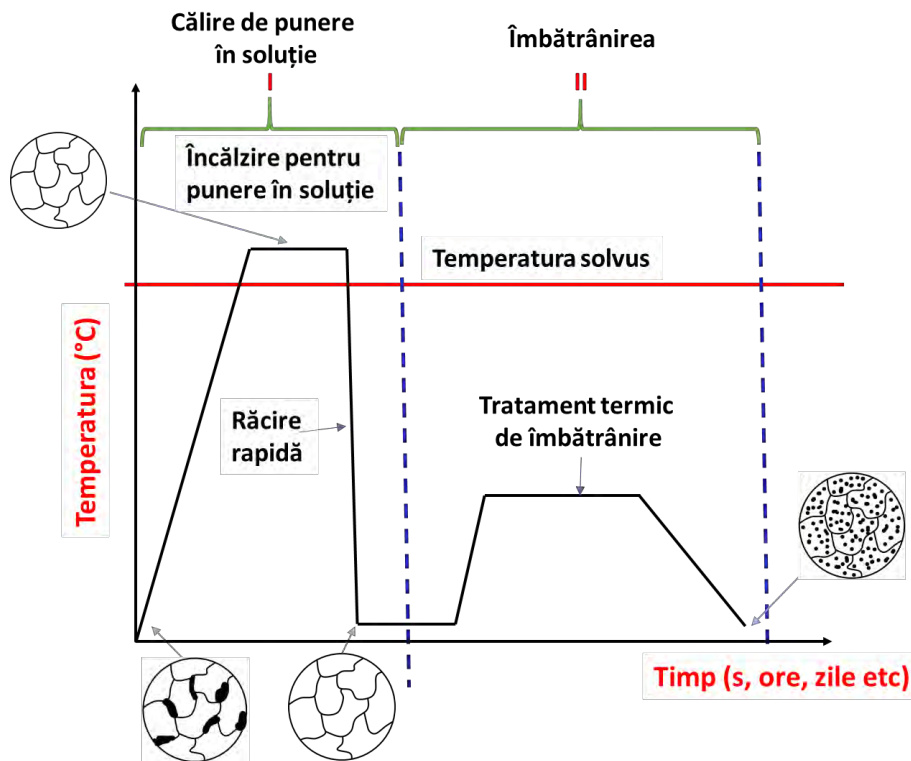


Figura 5.3. Etapele tratamentului termic pentru precipitarea din soluție solidă suprasaturată.

Materialul se menține o anumită durată la o temperatură ce excedă temperatura solvus pentru a permite dizolvarea fazei secundare. După dizolvarea fazei secundare urmează răcirea rapidă pentru blocarea formării fazei secundare așa cum am arătat mai sus. După această etapă caracteristicile mecanice ale materialului (rezistență mecanică, duritate, alungire) sunt sporite comparativ cu cele existente înainte de tratamentul de punere în soluție. În acest moment al procesului materialul este monofazic. Cea de a doua etapă presupune încălzirea materialului sub temperatura solvus pentru a permite formarea precipitatelor, a fazelor metastabile. Acest tratament se numește tratament de îmbătrânire. După tratamentul de îmbătrânire rezultă precipitate ale unor faze metastabile.

Caracteristicile mecanice ale materialului sunt sporite din nou în urma acestei etape. Îmbătrânirea este de două tipuri:

- îmbătrânire naturală;
- îmbătrânire artificială.

Îmbătrânirea naturală nu necesită tratarea termică a probelor după etapa de călire de punere în soluție, temperatura ambientală fiind suficientă. În cazul îmbătrânirii naturale durata este mult mai mare comparativ cu durata îmbătrânirii artificiale. Dacă materialul prezintă incluziuni nemetalice, a fost deformat anterior transformării este favorizată formarea precipitatului de echilibru față de orice altă structură metastabilă. Un alt aspect important este să avem un gard de suprasaturație cât mai mare. În cazul în care avem un gard de suprasaturație mic va precipita faza de echilibru. Viteza cu care răcim este foarte importantă, o viteză de răcire care nu este suficient de mare va duce și ea la precipitarea fazei de echilibru.

5.2. Moduri de precipitare

Precipitarea se poate realiza, în funcție de tipul aliajului supus durificării, în două moduri:

- I - precipitare continuă;
- II – precipitare discontinuă.

Ilustrarea schematică a celor două moduri de precipitare este arătată în figura 5.4. Precipitarea continuă se produce prin germinare sub formă de zone discrete în matricea fazei alfa (soluția solidă suprasaturată). Precipitățile continue sunt transformări eterogene în care germinarea se realizează sub acțiunea fluctuațiilor eterofazice. Fluctuațiile eterofazice pot fi uniforme sau preferențiale și creșterea germenilor este dictată de procesul de difuzie. Practic precipitarea în aceste materiale se produce simultan în tot volumul acestuia. Acest tip de precipitare este cel mai răspândit și de o mare utilitate în industrie pentru durificarea aliajelor. Precipitarea discontinuă se mai numește și precipitare celulară. Acest mod de precipitare este localizat la nivelul limitelor de grăunți, deci este localizat. În primele stadii ale precipitării microstructura conține colonii bine definite, pot fi noduri sau celule, care constau în lamele de fază principală (matrice) și fază secundară care alternează. Există aliaje în care cele două moduri de precipitare al soluțiilor solide suprasaturate au loc simultan. Precipitarea continuă o regăsim în aliajele Al-Cu, Al-Mg, Al-Zn, Ti-Al, Ni-Fe-Cr, Fe-Co-Mo, Al-Ag, Cu-Co, Fe-N, Ni-Cr-Ti-Al etc. Sistemele în care regăsim precipitarea discontinuă sunt Cu-Sb, Cu-Cd, Cu-In, Cu-Ag, Cu-Mg, Cu-Mg, Cu-Ti, Fe-Zn și Fe-Mo.

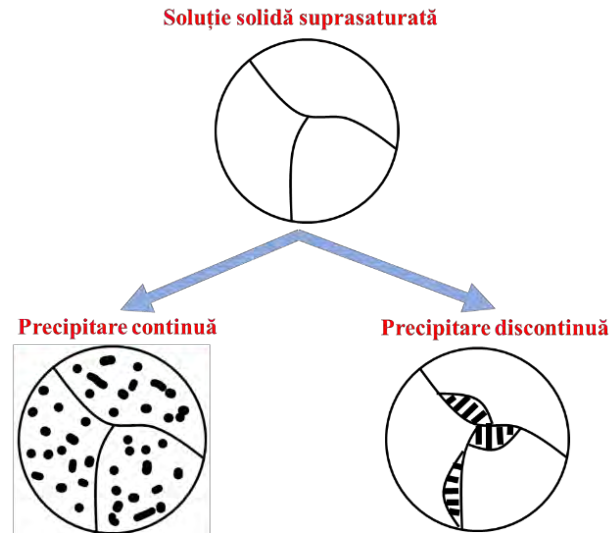


Figura 5.4. Ilustrarea schematică a modurilor de precipitare continuă și discontinuă.

Pentru a avea rezultate cât mai bune, ca durificarea să fie eficientă, precipitatele trebuie să fie:

- dure și discontinue;
- mici și numeroase;
- forma precipitatelor să fie cât mai rotunjită și nu alungită;
- cantitatea de precipitat dispersată în material să fie cât mai mare.

5.2.1. Precipitarea continuă

5.2.1.1. Mecanismul îmbătrânirii - succesiunea transformărilor (formării precipitatelor)

Precipitarea continuă are loc în uniform tot volumul materialului. Dacă pornim de la soluția solidă suprasaturată alfa (elemente de tip B dizolvate în structura cristalină a solventului A) de la începutul tratamentului de îmbătrânire până la stadiul de îmbătrânire completă pot fi mai multe etape, stadii. Succesiunea transformărilor în material pentru obținerea precipitatelor și aranjamentele atomilor în diverse etape pe durata procesului de îmbătrânire sunt ilustrate grafic în figura 5.5. Stadiul I al îmbătrânirii presupune difuzia pe durata îmbătrânirii și apariția de porțiuni de material cu concentrații mari de element dizolvat pe plane specifice structurii. Aceste porțiuni mai bogate în element dizolvat poartă denumirea de zone Guinier-Preston. Cei doi Guinier și Preston au identificat aceste zone prin tehnici de difracție de raze X în anul 1930, independent unul de celălalt. Aceste zone Guinier-Preston se prescurtează GP și pot fi sub formă de plachete, discuri sau tije. Zonele GP reprezintă centri de germinare pentru faza intermediară care se va dezvolta. Zonele GP sunt considerate preprecipitate. În funcție de tipul materialului supus durificării prin precipitare putem să avem una, două sau chiar mai multe precipitate intermediare. În acest caz

considerăm că avem două precipitate intermediare. Structura cristalină a zonele GP este similară cu cea a matricei, iar interfața este coerentă.

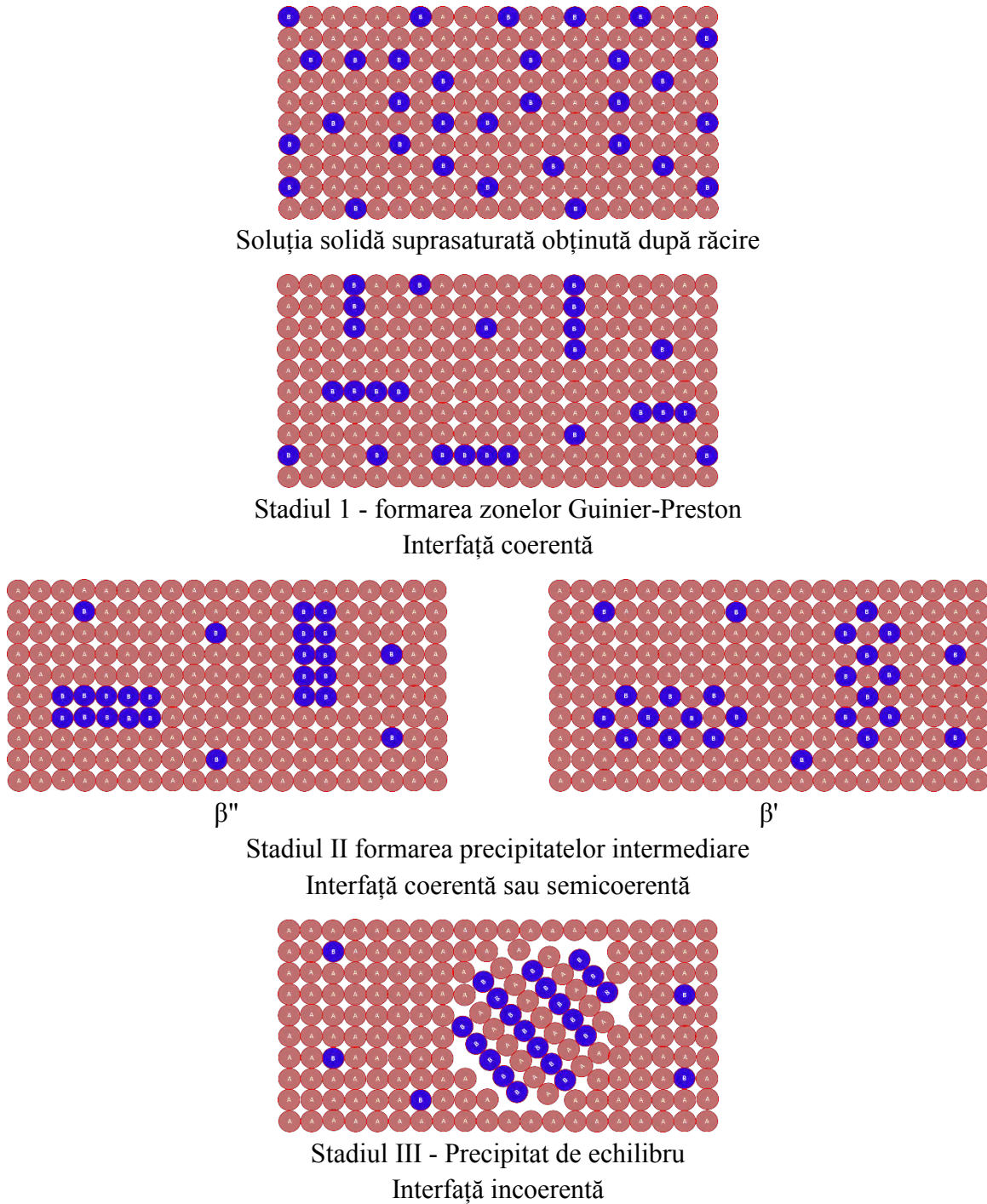


Figura 5.5. Succesiunea transformărilor în material pentru obținerea precipitatelor. Aranjamentele atomilor în diverse etape pe durata procesului de îmbătrânire.

În stadiul II, zonele GP I cresc în primă fază, și apoi compoziția acestora devine apropiată de compoziția precipitatului de echilibru. În unele lucrări stadiul II, formarea fazelor intermediare, fazele intermediare mai sunt denumite zone GP II. Precipitatele ajung la dimensiuni de 100 nm. O parte din tensiunile din rețea sunt eliminate prin formarea de dislocații la interfață. Interfața în stadiul acesta poate să fie coerentă sau semicoerentă, adică trecerea de la matrice (soluția solidă) la precipitat (faza secundară) poate să fie coerentă sau semicoerentă. Structura cristalină a precipitatelor este diferită de cea a matricei, iar modul de germinare este eterogen.

Tabelul 5.1. Natura precipitatelor, structura cristalină, tipul interfeței și modul de germinare în funcție de stadiul îmbătrânirii [10].

Stadiul îmbătrânirii	Caracterizarea precipitatelor			
	Natura	Structura cristalină	Interfața matrice/precipitat	Modul de germinare
I	Zone GP	Identica cu matricea	Coerentă	Uniform
II	Precipitate intermediare	Diferită de a matricei	Coerentă sau semicoerentă	Eterogen
III	Precipitat de echilibru	Diferită de a matricei	Incoerentă	Eterogen

Trecerea la stadiul II duce la scăderea tensiunilor în rețea cea ce duce și la scăderea durtății. Interfața devine incoerentă. Modul de germinare este eterogen și structura cristalină a precipitatelor de echilibru diferă de cea a matricei. Trecerea de la precipitatele intermediare la precipitatul de echilibru face ca interfața să fie incoerentă, modul de germinare fiind eterogen. Tabelul 5.1 prezintă cele trei stadii ale îmbătrânirii cu natura precipitatelor, structura cristalină, tipul interfeței și modul de germinare. Nu în toate cazurile avem precipitate intermediare după cum se poate remarca analizând tabelul 5.2. În sistemul Fe-C și Fe-N nu avem zone GP. Există și sisteme de aliaje în care nu avem deloc faze intermediare ci se formează direct precipitatele de echilibru. Exemple în acest sens sunt sistemele de aliaje Cu-Co și Cu-Fe. Sistemele care prezintă zone GP pot să aibă una sau mai multe faze intermediare. Spre exemplu în sistemul Al-Cu avem două faze intermediare, iar în sistemul Al-Zn o sigură fază intermediară. Zonele GP apar, de regulă, în sistemele în care diferența de diametru atomic dintre elementul solvent și elementul dizolvat este mai mică de 12% și în care precipitatul de echilibru prezintă structură cristalină simplă. Dacă diferența de diametru atomic este mai mică de 3% forma zonelor GP va fi sferică.

Tabelul 5.2. Secvențele formării precipitatelor în diferite aliaje care sunt durificabile prin precipitare [1, 2, 10].

Aliajul	Metalul de bază, matricea	Structura cristalină a matricei	Structuri intermediare și forma lor	Precipitate de echilibru	Structura cristalină - precipitat de echilibru
Al-Cu	Al	CFC	Zone GP (discuri) $\rightarrow \theta''$ (platformă) $\rightarrow \theta' \rightarrow \theta$	$\theta = \text{Al}_2\text{Cu}$	TVC
Al-Mg			Zone GP $\rightarrow \beta' \rightarrow \beta$	$\beta = \text{Al}_3\text{Mg}_2$	CFC complex
Al-Mg-Si			Zone GP (baghete) $\rightarrow \beta'$ $\rightarrow \beta$	$\beta = \text{Mg}_2\text{Si}$	CFC
Al-Cu-Mg			Zone GP (baghete sau sfere) $\rightarrow S' \rightarrow S$	$S = \text{Al}_2\text{CuMg}$	Ortorombic
Al-Zn			Zone GP $\rightarrow \alpha'$ (romboedric cu fețe centrate) $\rightarrow \alpha$	$\alpha = \text{Zn}$	hexagonal
Cu-Co	Cu	CFC	-----	$\beta\text{-Co}$	CFC
Cu-Fe			-----	$\gamma\text{-Fe}$	CFC
Cu-Be			Zone GP (discuri) $\rightarrow \gamma'$ $\rightarrow \gamma$	$\gamma\text{-Be}$	CFC ordonat
Fe-C	Fe	CVC	$\varepsilon\text{-Fe}_{2,3}\text{C}$ (HC) și Fe_5C_2 (monoclinic) - discuri \rightarrow Fe_3C (șipci)	Fe_3C	ortorombic
Fe-N			$\alpha' \rightarrow \alpha''$ (discuri) $\rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$	Fe_4N	CFC
Ni-Cr-Ti-Al	Ni	CFC	γ' (cuburi) $\rightarrow \gamma$	$\gamma = (\text{Ti, Al})\text{Ni}_3$	hexagonal

Fazele de tranziție sunt mult mai solubile în matricea α comparativ cu precipitatele de echilibru. Soluția solidă α este mai bogată în element de aliere în prezența fazelor intermediare comparativ cu cantitatea de element B pe care o regăsim în cazul precipitatelor de echilibru. Dacă analizăm curbele de energie liberă pentru soluția solidă α , fazele intermediare β și β' și zonele GP arătate în figura 5.6 se poate observa acest lucru. Dacă luăm aliajul cu compoziția x se observă că în zonele GP concentrația de element de aliere este x''_{α} , concentrația corespunzătoare fazei intermediare β' este x'_{α} , iar concentrația corespunzătoare fazei de echilibru β este x_{α} . Se poate remarca că avem următoarea relație între concentrații $x''_{\alpha} > x'_{\alpha} > x_{\alpha}$. Evident că energia liberă a precipitatului de echilibru este mai mică comparativ cu energia fazelor intermediare. Raportul energiilor libere al tuturor fazelor implicate este $F_{\beta} < F_{\beta'} < F_{\text{GP}} < F_{\alpha}$. Energia liberă a fazei primare este mai mare comparativ cu a precipitatului de echilibru și a fazelor intermediare, căci altfel nu s-ar forma aceste precipitate.

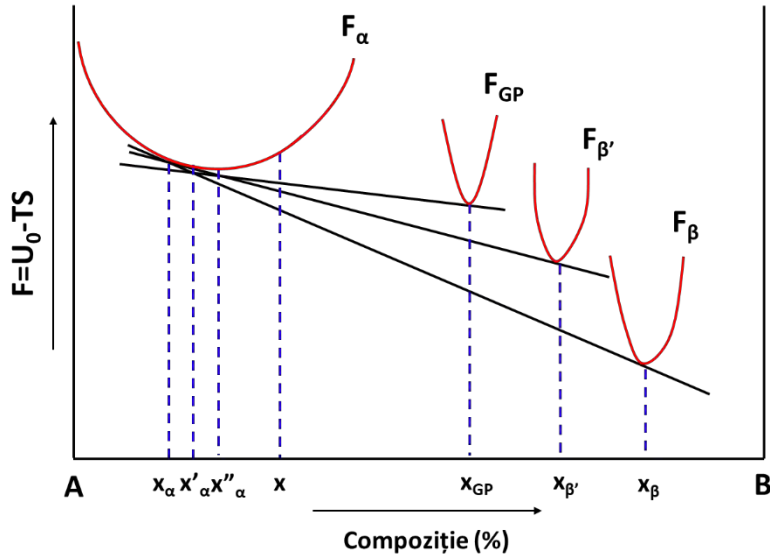


Figura 5.6. Curbele de energie liberă pentru soluția solidă α , fazele intermediare β și β' și zonele GP.

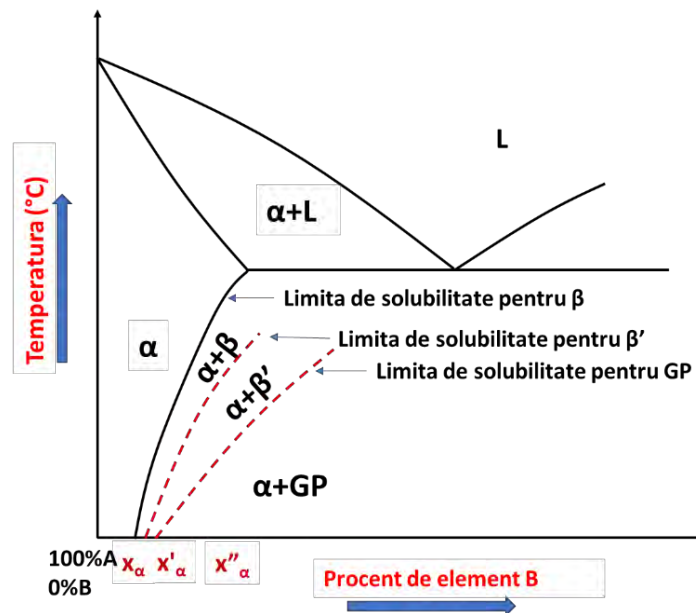


Figura 5.7. Limitele de solubilitate pentru fazele α , β , β' și GP.

Limitele de solubilitate pentru ale fazei alfa, în prezența precipitatelor β' și GP se modifică odată cu creșterea temperaturii similar cu modificarea solubilității în cazul prezenței precipitatelor de echilibru. Figura 5.7 arată variația limitei de solubilitate, liniile solvus, pentru faza de echilibru β , β' și zonele GP. Această serie de linii solvus definesc limita de sus a temperaturii pentru fazele de tranziție pentru diferite concentrații. Dacă procesul de îmbătrânire are loc peste linia solvus a

zonelor GP, spre exemplu, dar sub linia solvus a fazei β' atunci primul precipitat care se formează va fi β' .

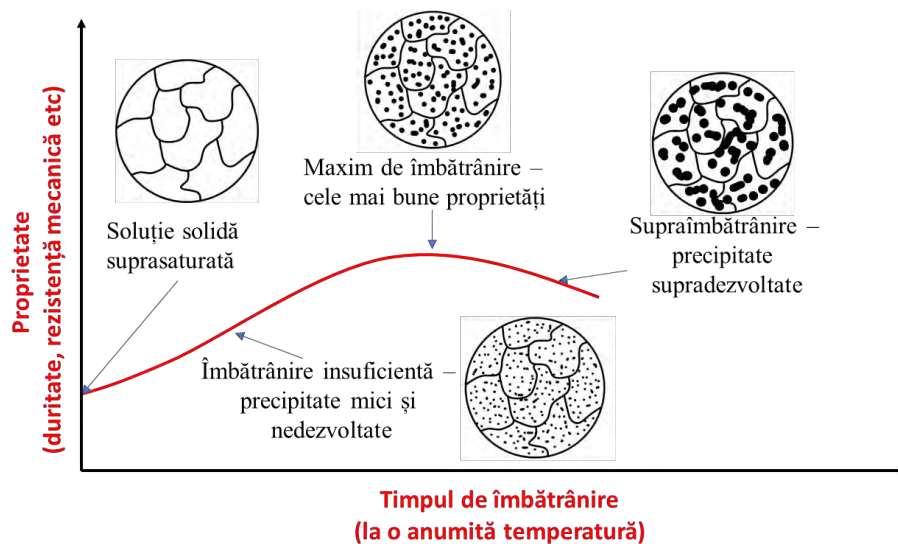


Figura 5.8. Dezvoltarea microstructurii și variația proprietăților mecanice cu timpul de îmbătrânire.

Figura 5.8 prezintă dezvoltarea microstructurii și variația proprietăților mecanice cu timpul de îmbătrânire. Se poate observa că trecerea de la soluția solidă suprasaturată la material bifazic prin dezvoltarea precipitatelor duce la creșterea proprietăților așa cum este de dorit, dar totodată timpul de menținere la o anumită temperatură este foarte important. Un timp de îmbătrânire insuficient, prea scurt, duce la o îmbătrânire insuficientă, microstructura prezintă precipitate mici și nedevelopate. Totodată, caracteristica mecanică ce urmează să fie sporită nu va atinge maximum. Un timp de îmbătrânire corespunzător va duce la dezvoltarea în consecință a precipitatelor și caracteristicile mecanice vor fi maxime. Un timp de menținere la temperatura de îmbătrânire prea mare duce la supradezvoltarea precipitatelor, avem supraîmbătrânire, și la diminuarea caracteristicilor comparativ cu maximumul ce poate fi obținut. O asemenea variație este obținută pentru fiecare proprietate în parte. Cu alte cuvinte, obținerea unei durități maxime nu se va realiza odată cu obținerea unei rezistențe mecanice maxime. Forma curbei variației proprietăților mecanice, a curbei de îmbătrânire, diferă de la un aliaj la altul (cea prezentată este una de formă generală) și este determinată de mai mulți factori:

- compoziția aliajului;
- rata de răcire;
- temperatura de îmbătrânire;
- rata de germinare;
- rata de creștere a clusterilor - a preprecipitatelor;
- secvențele de succesiune ale precipitatelor și numărul lor.

5.3. Durificarea aliajelor Al-Cu

Printre aliajele clasice care sunt supuse durificării prin precipitate se numără aliajele din sistemul Al-Cu. Aceste aliaje sunt de o importanță practică foarte mare fiind utilizate în domenii variate ale industriei. Diagrama Al-Cu este redată în figura 5.9 alături de reprezentarea schematică a microstructurii aliajului Al-Cu cu conținut de Cu sub 5,65%. Aliajele cu un conținut mic de Cu (până la 5,65 % - limita de solubilitate) îndeplinesc criteriile pentru durificarea prin precipitare: solubilitate variabilă și limitată, solubilitate relativ mare la temperatura de transformare eutectică (5,65 % la 548 °C), variația solubilității cu temperatura este mare. Precipitatele de tranziție în cazul aliajelor Al-Cu au următoarea succesiune:



unde θ este precipitatul de echilibru - compusul Al_2Cu . Tratamentele tipice de îmbătrânire se realizează la temperaturi de 130-180 °C cu o durată de menținere de la câteva ore la zeci de ore.

Variația proprietăților cu timpul de îmbătrânire este analoagă cu cea teoretică indicată în paragrafele precedente. În figura 5.10 este reprezentată schematic variația proprietăților cu timpul de îmbătrânire la o anumită temperatura și succesiunea formării precipitatelor. Proprietățile maxime sunt obținute dacă materialul are în componență fazele intermediare θ'' și θ' . Formarea fazei θ duce la o supraîmbătrânire și scăderea caracteristicilor mecanice.

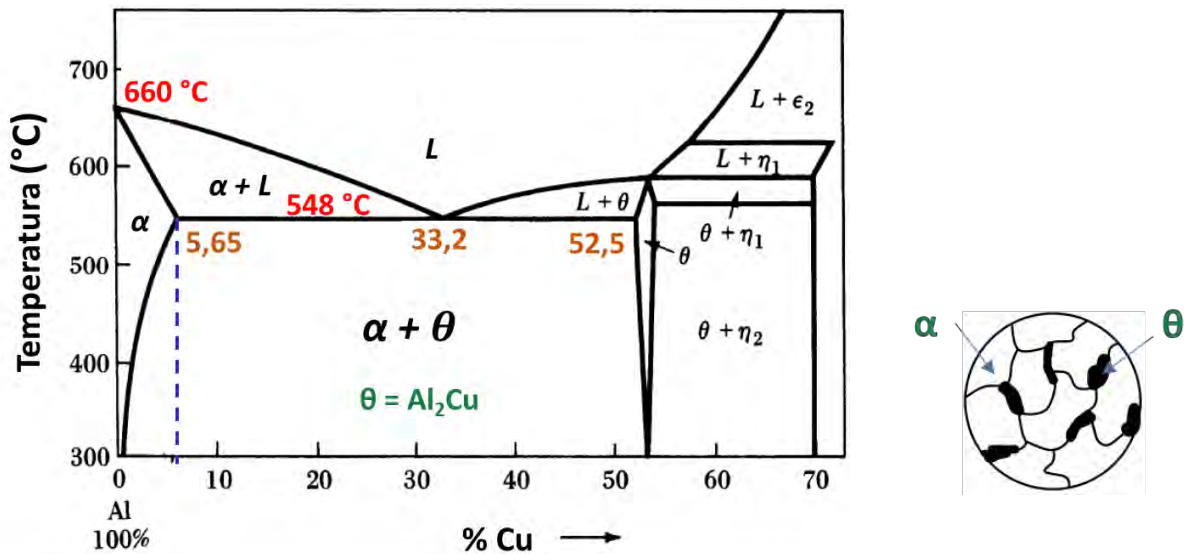


Figura 5.9. a) Diagrama Al-Cu și b) reprezentarea schematică a microstructurii aliajului Al-Cu cu conținut de Cu sub 5,65%.

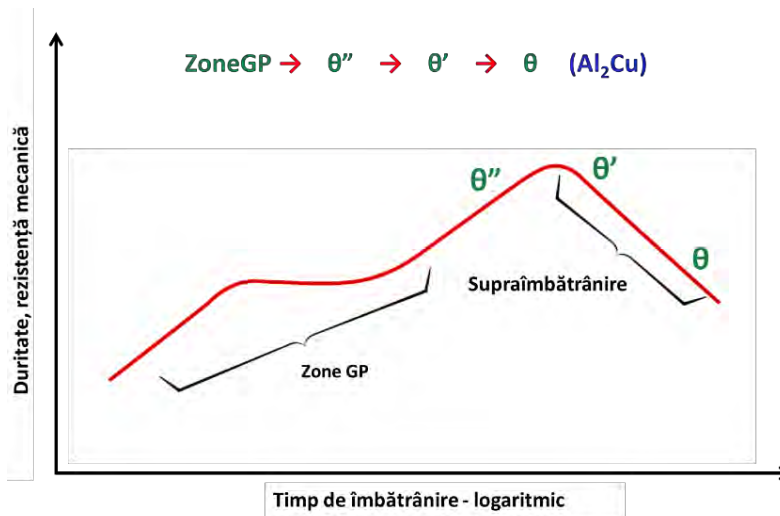


Figura 5.10. Curba caracteristică de variație a proprietăților mecanice cu timpul de îmbătrânire și succesiunea precipitatelor în cazul aliajelor Al-Cu.

Modificarea proprietăților odată cu modificarea microstructurii este evidentă după cum se poate observa în tabelul 5.3 unde sunt prezentate date cu privire la rezistența la rupere, alungire și duritate Brinell pentru un aliaj Al-Cu cu 4,5 % Cu înainte de călirea pentru punere în soluție, după punerea în soluție și după îmbătrânire. Se poate observa că avem o dublare a rezistenței la rupere după îmbătrânire comparativ cu rezistența la rupere înainte de călirea pentru punere în soluție și o creștere de aproape 240% în cazul durității Brinell.

Tabel 5.3. Caracteristicile obținute pentru aliajul Al-Cu cu 4,5% Cu înainte de tratamentul de punere în soluție, după punerea în soluție și în urma îmbătrânirii la 130 °C timp de 16 ore.

Caracteristică	Înainte de călirea pentru punere în soluție	După călirea pentru punere în soluție	După îmbătrânire
Microstructura			
Rezistența la rupere (daN/mm ²)	12	16	24
Alungire (%)	8	20	12
Duritate Brinell (unități HB)	46	62	110

Microstructura celor patru tipuri de precipitate, zonele GP, θ'' , θ' și θ sunt arătate în figura 5.11. Imaginile sunt obținute prin microscopia electronică în transmisie. Matricea în aceste aliaje este

soluția solidă α , care este o soluție solidă în care solventul este aluminiul, iar dizolvatul cuprul. Matricea are o structură cristalină CFC. Zonele GP reprezintă concentrări de atomi de cupru (circa 90 %). Zonele GP sunt sub formă de discuri și au un diametru de 5-10 nm (50-100 Å). Grosimea acestor discuri fiind în jurul a 3-6 Å. Densitatea acestor zone GP este de $10^{18}/\text{cm}^3$. Precipitatele θ'' au deja o rețea cristalină proprie ($a=b=4,0$ Å, $c=7,8$ Å), structură tetragonală care diferă de structura tetragonală a fazei de echilibru θ (Al_2Cu - TVC, $a=b=6,06$ Å, $c=4,87$ Å). Forma acestor precipitate este platiformă. Precipitatele θ'' germinează uniform și sunt legate coerent la interfață de matricea α . Dimensiunile acestor precipitate sunt de aproximativ 30 nm per 2 nm. Precipitatele θ' cresc în dimensiune, sunt mai mari de 100 nm. Structura cristalină a acestor precipitate este, de asemenea, tetragonală ($a=b=4,04$ Å, $c=5,8$ Å), iar germinarea este eterogenă. Interfața devine semicoerentă. Precipitatele θ au germinare eterogenă. Interfața matrice α – precipitat de echilibru θ este incoerentă. Modificările microstructurale produse la îmbătrânire duc la modificarea caracteristicilor mecanice în mod evident [10].

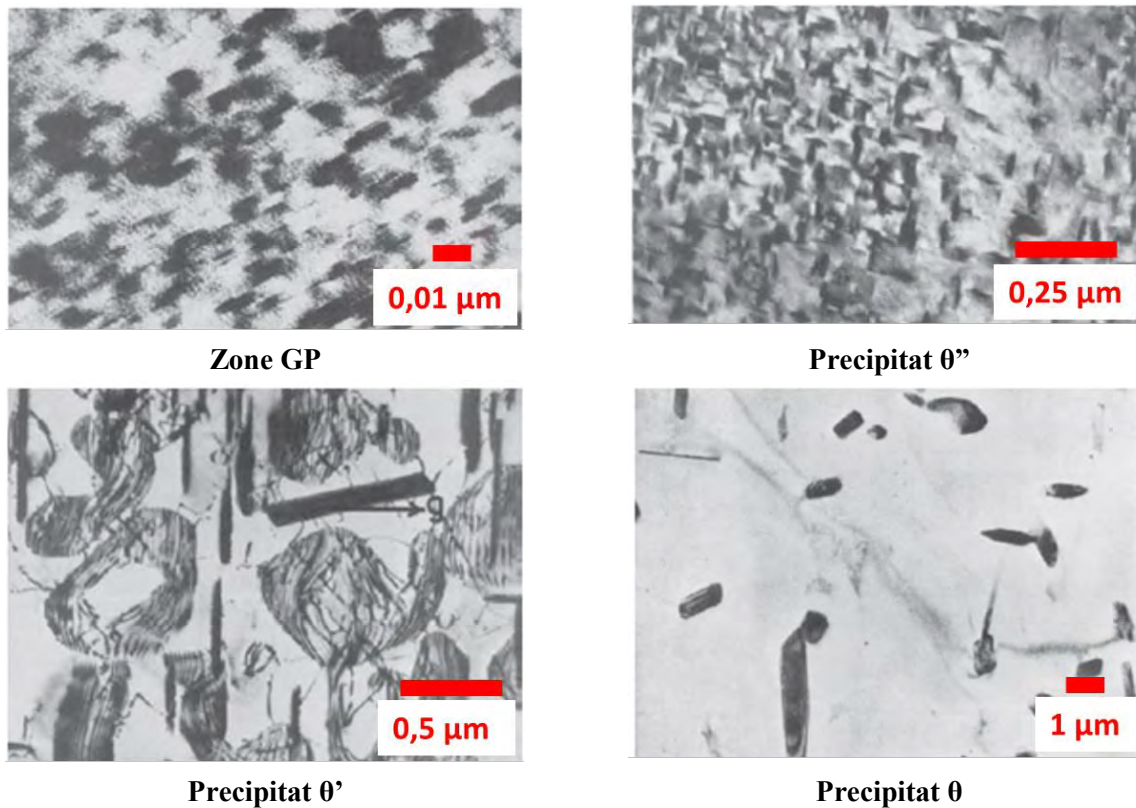


Figura 5.11. Imagini obținute prin microscopia electronică în transmisie pentru precipitatele GP, precipitatele θ'' , θ' și θ [1].

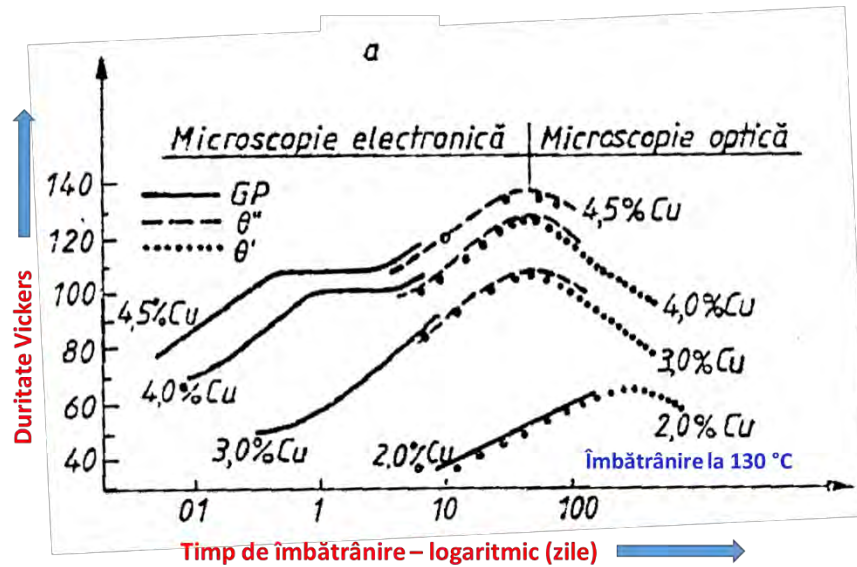


Figura 5.12. Curbele de variație ale durității aliajelor Al-Cu durificate prin precipitare în funcție de durata de îmbătrânire la temperatura de 130 °C [10].

Proprietățile mecanice obținute variază nu doar cu timpul de îmbătrânire, ci și cu conținutul de Cu din aliajul Al-Cu. Curbele de variație ale durității aliajelor Al-Cu durificate prin precipitare în funcție de durata de îmbătrânire la temperatura de 130 °C sunt arătate în figura 5.12. În figură sunt evidențiate și tipul precipitatelor existente în aliaj pe durata tratamentului de îmbătrânire. În cazul aliajului cu conținutul cel mai ridicat de Cu avem cele mai bune rezultate cu privire la duritate. Duritatea scade odată cu scăderea cantității de Cu din aliaj. Se mai poate observa că timpul de îmbătrânire necesar pentru a obține caracteristica mecanică (duritate) la valoarea maximă diferă de asemenea cu cantitatea de Cu din aliaj. Durata de menținere la temperatura de îmbătrânire a aliajului cu 2% Cu este mai mare comparativ cu aliajele cu un conținut mai ridicat de Cu deoarece distanța pe care se deplasează atomii pentru a forma precipitatele este mai mare. Modificarea temperaturii tratamentului termic și a duratei de menținere duce la modificarea tipului de precipitat care se formează în aliaj și la modificarea caracteristicilor. Temperaturi mai mari ale tratamentului de îmbătrânire vor duce la formarea precipitatelor θ și θ' ceea ce duce la supraîmbătrânire și la o scădere a caracteristicilor mecanice.

Un alt exemplu în ceea ce privește influența parametrilor tratamentului de îmbătrânire asupra caracteristicilor microstructurale și proprietăților mecanice este arătat în figura 5.13 pentru un aliaj Al-Cu cu 4% Cu. În figura sunt date 4 tipuri de tratament de îmbătrânire, la 180 °C timp de 6 ore, la 200 °C timp de 2 ore, la 350 °C timp de 45 minute și la 450 °C timp de 45 minute. Odată cum creșterea temperaturii scade timpul necesar tratamentului termic pentru obținerea îmbătrânirii, dar în același timp avem o scădere accentuată a caracteristicilor mecanice pe măsură ce temperatura este mai înaltă.

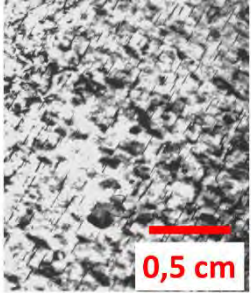
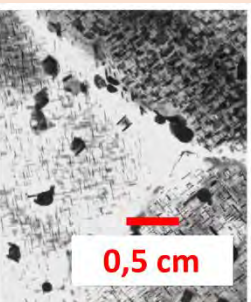
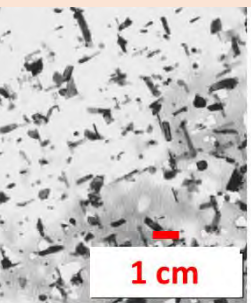
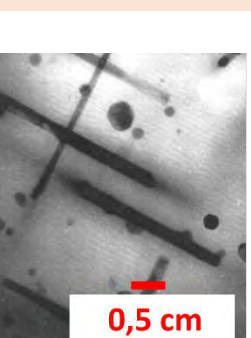
Microstructura și tipul precipitatelor	Proprietăți
Îmbătrânire la 180 °C timp de 6 ore	
 <p data-bbox="570 407 737 436">Zone GP+θ''</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Limita de curgere: 370 MPa - Rezistența la tracțiune: 470 MPa - Duritatea: 160 HV
Îmbătrânire la 200 °C timp de 2 ore	
 <p data-bbox="565 753 743 783">Precipitate θ''</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Limita de curgere: 330 MPa - Rezistența la tracțiune: 436 MPa - Duritatea: 144 HV
Îmbătrânire la 350 °C timp de 45 minute	
 <p data-bbox="537 1104 769 1134">Precipitate θ' + θ</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Limita de curgere: 110 MPa - Rezistența la tracțiune: 206 MPa - Duritatea: 66 HV
Îmbătrânire la 450 °C timp de 45 minute	
 <p data-bbox="573 1478 735 1507">Precipitate θ</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Limita de curgere: 90 MPa - Rezistența la tracțiune: 190 MPa - Duritatea: 60 HV

Figura 5.13. Influența temperaturii și a duratei tratamentului de îmbătrânire, microstructura obținută în urma acestuia, tipul precipitatelor și proprietățile pentru un aliaj Al-Cu cu 4% Cu [11].

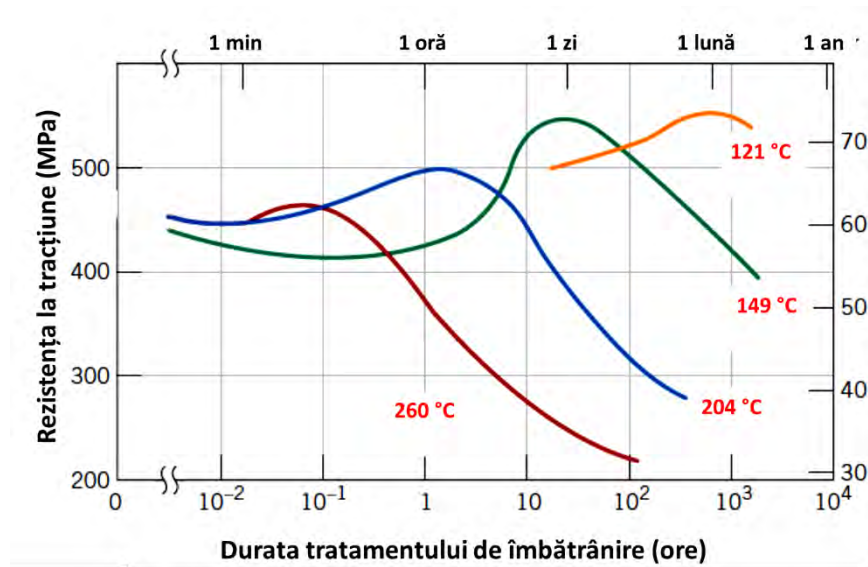


Figura 5.14. Curbele de variație ale rezistenței mecanice cu durata tratamentului de îmbătrânire pentru temperaturi ale tratamentului de îmbătrânire de 121, 149, 204 și 260 °C pentru un aliaj de Al cu 4,4 % Cu, 0,9% Si, 0,8 % Mn și 0,5 % Mg [8].

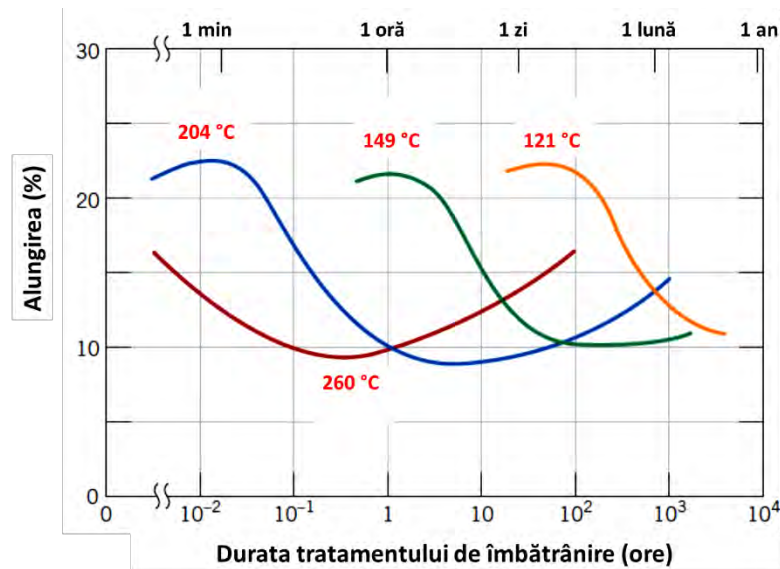


Figura 5.15. Curbele de variație ale alungirii cu durata tratamentului de îmbătrânire pentru temperaturi ale tratamentului de îmbătrânire de 121, 149, 204 și 260 °C pentru un aliaj de Al cu 4,4 % Cu, 0,9% Si, 0,8 % Mn și 0,5 % Mg [8].

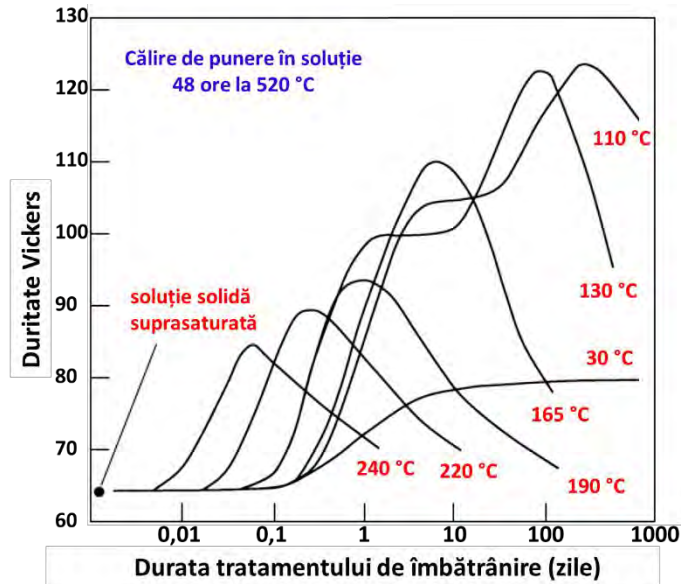


Figura 5.16. Curbele de variație ale durtății cu durata tratamentului de îmbătrânire pentru temperaturi ale tratamentului de îmbătrânire de 30, 110, 130, 165, 190, 220 și 240 °C pentru un aliaj de Al cu 4 % Cu [1].

Așa cum spuneam în paragrafele precedente, o temperatură și o durată de menținere pentru un tratament termic de îmbătrânire pot să fie optime pentru o proprietate și nu pentru toate proprietățile. Figurile 5.14 și 5.15 prezintă curbele de variație ale rezistenței mecanice și alungirii cu durata tratamentului de îmbătrânire pentru temperaturi ale tratamentului de îmbătrânire de 121, 149, 204 și 260 °C pentru un aliaj de Al cu 4,4 % Cu, 0,9% Si, 0,8 % Mn și 0,5 % Mg.

În cazul rezistenței mecanice valoarea maximă se obține după un tratament la 121 °C timp de o lună. În practică (industrie) această durată este deosebit de lungă și atunci pentru a scurta durata tratamentului se poate opta pentru o temperatură ușor mai mare (149 °C) pentru care se obține o valoare aproape la fel de mare a rezistenței mecanice, dar durata tratamentului de îmbătrânire este de o zi. Alungirea maximă este obținută pentru un tratament de îmbătrânire timp de 1 minut la 204 °C. Dacă scădem temperatura tratamentului termic se vor obține rezultate similare doar că vom avea durate de menținere mult mai mari. Valori mai mici pentru alungire se obțin dacă creștem temperatura la 260 °C.

Figura 5.16 arată curbele de variație ale durtății cu durata tratamentului de îmbătrânire pentru temperaturi ale tratamentului de îmbătrânire de 30, 110, 130, 165, 190, 220 și 240 °C pentru un aliaj de Al cu 4 % Cu călit de la 520 °C. Se poate obține îmbătrânirea materialului și la temperaturi apropiate de temperatura ambientală (îmbătrânire naturală), durtatea necrescând la fel de mult ca și în cazul îmbătrânirii artificiale, fiind mult sub valorile obținute pentru tratamentele termice la 110, 130, 165, 190, 220 și 240 °C. Valori foarte bune ale durtății se obțin pentru tratament de îmbătrânire la 130 °C pentru o zi de menținere.

6. TRANSFORMAREA POLIMORFICĂ

Polimorfismul este definit ca fiind proprietatea unor substanțe simple (majoritatea metalelor de tranziție și unele metale tipice) sau compuse de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline cu rețele diferite. Schimbarea structurii cristaline duce la modificarea caracteristicilor mecanice, fizice, chimice, magnetice, electrice etc. În cazul elementelor pure (metale și nemetale) polimorfismului este similar cu alotropia. Alotropia fiind caracteristica substanțelor simple, elementelor pure, de a exista în mai multe forme moleculare sau cristaline. În cazul nemetalelor se cunosc, spre exemplu, două forme moleculare ale oxigenului, O_2 și ozonul - O_3 . De asemenea, și în cazul fosforului avem două forme P_2 și P_4 . Formele polimorfice se transformă una în cealaltă când există o variație a temperaturii și a presiunii fără a avea și o modificare a compoziției chimice. Formele polimorfice se notează cu litere ale alfabetului grecesc (α , β , γ etc) și sunt atribuite în ordinea creșterii temperaturii. Un material poate să aibă una sau mai multe forme polimorfice. Spre exemplu SiO_2 prezintă 6 forme polimorfice: cristobalit - structură hexagonală, tridimit – structură hexagonală, cuarț – structură hexagonală cu simetrie joasă, cuarț – structură hexagonală cu simetrie înaltă, coesit – structură monoclinică și stishovit – structură tetragonală. Transformarea polimorfică se produce la temperatură constantă, temperatura de transformare polimorfică este temperatura la care două forme polimorfice se găsesc în echilibru. Transformările polimorfice sunt de două feluri:

- **transformări reversibile** – se mai numesc și transformări enantiotrope – prin încălzire își schimbă structura cristalină, iar prin răcire revin la structura cristalină inițială;
- **transformări ireversibile** - se mai numesc și transformări monotrope – prin încălzire își schimbă structura cristalină, iar dacă răcim sub temperatura de transformare polimorfică nu mai revin la structura cristalină inițială.

Exemple de transformări polimorfice enantiotrope sunt cele pe care le prezintă Fe, U, Sn, Zr, Ti, Co, iar transformări monotrope găsim în cazul carbonatului de calciu – $CaCO_3$. Carbonatul de calciu prezintă trei forme polimorfice: aragonit, calcit și vaterit. Vateritul este o fază metastabilă cu o structură cristalină hexagonală, aragonitul prezintă structură ortorombică, iar calcitul o structură trigonală. Atât transformarea aragonitului în calcit (la aproximativ $400\text{ }^\circ\text{C}$), cât și transformarea vateritului în calcit sunt transformări monotrope. Tabelul 6.1 prezintă exemple de elemente și compuși care prezintă transformări polimorfice enantiotrope și monotrope cu menționarea formelor polimorfice, a temperaturilor polimorfice și a tipului rețelei cristaline. Carbonul este un element care prezintă structuri polimorfice (isomorfism structural) multiple.

Tabelul 6.1. Exemple de elemente și compuși care prezintă transformare polimorfică cu menționarea formelor polimorfice, a temperaturilor polimorfice și a tipului rețelei cristaline.

Element/ compus	Tipul de transformărilor	Forma alotropică	Temperatura, °C	Tipul rețelei cristaline
Be	reversibilă	α	< 1256	H. C.
		β	1256 < t < 1289 (t_{topire})	C. V. C.
Ca	reversibilă	α	< 447	C. F. C.
		β	447 < t < 840 (t_{topire})	C. V. C.
C	ireversibile	diamant	-	Cubic diamant
		grafit	-	hexagonal
		grafenă	-	hexagonal monodimensională
		fulerenă	-	forme sferice de tip dom geodezic (C60, C540) sau forme cilindrice de "tip cușcă" - nanotuburi
		amorf	-	fără structură cristalină
Co	reversibilă	α	< 427	H. C.
		β	427 < t < 1494 (t_{topire})	C. F. C.
Fe	reversibile	α	< 912	C. V. C.
		γ	912 < t < 1394	C. F. C.
		δ	1394 < t < 1538 (t_{topire})	C. V. C.
Mn	reversibile	α	< 707	Cubic complex cu 52 atomi / celulă
		β	707 < t < 1088	Cubic complex cu 20 atomi / celulă
		γ	1088 < t < 1139	C. F. C.
		δ	1139 < t < 1246 (t_{topire})	C. V. C.
Sn	reversibilă	α	< 13	Cubic diamant
		β	13 < t < 232 (t_{topire})	C. V. C.
Ti	reversibilă	α	< 883	H. C.
		β	883 < t < 1668 (t_{topire})	C. V. C.
SiO ₂	reversibile și ireversibile	crystalit	-	hexagonal
		trimidit	-	hexagonal
		cuart	-	hexagonal cu simetrie joasă
		cuart	-	hexagonal cu simetrie înaltă
		coesit	-	monoclinic
		stihivit	-	tetragonal
U	reversibile	α	<665	ortorombic
		β	665 < t < 771	tetragonal
		γ	771 < t < 1132 (t_{topire})	CVC
CaCO ₃	ireversibile	aragonit	-	ortorombic
		calcit	-	trigonal
		vaterit	-	hexagonal
Zr	reversibilă	α	< 866	hexagonal
		β	866 < t < 1855	CVC

Forma cea mai stabilă a acestuia din punct de vedere termodinamic este grafitul care are o structură cristalină hexagonală. Alte forme polimorfice ale carbonului sunt diamantul cu structură cubică specifică - tip diamant, grafena – structură hexagonală monostrat, fulerenă – forme sferice de tip dom geodezic (C₆₀, C₅₄₀) sau forme cilindrice de "tip cușcă"- nanotuburi și grafit amorf - fără structură cristalină. Aceste forme alotropice ale carbonului sunt arătate schematic în figura 6.1.

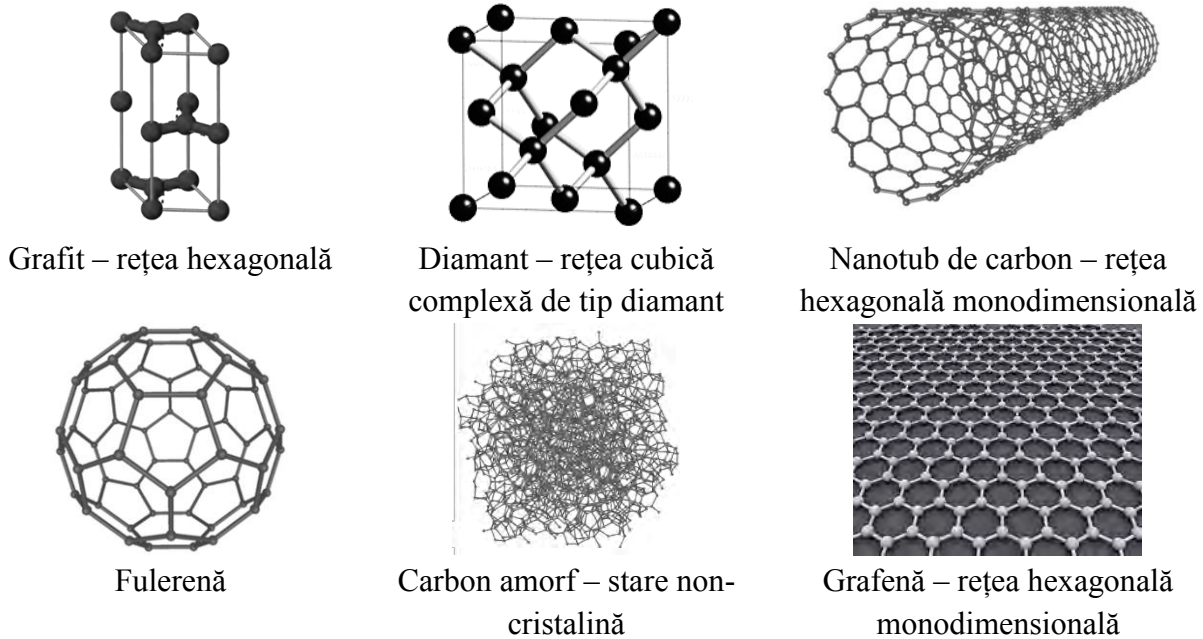


Figura 6.1. Forme alotropice ale carbonului [4].

Fluctuațiile eterofazice determină transformările polimorfice și ca urmare transformarea are loc prin germinare și creștere. Schimbarea structurii cristaline poate duce la introducerea de tensiuni interne în material și poate cauza deformarea plastică a matricei în care se produce germinarea deoarece volumul fazelor implicate în transformare este diferit.

La încălzire viteza de germinare crește odată cu creșterea gradului de supraîncălzire, ΔT , ceea ce duce la creșterea numărului de cristalite în unitatea de volum. Dacă menținem timp îndelungat la temperatura ridicată după ce transformarea polimorfică s-a încheiat putem avea o creștere a cristalitelor prin coalescență și o configurație de echilibru a limitei de grăunți. În condițiile date structura va tinde să devină grosolană și unghiul dintre limitele de grăunți va fi de aproximativ 120° .

La răcire transformarea polimorfică se poate desfășura prin mai multe mecanisme, în funcție de gradul de subrăcire:

- prin difuzie cu germinare și creștere – la o răcire lentă (grade mici de subrăcire) când temperatura de echilibru este înaltă și face posibilă difuzia;

- prin transformare intermediară (masivă) – grade de subrăcire mari;
- fără difuzie, de tip martensitic – la subrăciri foarte mari ori atunci când temperatura de echilibru a transformării este atât de scăzută încât difuzia devine nulă.

Există materiale care prezintă transformări polimorfice care se pot desfășura prin oricare din aceste mecanisme. Astfel, transformarea fierului gama în fier alfa și a titanului beta în titan alfa se pot realiza prin oricare din aceste mecanisme. Alte exemple sunt transformările polimorfice ale manganului și uraniului.

Transformările alotropice (polimorfice) ale fierului sunt probabil cele mai cunoscute. Fierul prezintă două transformări alotropice: o transformare alfa-gama care are loc în condiții de echilibru la 912 °C și transformare gama-delta care are loc în condiții de echilibru la 1394 °C. Transformările polimorfice ale fierului sunt transformări reversibile. Transformarea alfa-gama presupune schimbarea structurii cubice cu volum centrat în structură cubică cu fețe centrate, iar transformarea gama-delta implică schimbarea structurii cubice cu fețe centrate în structură cubică cu volum centrat. Forma polimorfică alfa este stabilă până la temperatura de 912 °C, faza gama este stabilă între 912 și 1394 °C, iar faza delta este stabilă până la temperatura de topire (1538 °C). O schiță cu transformările polimorfice ale fierului este prezentată în figura 6.2.

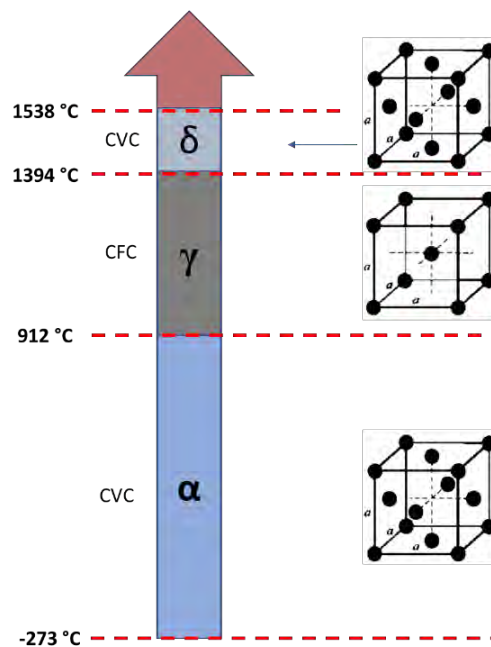
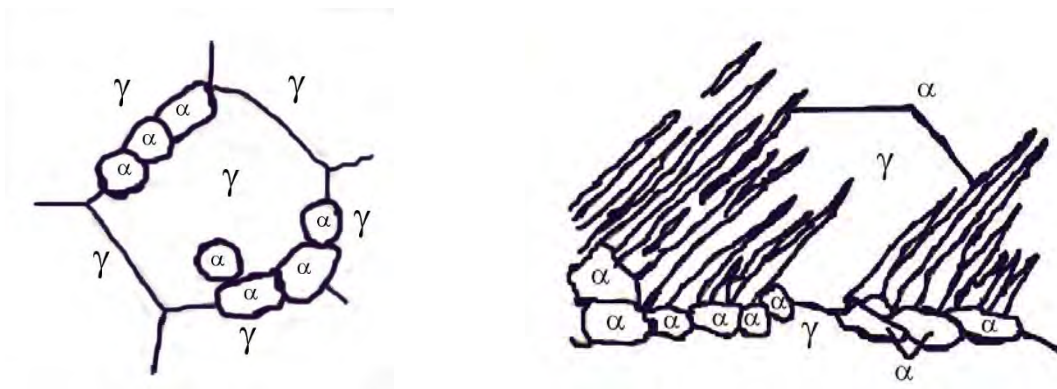


Figura 6.2. Transformările polimorfice ale fierului.

Din punct de vedere al aplicațiilor practice transformarea alfa-gama este cea mai importantă. Această transformare poate avea loc la diverse grade de subrăcire. La grade de subrăcire mici se formează nuclee de fază nouă cu precădere la limita fazei vechi. Nucleele se dezvoltă prin difuzie și cresc fără a exista o relație de orientare a fazei noi cu faza veche. Structura obținută este una poliedrică. Transformarea polimorfică duce la mărunțirea grăunților, cristalele de Fe alfa vor fi

mai mici comparativ cu cristalele de Fe gama din care provin. Dacă creștem gradul de subrăcire fără a suprima difuzia vom obține un alt tip de microstructură. Acest tip de transformare duce la formarea germenilor în număr mai mare și pe anumite plane preferențiale din interiorul grăunților și mult mai puțin la limita de grăunți. Rezultă astfel, că avem o relație de orientare între faza nouă și faza veche (faza inițială și faza finală). La un anumit moment după ce germenii au crescut coerența dispare ca urmare a faptului că atât faza inițială, cât și faza finală devin elastic rigide, nu mai sunt suficient de plastice. În aceste condiții avem o creștere a germenilor într-un mediu anizotrop și pentru minimizarea energiei de deformare faza finală se va dezvolta preferențial înspre grăuntele de fază inițială sub formă de plăci sau ace – structură numită structură de tip Widmanstätten. Dezvoltarea structurilor alfa ale fierului la răcire prin difuzie sunt reprezentate schematic în figura 6.3.



Dezvoltarea microstructurii poliedrice echiaxe Dezvoltarea microstructurii de tip Widmanstätten

Figura 6.3. Dezvoltarea structurilor alfa ale fierului la răcire prin difuzie [12].



Figura 6.4. Reprezentarea schematică a microstructurii fierului alfa obținută prin transformare: **a)** masivă și **b)** mecanism martensitic [12].

Transformarea masivă se produce la grade de subrăcire cuprinse între cele care produc transformare cu difuzie și cele care duc la transformare martensitică. Transformarea fierului prin mecanismul transformării masive are loc la subrăciri de ordinul a 250 °C. Microstructura fierului

care a suferit o transformare masivă prezintă cristale mari cu un contur neregulat format dintr-o succesiune de limite curbe și plane.

Un alt mecanism care poate duce la transformare polimorfică este mecanismul martensitic. Cristalele de fază alfa sunt plate și cresc în mănunchiuri de-a lungul unui plan cristalografic numit plan habitual. Plasticitatea fierului alfa obținut cu viteze mari de răcire va fi mult mai mică comparativ cu plasticitatea fazei de echilibru care are cristale echiaxe. Pentru metalele care au temperatura de transformare polimorfică ridicată (Fe, Ti, Zr) este doar un alt mecanism de transformare, în cazul metalelor cu temperatură de transformare polimorfică scăzută (cum este cobaltul) este singurul mecanism. Prin mecanismul martensitic vom obține structuri aciculare care se formează prin germinare și creștere. Figura 6.4 arată schematic microstructura pentru Fe pur obținută pentru transformarea polimorfică masivă și prin mecanismul martensitic.

6.1. Influența elementelor de aliere asupra transformării polimorfice

Transformările polimorfice sunt influențate de tipul și cantitatea de element de aliere în cazul în care avem aliaje și nu doar element pur sau compus. În cazul transformării alfa-gama a fierului distingem două tipuri de elemente de aliere în funcție de modul în care influențează această transformare:

- elemente alfa-gene;
- elemente gama-gene.

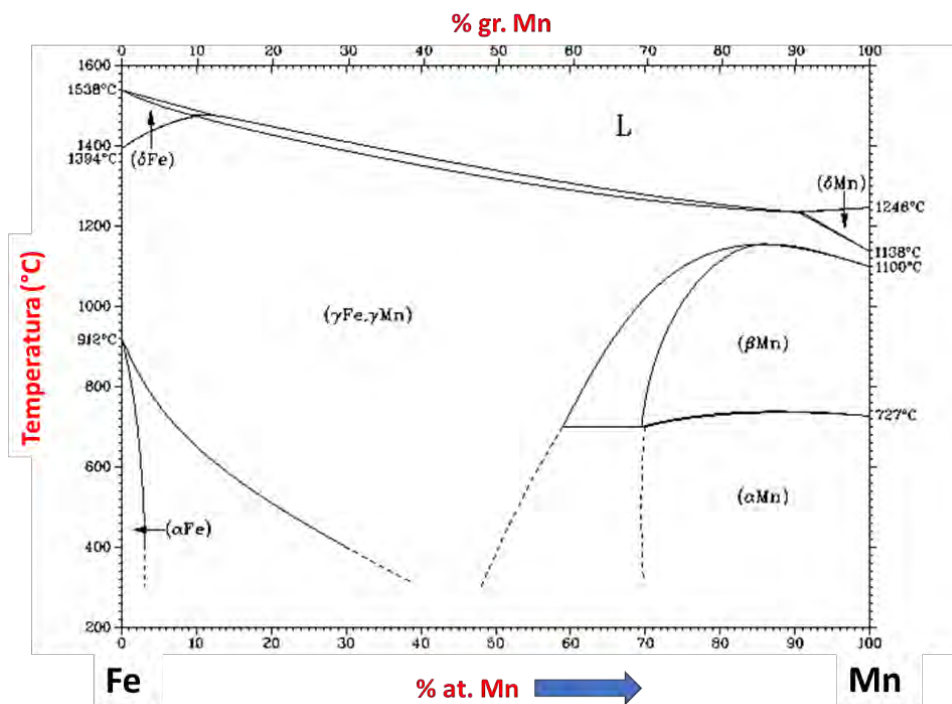


Figura 6.5. Diagrama Fe-Mn – modificată după [5].

Elementele alfacene stabilizează faza alfa - ferita, iar cele gamagene stabilizează faza gama - austenita. Elementele gamagene largesc domeniul de temperatură în care faza gama este stabilă. Ele ridică punctul de transformare gama \rightleftharpoons delta (punctul A₄) și coboară punctul de transformare alfa \rightleftharpoons delta (A₃).

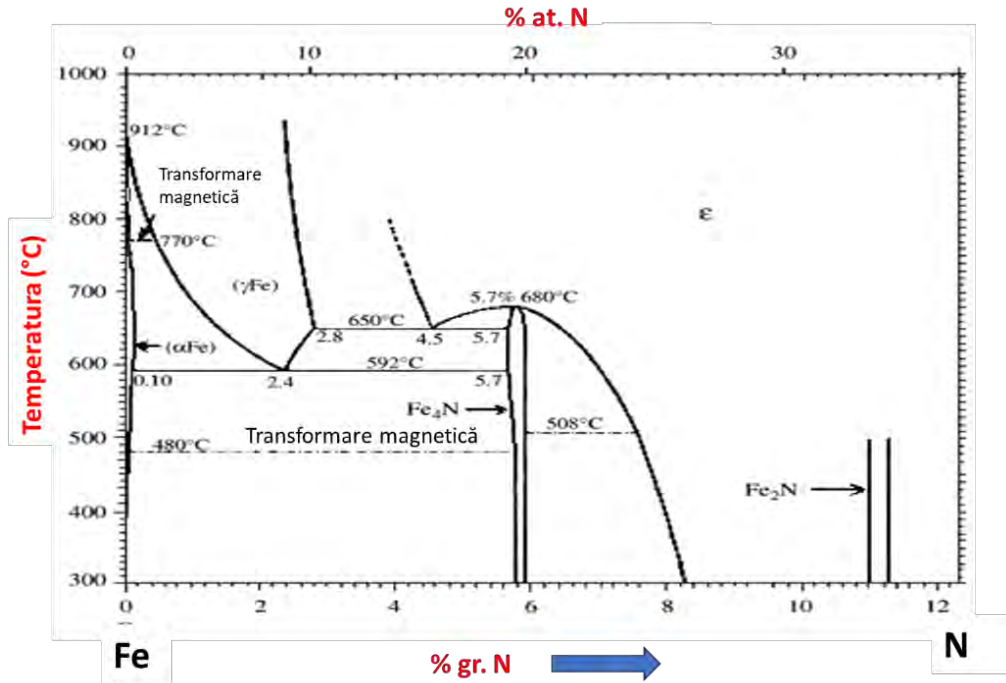


Figura 6.6. Diagrama Fe-N – modificată după [5].

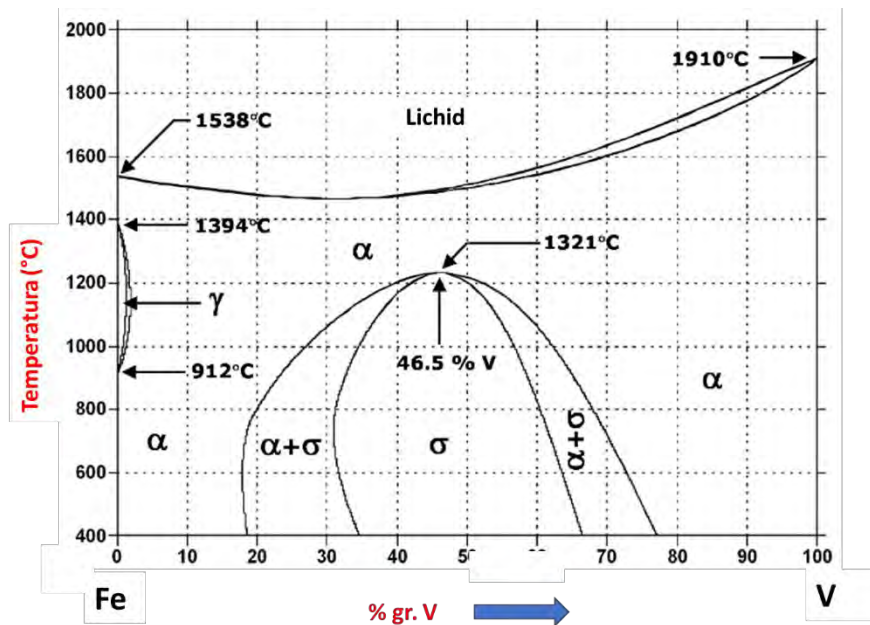


Figura 6.7. Diagrama Fe-V – modificată după [5].

Unele elemente gamagene cum ar fi Mn, Pt și Ni au o solubilitate nelimitată în fierul gama și duc la coborârea punctului A_3 până la temperaturi inferioare celei ambientale așa cum se poate observa în figura 6.5 unde este redată diagrama Fe-Mn. Alte elemente gamagene limitează domeniul austenitei ca urmare a faptului că au o solubilitate mult mai mică în fierul gama. Astfel de elemente gamagene sunt C, N, Cu etc. Acest aspect poate fi observat analizând diagrama Fe-N prezentată în figura 6.6.

Elemente alfacene sunt Si, W, V, Cr, P, Sn, Zn, Al, Mo, Ti, Sb, Be, S, B, Zr, Nb, Ta și duc la coborârea punctul A_4 și ridicarea punctul A_3 . Unele elemente alfacene cu ar fi Si, W, V, Cr, P, Sn, Zn, Al, Mo, Ti, Sb, Be duc la o apropiere atât de mare a celor două puncte încât pentru o anumită concentrație de element de aliere transformarea alfa - gama se suprimă, domeniul fazei gama se închide. Închiderea domeniului gama se poate remarca urmărind diagrama Fe-V prezentată în figura 6.7.

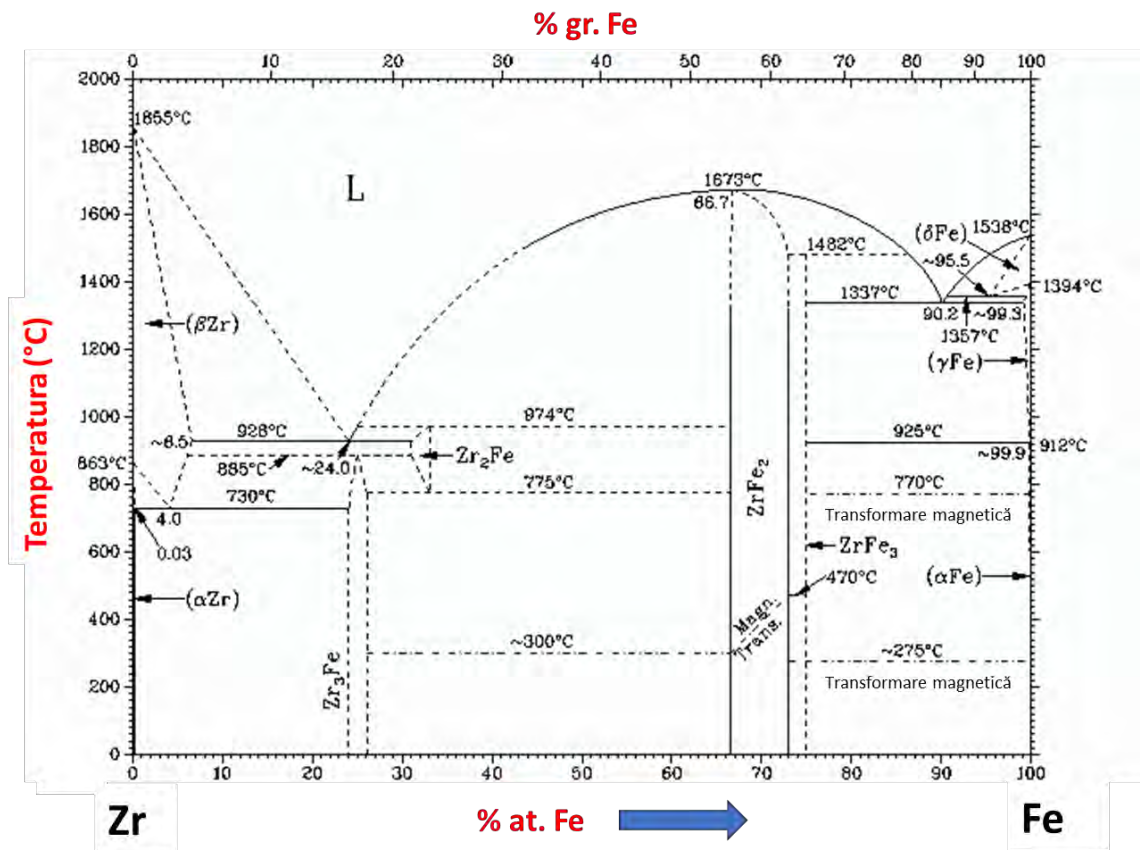


Figura 6.8. Diagrama Zr-Fe – modificată după [5].

Elementele alfacene S, B, Zr, Nb, Ta duc la restrângerea domeniului austenitic, dar nu la confundarea punctelor A_3 și A_4 . Diagrama Zr-Fe reprezentată în figura 6.8 indică o astfel de influență.

7. FORMAREA SOLUȚIILOR SOLIDE LA ÎNCĂLZIREA AMESTECURILOR BIFAZICE. TRANSFORMAREA AMESTECURILOR FERITO-CEMENTITICE ÎN AUSTENITĂ. AUSTENITIZAREA

Formarea soluțiilor solide din amestecuri bifazice la încălzire este de o mare însemnătate practică. Există multe sisteme de aliaje care prezintă amestecuri mecanice eutectoide și care prin încălzire duc la formarea unei singure faze. Spre exemplu precipitarea din soluții solide suprasaturate sau obținerea martensitei are loc după ce am format soluție solidă din amestec bifazic. În cazul oțelurilor din amestecuri bifazice prin încălzire se obține faza de temperatură înaltă, austenita, prin reacția dintre ferită și cementită. Formarea austenitei este primul pas, prima etapă, în procesul multor tratamente termice (călirea continuă, călire izotermă etc). Austenita se obține deci prin transformarea perlitei (amestec de ferită și cementită) la încălzire. Temperatura de transformare a perlitei în austenită este $727\text{ }^{\circ}\text{C}$, punctul critic A_1 . Austenita se formează deoarece energia liberă a acesteia la temperaturi superioare punctului A_1 este mai mică comparativ cu energia liberă a perlitei și atunci este constituentul mai stabil. Figura 7.1 arăta variația energiei libere a perlitei și a austenitei cu temperatura.

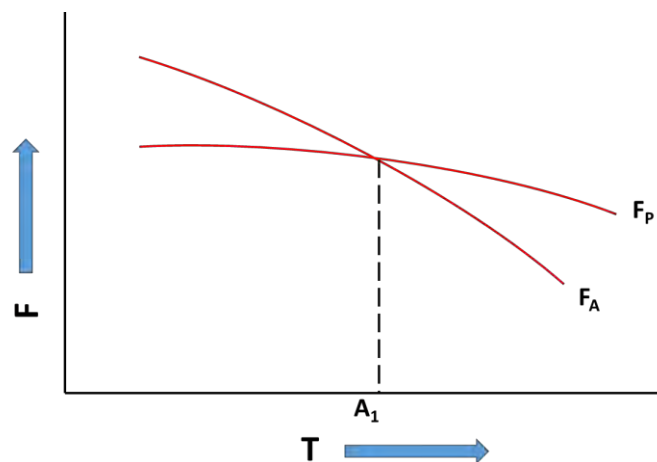
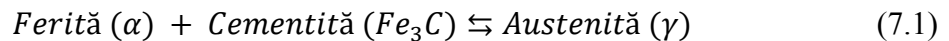


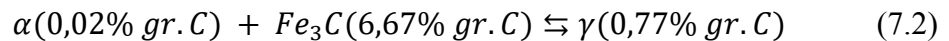
Figura 7.1. Variația energiei libere a perlitei și a austenitei cu temperatura.

7.1. Schimbări structurale, microstructurale și de compoziție induse de austenitizare

Pentru a transforma perlita în austenită este nevoie de o încălzire cu 30-60 °C peste punctul A_1 . Dacă materialul, oțelul, este încălzit cu mai mult de 30-60 °C peste A_1 grăunțele de austenită va crește în consecință. O structură omogenă va fi obținută dacă vom încălzi oțelul la o temperatură precum cea menționată anterior fie prin încălzire cu menținere izotermă, fie prin încălzire continuă lentă. În cazul menținerii izoterme este nevoie să menținem piesa pentru austenitizare un timp care este dependent de dimensiunea acesteia. Durata de menținere la temperatura de austenitizare este de aproximativ o oră pentru fiecare 2,5 cm de grosime a piesei. Reacția generală este:



Din punct de vedere al modificării cantității de carbon reacția este:



Cristalografic austenitizarea duce la modificări de forma:



Schimbările microstructurale sunt date de relația:

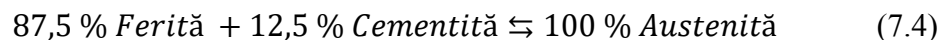


Figura 7.2 arată transformarea produsă din punct de vedere microstructural prin trecerea perlitei în austenită la încălzire. Figura 7.3 prezintă microstructura austenitei. Imaginea prezentată în figură a fost obținută în temperatură. Se pot observa grăunții maclați, maclele de recoacere caracteristice structurilor CFC.

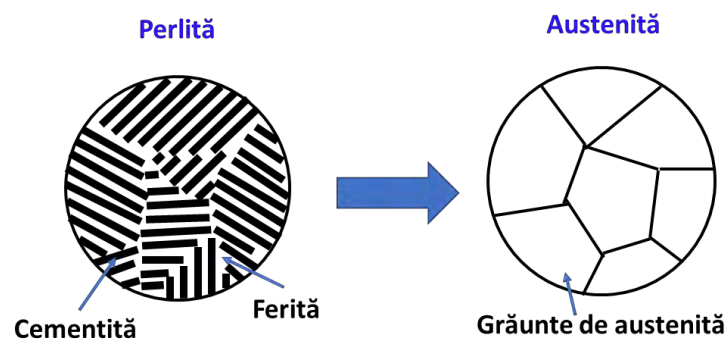


Figura 7.2. Exemplificarea schimbărilor microstructurale în transformarea perlitei – austenită.

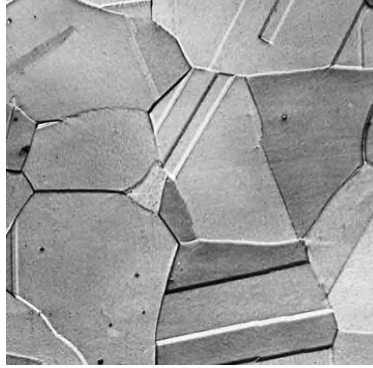


Figura 7.3. Microstructura austenitei. Imagine obținută în temperatură. Sunt vizibile maclele de recoacere caracteristice structurilor CFC [8].

7.2. Influența conținutului de carbon din oțeluri asupra temperaturii de austenitizare

În cazul oțelurilor eutectoide (0,77 % gr. C și 100% perlită) prin încălzirea peste punctul critic A_1 avem o transformare 100% a perlită în austenită.

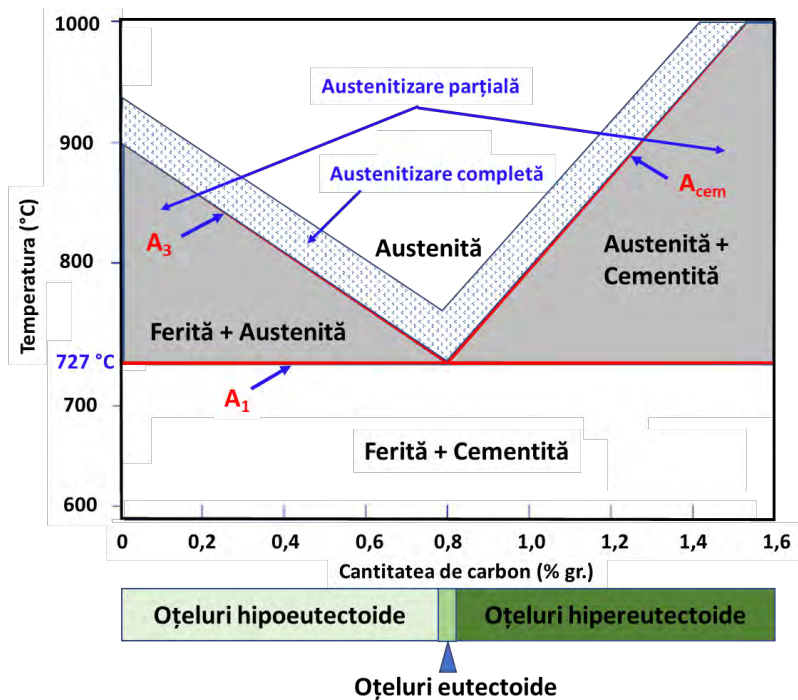


Figura 7.4. Diagrama de austenitizare pentru oțeluri. Zona punctată reprezintă zona de temperatură unde austenitizarea este totală la temperatură joasă (30-60 °C peste temperatura de transformare austenitică) și unde se reduce riscul de apariție al crăpăturilor, distorsiunilor, se minimizează oxidarea, decarburarea și se limitează creșterea grăunților.

Austenita va avea un conținut de carbon de 0,77% gr.. Pentru oțelurile hipoeutectoide încălzirea peste punctul critic A_1 nu duce la o austenitizarea completă, fiind nevoie de încălzirea la o temperatură superioară punctului critic A_3 . Pentru aceste oțeluri încălzirea peste A_1 duce la formarea austenitei cu o concentrație de carbon de 0,77% gr. și păstrarea feritei. Încălzirea între A_1 și A_3 duce la transformarea treptată a feritei în austenită și scăderea cantității de carbon din austenită. Pentru oțelurile hipereutectoide este nevoie de încălzirea peste punctul critic A_{cem} pentru austenitizare completă. Încălzirea între A_1 și A_{cem} duce la transformarea treptată a cementitei în austenită și creșterea cantității de carbon în austenită. Diagrama de austenitizare pentru oțeluri este reprezentată schematic în figura 7.4. În figură sunt evidențiate zonele de temperatură unde avem austenitizare totală și parțială, este evidențiată zona de temperatură unde austenitizarea totală la temperatură joasă (30-60 °C peste temperatura de transformare austenitică) duce la reducerea riscului de apariție a crăpăturilor, distorsiunilor, minimizarea oxidării și a decarburării și limitarea creșterii grăunților. În cazul oțelurilor hipereutectoide de cele mai multe ori tratamentele termice nu presupun o austenitizare totală și atunci ele sunt încălzite doar deasupra punctului A_1 când sunt austenitizate. Figura 7.5 ilustrează modul de încălzire al amestecurilor ferito-cementitice pentru tratamentele termice de normalizare și călire în funcție de tipul oțelului (hipoeutectoid, eutectoid sau hipereutectoid).

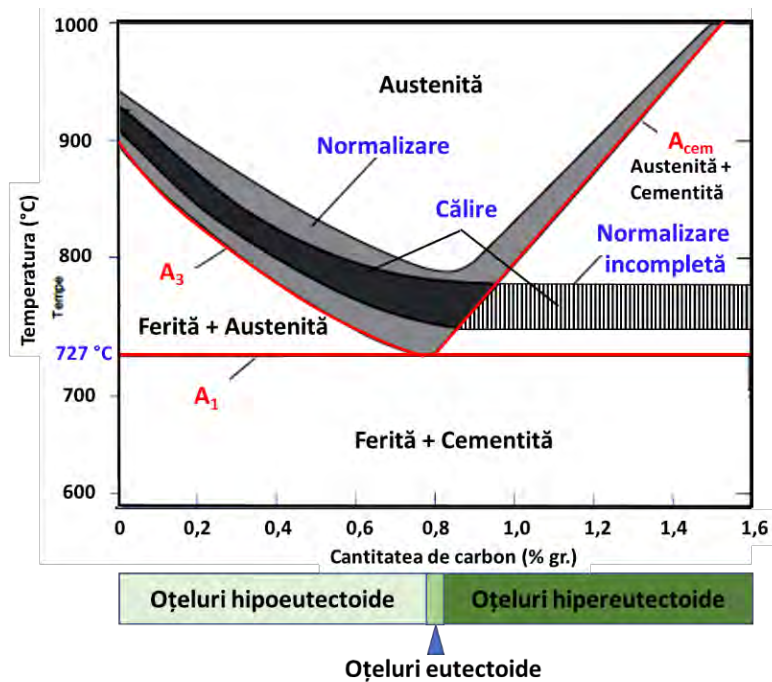


Figura 7.5. Ilustrarea modului de încălzire al amestecurilor ferito-cementitice pentru tratamentele termice de normalizare și călire în funcție de tipul oțelului [1].

7.3. Germinarea și creșterea grăunților de austenită

Formarea austenitei prin reacția în fază solidă dintre ferită și cementită este un proces care se realizează prin germinare și creștere. Germinarea are loc de preferință la limitele de separare ale lamelor de ferită și cementită din perlită și la limitele de separare ale grăunților de perlită așa cum se poate observa în figura 7.6. Austenita se poate forma și la limitele de ferită sau cementită proeutectoidă din oțelurile hipo și hipereutectoide, dar acestea nu joacă un rol principal în formarea austenitei. Odată ajunsă perlita de temperatura tratamentului termic de transformare, după o anumită durată, numită durată de incubație, se formează germeni de austenită. Numărul germeilor de austenită care se formează este dependent de conținutul de carbon, dispersia perlitei și de temperatura cu care a fost încălzit oțelul. Cu cât temperatura de încălzire, cantitatea de carbon și dispersia sunt mai mari numărul de germeni care se formează este mai mare. Spre exemplu numărul de germeni care se formează pentru un oțel eutectoid în funcție de temperatură poate să varieze de 280 ori prin creșterea temperaturii cu 40 °C. În tabelul 7.1 sunt date valori ale numărului de germeni per mm² pentru un oțel eutectoid la temperaturile de 740, 760, 780 și 800 °C [13].

Tabelul 7.1. Variația numărului de germeni cu temperatura pentru un oțel eutectoid [13].

Temperatura (°C)	740	760	780	800
Numărul de germeni (germeni/mm ²)	2280	11000	51500	616000

Și viteza de creștere a germeilor este dependentă de temperatura de încălzire, cantitatea de carbon și dispersia perlitei. Creșterea germeilor are loc prin deplasarea interfeței perlită-austenită prin difuzie. Perlită fiind bifazică avem practic două interfețe: austenită-ferită și austenită-cementită.

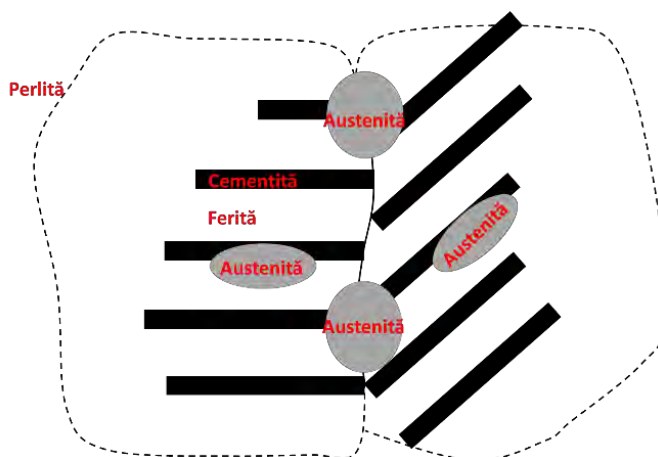


Figura 7.6. Posibilele locuri de germinare pentru austenită în structura perlitei: la interfața dintre lamellele de ferită și cementită și la limita dintre grăunții de perlită.

Schema austenitizării perlitei este reprezentată grafic în figura 7.7. Se remarcă apariția germeilor de austenită la interfața lamelilor de ferită și cementită. Prima dată are loc transformarea feritei în

austenită în totalitate cu menținerea unei cantități de cementită nereacționată. După dizolvarea completă a cementitei în austenită și deci creșterea cantității de carbon dizolvată în aceasta, austenita nu este omogenă. Prin procese de difuzie austenita neomogenă trece în austenită omogenă. Transformarea perlitului în austenită se face în mai multe etape după cum am arătat, succesiunea etapelor fiind următoarea:

- i) pentru o anumită durată de menținere la temperatura de transformare izotermă - numită perioadă de incubație - perlita rămâne neafectată;
- ii) germinarea are loc preferențial la limitele de grăunți și la interfețele lamelor de ferită și cementită;
- iii) ferita începe să se transforme în austenită și cementita începe să se dizolve în austenită; rata de dizolvare a cementitei în austenită este mai mică comparativ cu rata de transformare a feritei în austenită;
- iv) după transformarea în totalitate a feritei în austenită o parte din cementită rămâne nedizolvată;
- v) după o anumită durată de menținere cementita se dizolvă în totalitate, dar austenita este neomogenă ca urmare a faptului că în zonele unde au fost lamele de cementită concentrația de carbon este mai mare comparativ cu restul zonelor;
- vi) austenita devine omogenă după difuzia carbonului din zonele mai bogate (fostele lamele de cementită) spre zonele mai sărace și uniformizarea conținutului de carbon în întreg volumul.

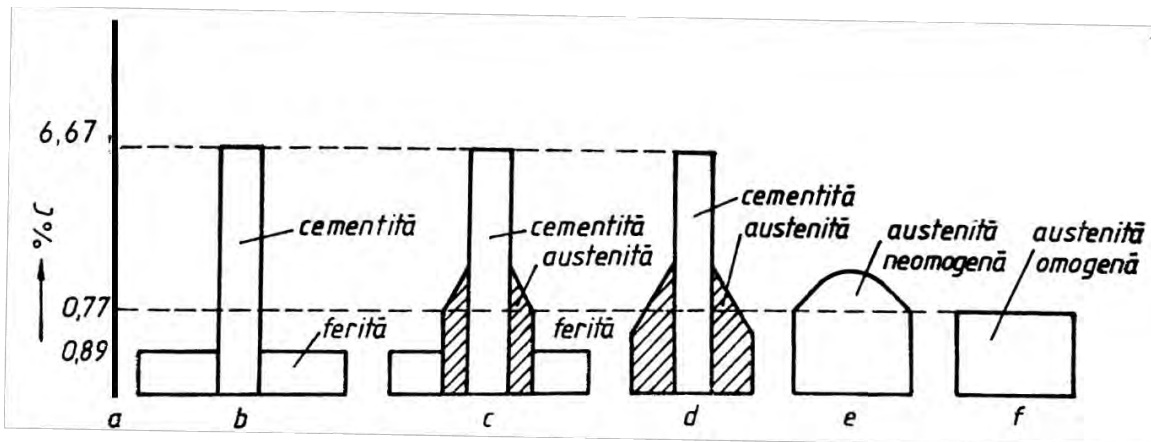


Figura 7.7. Schema austenitizării perlitului [13].

Transformarea perlitului în austenită este dependentă și de microstructura inițială a perlitului. Pentru o perlită cu structură grosolană s-a arătat că transformarea are loc la o temperatură mai mare comparativ cu o perlită a cărei structură este mai fină. Rata de transformare este mai mică pentru perlita cu structură grosolană comparativ cu perlita cu structură mai fină. Aceste aspecte sunt legate de distanța dintre lamelele de ferită și cementită din cele două microstructuri. O structură mai fină

are interfața ferită-cementită mai mare, iar distanța de difuzie a carbonului în ferita grosolană este mai mare ca urmare a distanței interlamelare mai mari.

7.4. Cinetica transformării amestecurilor ferito-cementitice în austenită

Din punct de vedere al modului de transformare al perlitei în austenită se poate studia transformarea atât la încălzire continuă, cât și la încălzirea cu menținere izotermă. Diagrama de transformare izotermă a perlitei în austenită la transformarea cu menținere izotermă este arătată în figura 7.8. În figura se remarcă cele 4 stadii de transformare menționate anterior și faptul că, pentru o temperatura de transformare mai mare este nevoie de un timp mai mic. În figura 7.9 este arătat dependența fracției de austenită transformată la încălzirea cu menținere izotermă la 745, 755 și 770 °C, iar în figura 7.10 este prezentată diagrama de transformare izotermă a perlitei în austenită pentru un oțel cu 0,8% C. Viteza de încălzire până la temperatura de transformare a fost de 60 °C/s [13]. Creșterea temperaturii de austenitizare cu 25 de grade C (de la 745 la 770 °C) duce la o diminuare a timpului de menținere cu un ordin de mărime (de la peste 1000 la mai puțin de 100 s), procesele de difuzie fiind puternic accelerate.

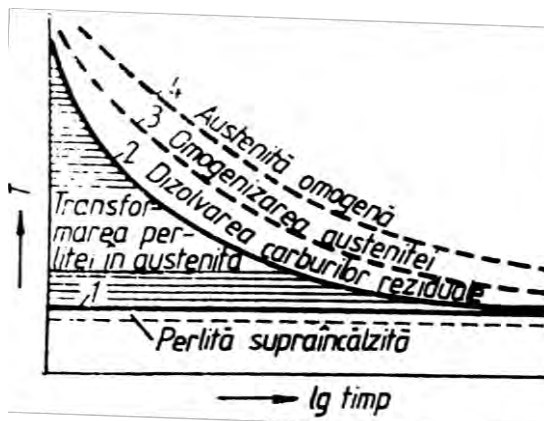


Figura 7.8. Diagrama de transformare izotermă a perlitei în austenită la transformarea cu menținere izotermă [13].

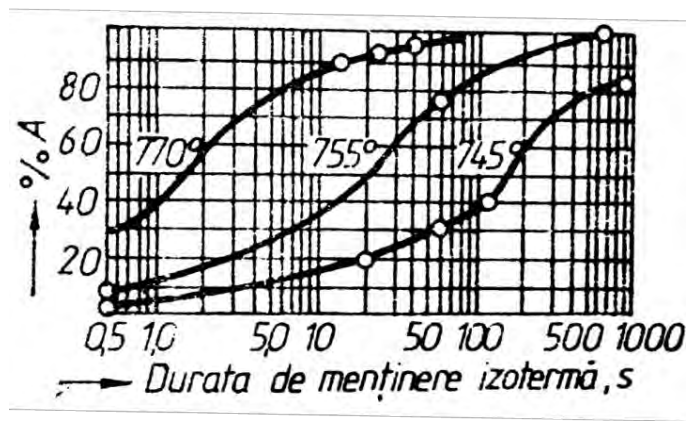


Figura 7.9. Curbele cinetice de transformare izotermă a perlitei în austenită pentru un oțel cu 0,8% C. Viteza de încălzire până la temperatura de transformare - 60 °C/s [13].

Figura 7.11 prezintă formarea austenitei din perlită lamelară într-un oțel cu 0,8% gr. C menținută izoterm la 730 °C timp de 26, 30, 60 și 300 s. Probele au fost atacate cu picral, iar P = perlită, și M = martensită (în temperatură înaltă a fost austenită). Se observă carburile reziduale în zonele unde avem austenită (figura 7.11a, b și c) și dizolvarea treptată a acestora în austenită. Chiar dacă în întregul volum avem austenită carburile nu sunt dizolvate în întregime pentru un anumit timp de menținere, deoarece rata de formare a austenitei este mai mare comparativ cu rata de dizolvare a cementitei.

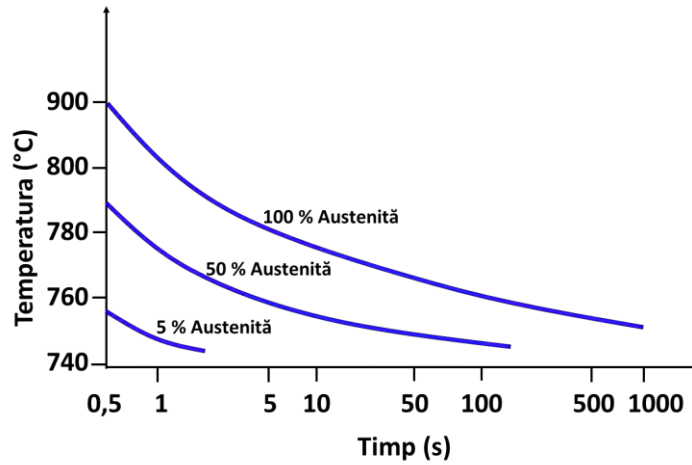


Figura 7.10. Diagrama de transformare izotermă a perlitului în austenită pentru un oțel cu 0,8% C. Viteza de încălzire până la temperatura de transformare 60 °C/s [13].

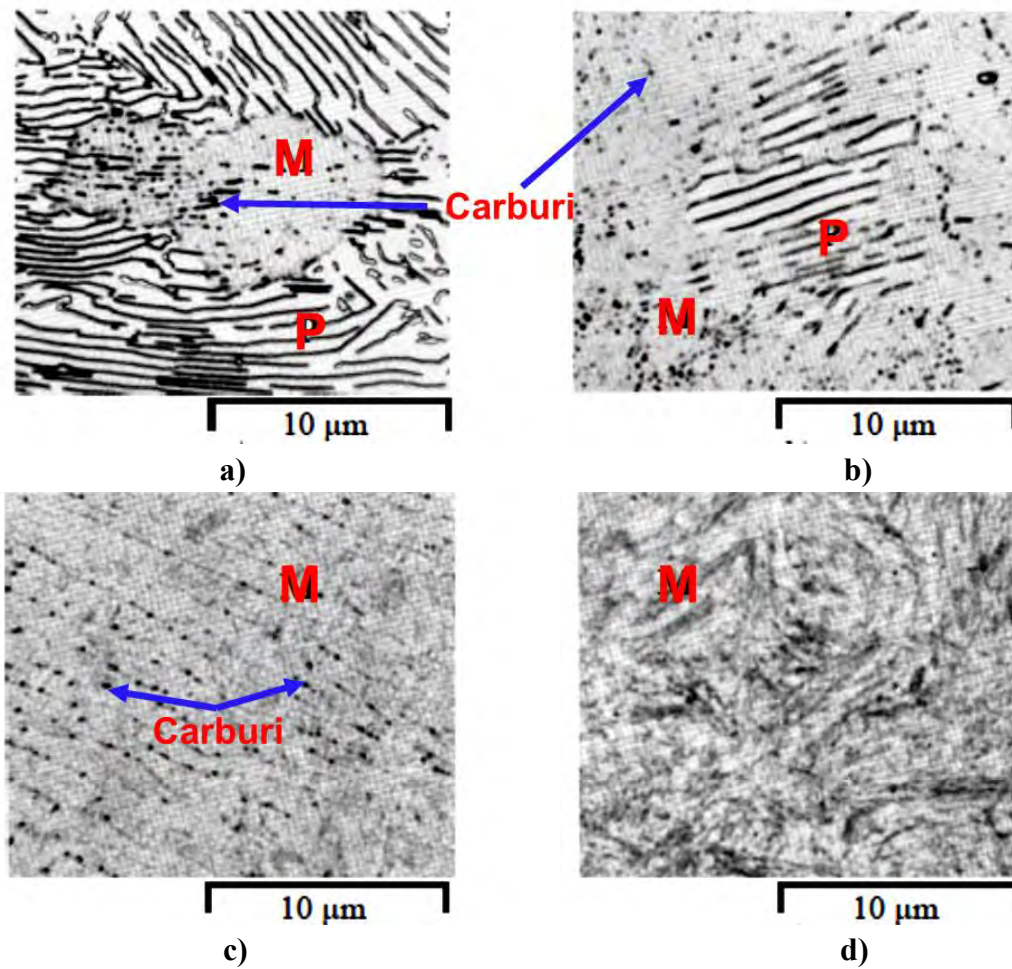


Figura 7.11. Formarea austenitei din perlită lamelară într-un oțel cu 0,8% C menținută izoterm la 730 °C timp de: a) 26 s, b) 30 s, c) 60 s și d) 300 s. Probe atacate cu picral. P=perlită, M=martensită (în temperatură înaltă a fost austenită) [14].

Fiind o transformare cu difuzie curbele cinetice ale transformării la temperatură constantă au formă sigmoidală. Figura 7.12 prezintă curba cinetică de formare a austenitei la încălzire cu menținere izotermă. Pentru fiecare temperatură de austenitizare poate fi trasată o astfel de curbă. Se observă că transformarea începe după o anumită durată, după perioada de incubație.

În cazul transformării la încălzirea fără menținere izotermă, la încălzirea continuă curbele de transformare sunt similare cu cele prezentate în figura 7.13. În figură este prezentată variația fracției de austenită care se formează la încălzire continuă cu viteze de încălzire diferite (50, 100 și 200 °C/s) la pentru un oțel cu 0,6-0,9 % gr. Mn și 0,22-0,28 % gr. C [14]. Transformarea are loc la temperaturi mai mari pe măsură ce rata de încălzire este mai mare.

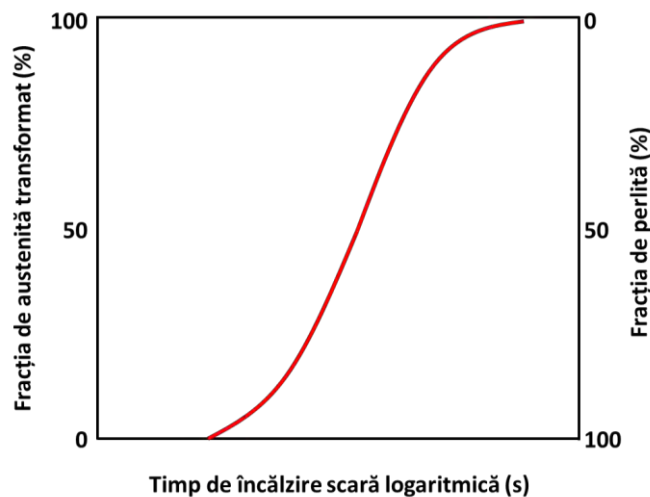


Figura 7.12. Curba cinetică de formare a austenitei la încălzire cu menținere izotermă.

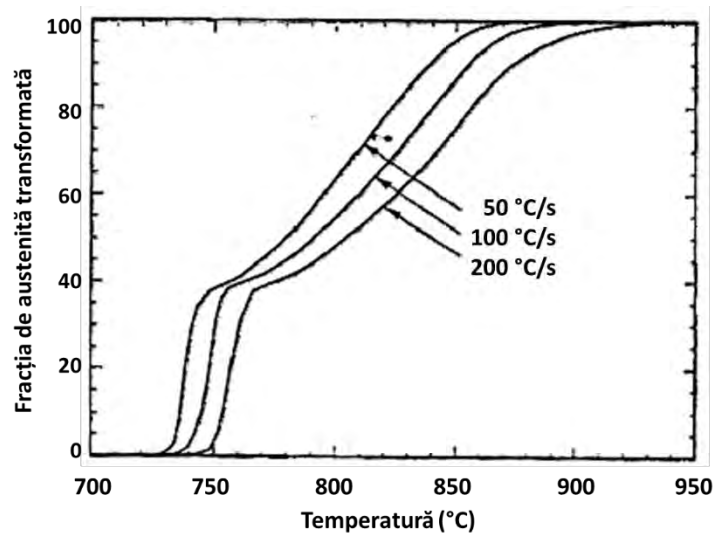


Figura 7.13. Frația de austenită care se formează la încălzire continuă cu viteze de încălzire diferite la pentru un oțel cu 0,6-0,9 % gr. Mn și 0,22-0,28 % gr. C [14].

7.5. Variația conținutului de carbon din austenită

Conținutul de carbon al austenitei variază în funcție de temperatura la care încălzim oțelul și de timp. Figura 7.14. prezintă variația în timp a conținutului de carbon din austenită pentru un oțel cu 1,27 % gr. C, 0,36 % gr. Mn și 0,19% gr. Cr. Prin săgeată este indicat timpul după care avem dispariția feritei, transformarea acesteia în austenită. Pentru o temperatură de menținere izotermă de 800 °C ferită dispare după aproximativ 1s, iar cantitatea de carbon în austenită este de aproximativ 0,6%. Creșterea duratei de menținere duce la creșterea cantității de carbon din austenită la 0,8%. Temperaturi mici de transformare duc la durate de menținere mari și la creșterea continuă a conținutului de carbon din austenită pentru duratele de menținere investigate.

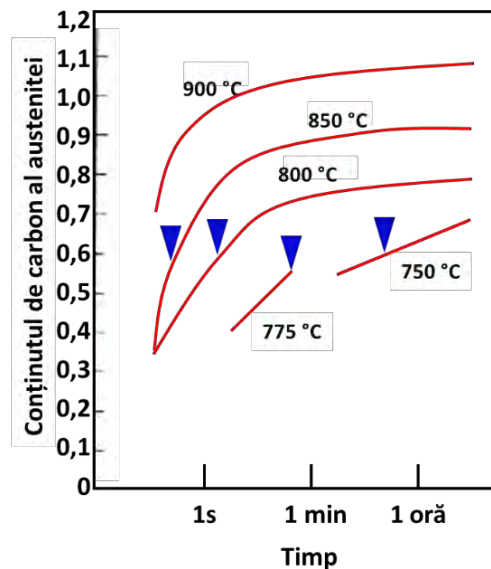


Figura 7.14. Variația în timp a conținutului de carbon din austenită pentru un oțel cu 1,27 % gr. C, 0,36 % gr. Mn și 0,19% gr. Cr. Prin săgeată este indicat timpul după care ferita dispare [15].

7.6. Mărimea grăuntelui austenitic

Încălzirea oțelurilor pentru austenitizare se realizează prin încălzirea amestecurilor ferito-cementitice – așa cum am arătat, fie că discutăm de perlită, fie că discutăm de martensită descompusă (tot amestec de ferită și carburi). Locul de formare al nucleelor, la interfața ferită-cementită și limite de grăunți, implică un număr mare de nuclee care se formează ca urmare a suprafeței mari a interfeței. Astfel inițial austenita este caracterizată printr-un grăunte mic. Temperatura transformării fiind mică grăunțele de austenită poate crește rapid. Dimensiunea grăuntelui de austenită este important, deoarece de dimensiunea lui depind caracteristicile obținute pentru materialul după răcirea la temperatura camerei (prin diverse moduri de răcire). Cu cât dimensiunea grăunților este mai mică cu atât numărul grăunților este mai numeros în material. Dimensiunea grăuntelui austenitic depinde de temperatura de transformare, timpul de menținere la temperatura de transformare și compoziția aliajului. Creșterea grăunților poate fi diferită chiar

pentru aliaje cu aceeași compoziție, fiind sensibilă la modul de elaborare. Prezența unor impurități, incluziuni greu fuzibile cum ar fi Al_2O_3 , SiO_2 , nitruri sau carburi care sunt distribuite la limita grăunților de austenită împiedică creșterea acestora prin coalescență formând bariere între grăunți. Această proprietate se numește ereditate - capacitatea de creștere a grăuntelui austenitic. Din punct de vedere al eredității pentru două oțeluri cu aceeași compoziție grăunții pot fi:

- cu ereditate grosolană – imediat după ce am încălzit peste A_3 avem o creștere mare;
- cu ereditate fină – creșterea are loc la temperaturi mai mari după eliminare barierelor, după dizolvarea acestora.

Un oțel chiar dacă are o ereditate grosolană poate avea un grăunte real mic sau mare. Similar este și în cazul unui oțel care are o ereditate fină, mărimea grăuntelui depinzând de temperatura la care am încălzit oțelul – dacă am încălzit oțelul foarte mult grăunțele austenitice va crește în consecință.

8. TRANSFORMAREA EUTECTOIDĂ ÎN ALIAJE FERROASE ȘI NEFERROASE

8.1. Considerații generale

Prin transformare eutectoidă se înțelege o transformare la răcire, la temperatură constantă, a unei faze solide, în cazul sistemelor binare, în două noi faze solide distincte din punct de vedere structural și compozițional atât una față de cealaltă cât și comparativ cu faza inițială. În aliajele care au o soluție solidă care este stabilă la temperaturi înalte, descompunerea acelei soluții solide la răcire se poate realiza prin reacție eutectoidă. Avem astfel, un fenomen de transformare a unei soluții solide în amestec mecanic de două sau mai multe faze solide și deci o reacție eutectoidă de tipul:



S_1 este soluția solidă de temperatură înaltă, iar S_2 și S_3 sunt fazele nou formate care compun eutectoidul, $S_2+S_3=\text{Eutectoid}$.

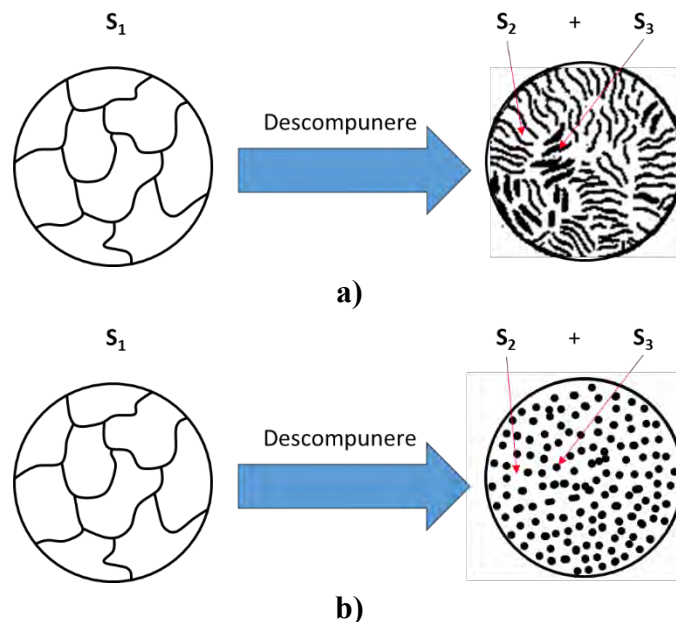


Figura 8.1. Exemplificarea schimbărilor microstructurale în transformarea eutectoidă: **a)** eutectoid lamelar și **b)** eutectoid globular.

Temperatura eutectoidă este temperatura la care are loc descompunerea soluției solide în cele două noi faze solide. În realitate transformarea poate să aibă loc la temperaturi net inferioare temperaturii de transformare definite ca urmare a modului de răcire. Concentrația eutectoidă este concentrația elementului dizolvat în soluția solidă care se descompune și care este prezent în aceeași cantitate cumulat în cele două faze noi rezultate prin descompunerea soluției solide de temperatură înaltă. Punctul eutectoid este întâlnirea concentrației eutectoide cu temperatura de transformare eutectoidă. În acel punct în momentul transformării avem toate cele trei faze solide în echilibru: S_1 , S_2 și S_3 .

Aspectul microscopic al eutectoidului este cel mai adesea lamelar (lamelle alternante ale celor două faze noi formate), dar poate să aibă și aspect globular (globule ale unei faze în matricea celei de a doua faze). Exemplificarea schimbărilor microstructurale în transformarea eutectoidă pentru eutectoidul globular și lamelar este ilustrată în figura 8.1.

Transformarea eutectoidă mai poartă numele de transformare perlitică prin extensie a transformării ce are loc în oțeluri și la alte tipuri de aliaje. Transformarea eutectoidă poate fi obținută utilizând două moduri de răcire:

- răcire continuă;
- transformare izotermă.

Reprezentarea schematică a ciclului necesar pentru descompunerea austenitei în perlită prin cele două moduri de răcire este arătată schematic în figura 8.2.

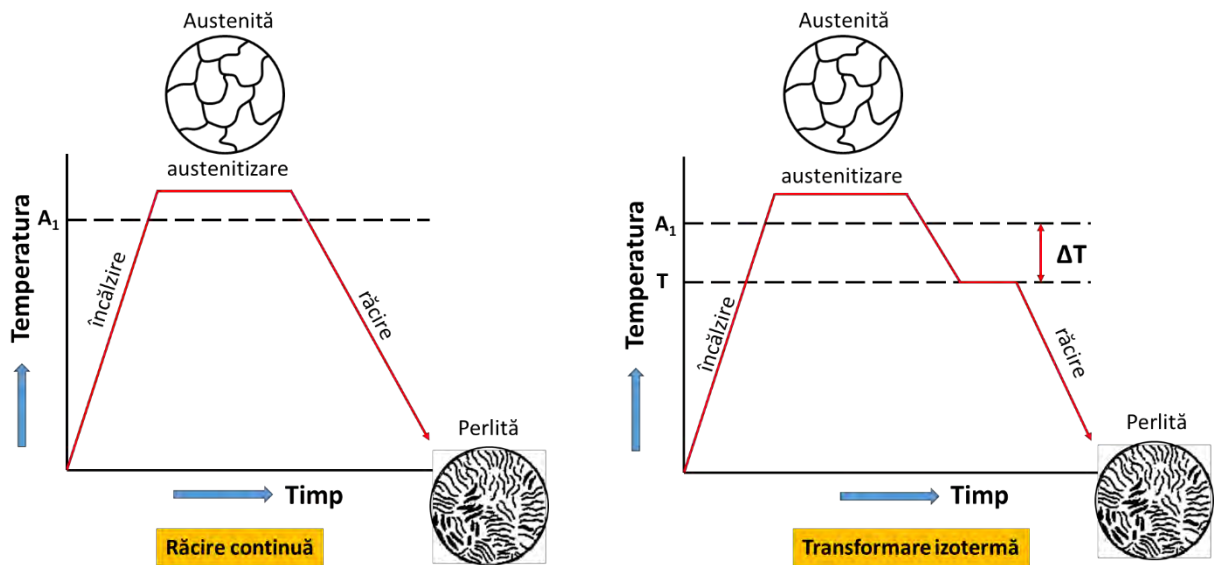


Figura 8.2. Modurile de obținere ale transformării eutectoide în cazul oțelurilor.

Transformarea eutectoidă are loc nu doar în multiple sisteme de aliaje feroase ci și în cele neferoase. Exemple de sisteme unde găsim transformare perlitică sunt Cu-Zn și Cu-Sn.

Caracteristicile generale ale transformării eutectoide pot fi structurate după cum urmează:

- Descompunerea eutectoidă și precipitarea eutectoidă sunt controlate dominant de transportul de masă difuziv din sistem (transformări bazate pe difuzie).
- Fazele nou formate prin descompunerea eutectoidă diferă de faza din care provin atât din punct de vedere al compoziției cât și al structurii.
- Descompunerea eutectoidă și precipitarea eutectoidă se realizează la diverse grade de subrăcire ceea ce duce la modificări considerabile în microstructura rezultată, modificări rezultate ca urmare a micșorării vitezei de difuzie la scăderea temperaturii, ceea ce duce la schimbări substanțiale ale proprietăților mecanice.
- Schimbările structurale/microstructurale și ale proprietăților aliajelor la transformarea eutectoidă sunt baza aplicării tratamentelor termice în industrie pentru o gamă foarte largă de aliaje: oțel-carbon, oțeluri aliate, aliaje de titan, bronzuri etc.
- Transformarea eutectoidă este o transformare celulară - o transformare discontinuă.
- Este o transformare cu germinare și creștere prin difuzie.
- Germinarea este exclusiv eterogenă pentru toate tipurile de aliaje.
- Transformarea eutectoidă în oțeluri se numește transformare perlitică și prin extensie această denumire este aplicată și altor sisteme de aliaje care prezintă transformare eutectoidă.
- Pentru oțeluri transformarea perlitică începe doar atunci când austenita a ajuns la compoziția eutectoidă 0,77%, independent de compoziția inițială a austenitei.
- Transformarea perlitică (eutectoidă) este precedată în oțelurile cu concentrații mai mici sau mari de 0,77% gr. C de separări ale fazelor proeutectoide (ferita sau cementita).
- În oțelurile hipoeutectoide are loc separarea feritei proeutectoide, iar în oțelurile hipereutectoide are loc separarea cementitei.
- Forța motrice în cazul transformării austenitei în perlită este dată de diferența de energie liberă dintre austenită și perlită.

8.2. Transformarea austenitei în perlită

Reprezentarea schematică a modificării fazelor, compoziției chimice, structurii cristaline, poziției atomilor de carbon în structură și a microstructurii la transformarea austenită-perlită este arătată în figura 8.3.

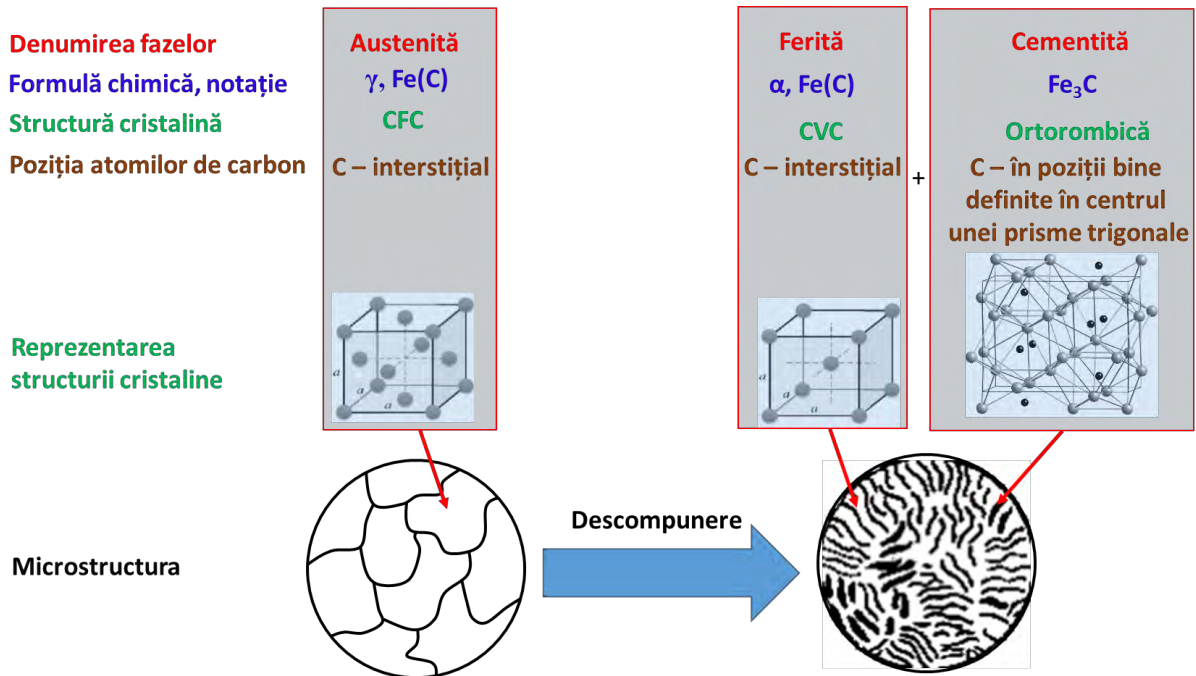
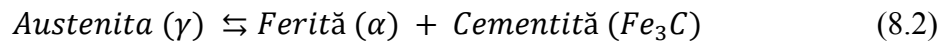
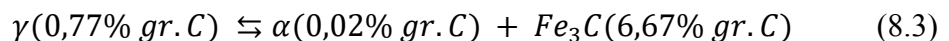


Figura 8.3. Reprezentarea schematică a modificarea fazelor, compoziției chimice, structurii cristaline, poziției atomilor de carbon în structură și a microstructurii la transformarea austenită-perlită.

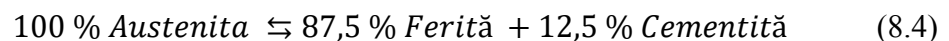
Reacția generală care are loc la descompunerea austenitei la răcire este de forma:



Din punct de vedere al modificărilor compoziționale (modificării cantității de carbon din fazele implicate în transformare) reacția poate fi scrisă:



iar din punct de vedere al schimbărilor microstructurale avem:



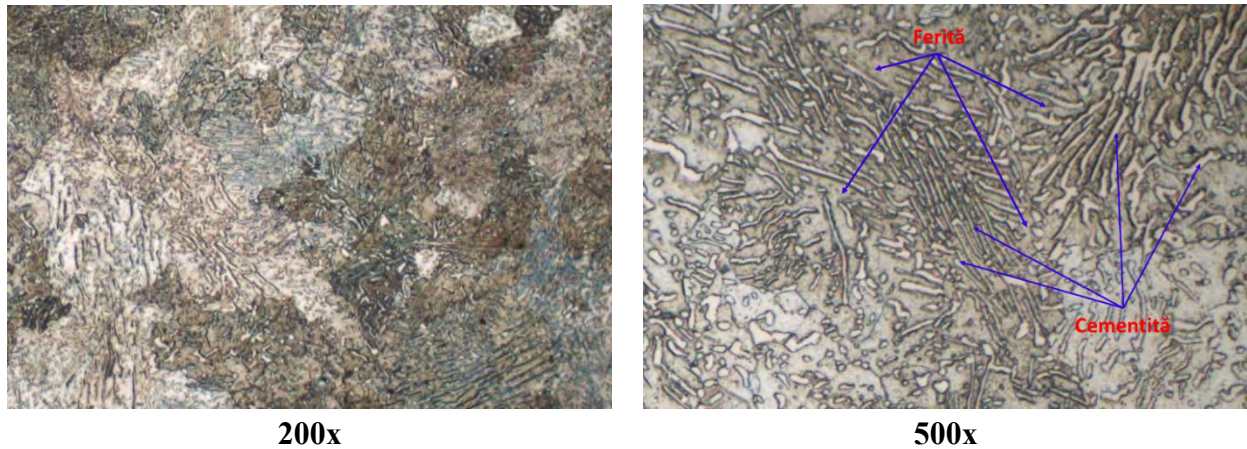


Figura 8.4. Oțel cu 0,77% % gr. C cu structură perlitică - colecția de imagini metalografice a laboratorului de Metalografie din cadrul departamentului Știința și Ingineria Materialelor al Universității Tehnice din Cluj-Napoca.

Figura 8.4 prezintă imagini obținute prin microscopie optică ale unui oțel cu 0,77% % gr. C cu structură perlitică. Se poate observa structura lamelară a perlitei, alternanța lamelor de ferită și cementită. Cele două tipuri de lamele sunt indicate în figură.

Cristalografic transformarea perlitică la oțeluri este de forma:

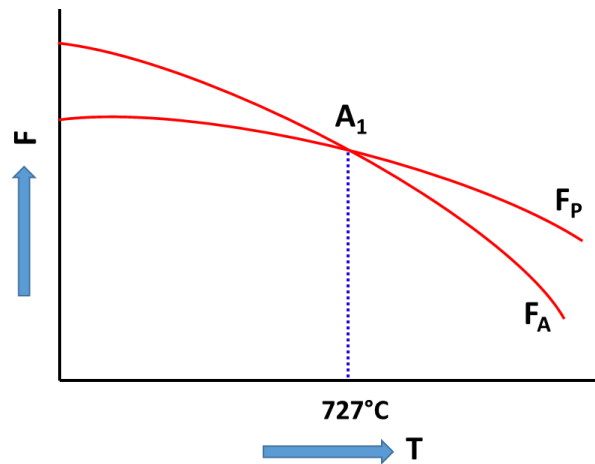
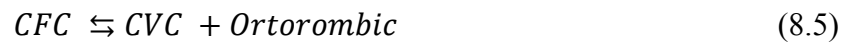


Figura 8.5. Variația energiei libere a austenitei și a feritei cu temperatura. F_P este energia liberă a perlitei, iar F_A este energia liberă a austenitei.

Din punct de vedere energetic, al energiei libere Helmholtz, este mai favorabil ca sub temperatura de 727 °C să avem amestec de cristale de ferită și cementită (perlită) în loc de cristale de austenită. După cum se poate vedea în figura 8.5, cu scăderea temperaturii avem o creștere a energiei libere

a austenitei și o creștere a energiei libere a perlitei, dar creșterea energiei libere a austenitei este mult mai accentuată comparativ cu creșterea energiei libere a perlitei. La temperatura de 727 °C energia liberă a austenitei devine mai mare comparativ cu cea a perlitei.

Austenita se descompune în perlită, amestec de ferită și cementită, prin răcire moderată printr-un mecanism cu difuzie, dar nu este singurul mod de descompunere. Dacă descompunerea austenitei pentru un oțel eutectoid are loc izoterm sub o anumită temperatură nu va rezulta perlită ci vom avea bainită, așa cum se poate observa în figura 8.6. De asemenea, se poate remarca existența unui interval de temperatură pentru care austenita se descompune în perlită plus bainită. Rata maximă de transformare a austenitei în perlită se situează pe la 550 °C, sub această temperatură de menținere izotermă apare bainita.

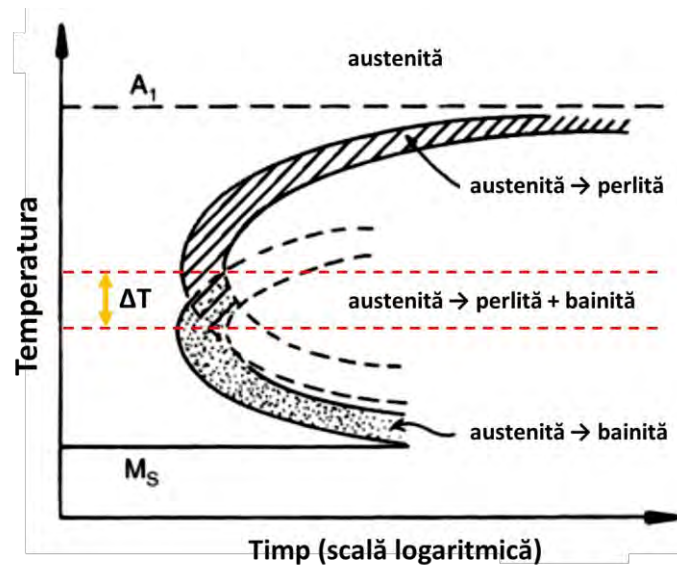


Figura 8.6. Diagrama TTT pentru un oțel eutectoid (0,77% gr. C) [9].

8.2.1. Germinarea și creșterea perlitei

Așa cum am menționat, în paragrafele precedente, transformare perlitică este o transformare cu germinare și creștere prin difuzie. Rata de creștere a perlitei este dată de o ecuație de tip Johnson-Mehl-Avrami:

$$f = 1 - \exp(-k \cdot t^n) \quad (8.6)$$

unde f – fracția transformată; k – dependentă de germinare și creștere; t – timpul; n – exponentul Avrami care variază între 1 și 4 - 1 este pentru precipitate aciculare și 4 pentru precipitate sferice. Pentru k există o dependență de temperatură:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q_a}{R \cdot T}\right) \quad (8.7)$$

cu k_0 - constantă, Q_a - energia de activare, R - constanta universală a gazelor și T - temperatura. Rata de creștere se observă că este dependentă de temperatură și timp și, totodată, depinde de forma precipitatelor.

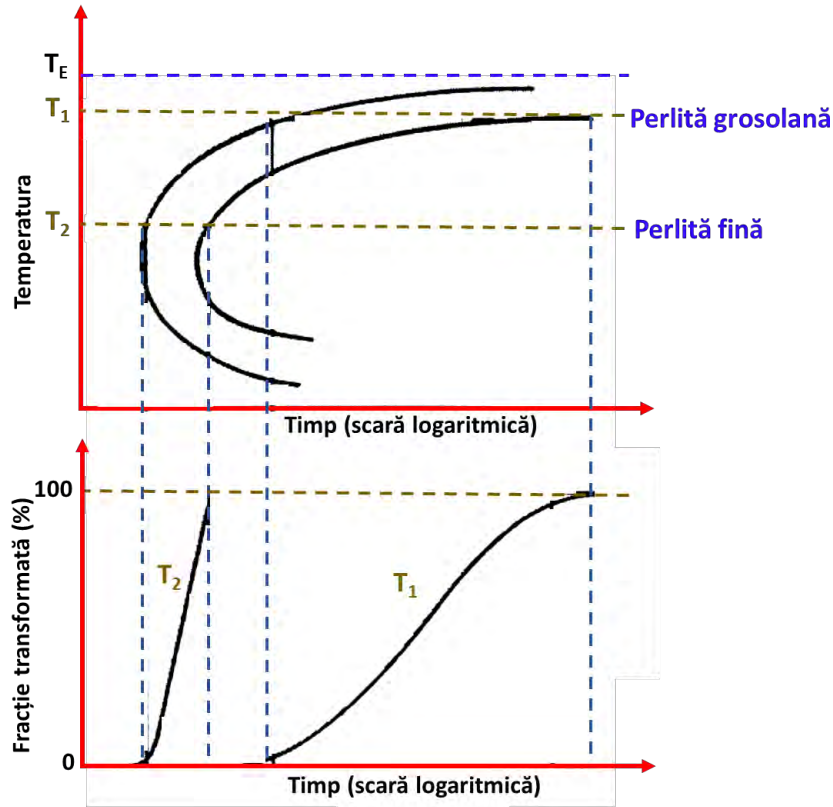


Figura 8.7. Diagrama TTT cu indicarea a două temperaturi, timpul necesar transformării pentru fiecare temperatură și timpul de perlită obținut, grosolană sau fină [16].

În figura 8.7 este arătată schematic o diagramă TTT cu indicarea a două temperaturi (T_1 și T_2), timpul necesar transformării pentru fiecare temperatură și tipul de perlită obținut, grosolană sau fină. Forma curbei de transformare este una sigmoidală așa cum se poate observa, iar forma sigmoidului depinde de temperatură. Germinarea la o temperatură mai înaltă (T_1) face ca perioada de incubație să fie mare și durata transformării este și ea mare, ceea ce duce la formarea unei perlite grosolane. Scăderea temperaturii la T_2 ($T_2 < T_1$) face ca perlita să devină mai fină și totodată perioada de incubație și timpul de transformare sunt mai mici - mulți germeni care nu se pot dezvolta foarte mult ca urmare a unor rate de difuzie mai mici. Influența ratei de germinare și creștere în funcție de temperatura de transformare asupra microstructurii este reprezentată schematic în figura 8.8.

Figura 8.9 prezintă fracția de perlită care se transformă în funcție de temperatura de menținere izotermă (600, 650 și 675 °C). Se observă că transformarea cea mai lentă este pentru temperatura cea mai mare, iar cea mai rapidă pentru temperatura cea mai mică. Exemplul este dat pentru un oțel cu o compoziție eutectoidă (0,77 % gr. C).

Temperatura de transformare - $T_{transformare}$	Rata de germinare	Rata de creștere	Dezvoltarea coloniilor de perlită - microstructura
Chiar sub T_E	Mică	Mare	
Intermediar sub T_E	Medie	Medie	
Mult sub T_E	Mare	Mică	

Figura 8.8. Germinarea și creșterea în funcție de temperatura de menținere izotermă.

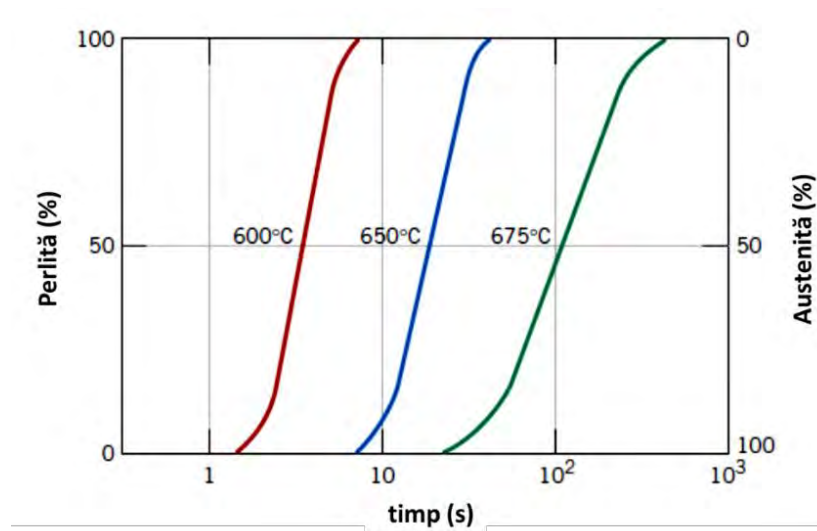


Figura 8.9. Frația de perlită transformată la menținere izotermă versus timp pentru un oțel eutectoid (0,76 % gr. C) [8].

Perlita este amestec lamelar între ferită și cementită așa cum am menționat. iar lamelele de perlită formează colonii de perlită și coloniile formează noduli de perlită. Fiecare colonie are o orientare specifică față de fostul grăunte de austenită. Figura 8.10 arată schematic lamelele, coloniile și nodulii de perlită și relațiile dintre aceștia și fostul grăunte de austenită.

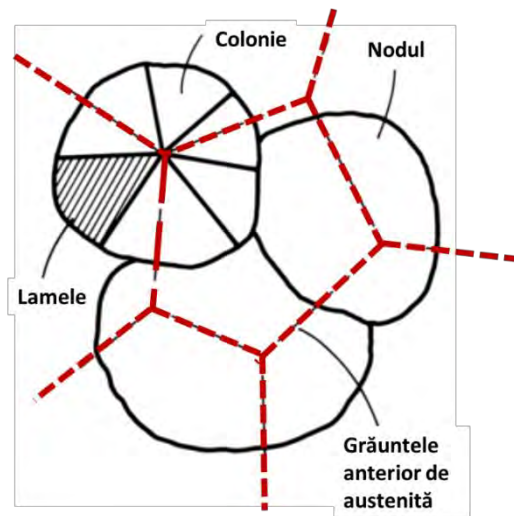


Figura 8.10. Relațiile dintre lamelele, coloniile și nodulii de perlită față de grăunții de austenită din care provin [16].

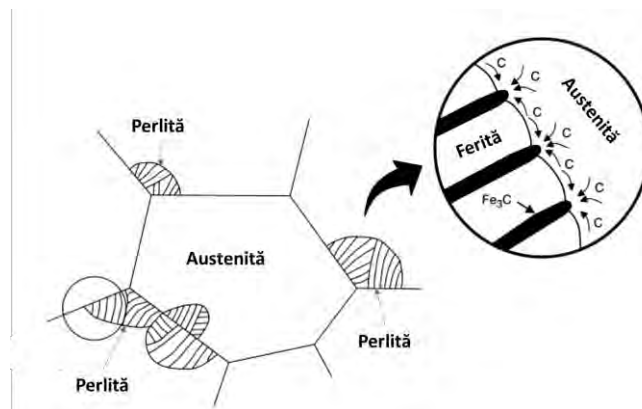


Figura 8.11. Germinarea la limitele de grăunți și punctul triplu și dezvoltarea coloniilor de perlită în grăunțele de austenită [1].

Perlita germinează în momentul în care ori ferita ori cementita germinează în austenită. Germinarea are loc la limita de grăunți, impurități, defecte, punctul triplu - punctul de întâlnire a trei grăunți de austenită etc (ilustrat grafic în figura 8.11). Aceste colonii de perlită se vor dezvolta prin difuzia atomilor de carbon din fostul grăunte de austenită. După apariția germenilor, spre exemplu un germen de cementită, și dezvoltarea acestuia, lângă el se formează o lamelă de ferită, de o parte și de cealaltă. Formarea coloniilor de perlită este ilustrată grafic în figura 8.12. Relațiile dintre cementită și faza inițială din punct de vedere cristalografic sunt: planul $(100)_c$ al cementitei este paralel cu planul $(1\bar{1}1)_\gamma$ al austenitei, $(0\bar{1}0)_c \parallel (110)_\gamma$ și $(001)_c \parallel (\bar{1}12)_\gamma$. Aceste orientări duc la o mobilitate scăzută a atomilor ca urmare a unei interfețe semicoerente față de acel grăunte de austenită - γ_1 . Fiind la limita de grăunți aceste orientări nu mai sunt valabile față de un al doilea grăunte de austenită - γ_2 . Interfața dintre cementită și acest grăunte este incoerentă și deci mobilitatea crește. Colonia de perlită crește astfel spre interfața incoerentă. Nucleația cementitei

duce la zone în imediata apropiere a sa care au un conținut de carbon foarte scăzut și conduc la dezvoltarea de o parte și de alta a lamelei de cementită a unor lamele de ferită.

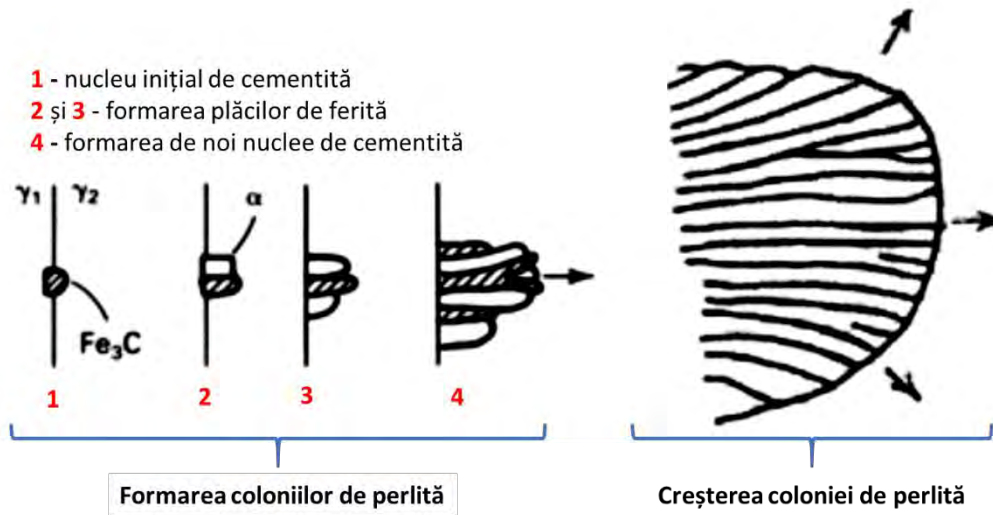


Figura 8.12. Germinarea perlitei și creșterea coloniilor [16].

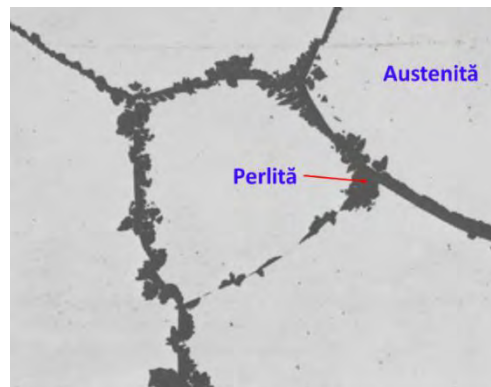


Figura 8.13. Microstructura unui oțel parțial transformat. Perlita a germinat la limita grăunților de austenită și incluziuni [9].

În figura 8.11 se poate remarca dezvoltarea coloniilor de perlită. Interfața dintre noile faze formate (cementita și ferita) este semicoerentă și acest lucru duce la dezvoltarea lamlelor pe lungime înspre faza inițială unde interfața este incoerentă și mobilitatea atomilor este mai mare. Coloniile de perlită cresc și transversal, creștere laterală, prin germinare repetată. Noi lamele pot să apară și printr-un mecanism de ramificare a celor existente. Ilustrarea germinării eterogene se poate remarca în figura 8.13 unde este prezentă microstructura unui oțel parțial transformat. După cum se poate observa perlita a germinat la limita grăunților de austenită și incluziuni. Figura 8.14 evidențiază creșterea nodulilor de perlită intergranulară înspre matricea austenitică. Unele colonii din noduli cresc spre grăuntele γ_1 față de care au interfața incoerentă și altele spre grăuntele γ_2 deoarece cu acest grăunte au interfața incoerentă și mobilitatea este mai mare. Nodulii de perlită

marcați cu 1, 2, 5, 6, 7, 9 cresc preponderent spre grăunțele γ_1 , iar nodulii marcați cu 3, 4 și 8 preponderent spre grăunțele γ_2 .

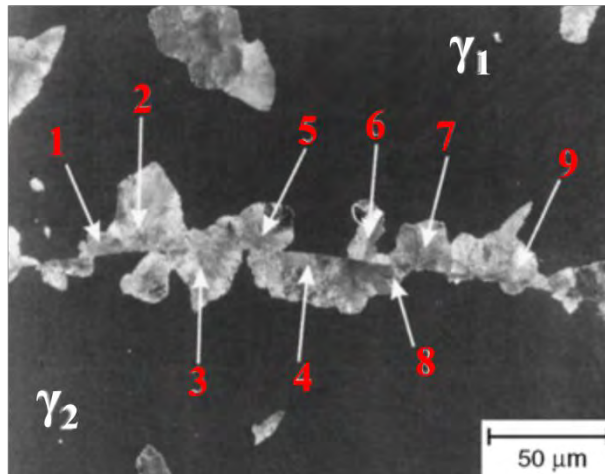


Figura 8.14. Evidențierea creșterii nodulilor de perlită intergranulară (între grăunții de austenită marcați cu γ_1 și γ_2) înspre matricea austenitică (grăunții de austenită) [16].

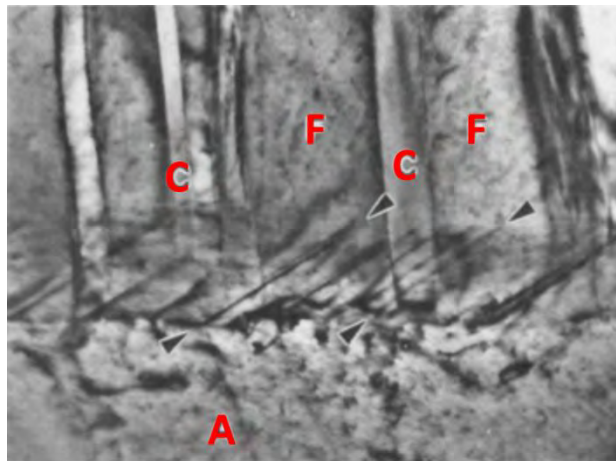


Figura 8.15. Frontul de creștere al coloniei de perlită indicând ramurile de creștere care acoperă ambele faze ferita (F) și cementita (C) pe măsură ce ele cresc din austenită (A) [16].

În figura 8.15 se disting lamelele de cementită și ferită care se dezvoltă înspre grăunțele fazei inițiale, austenita. Se remarcă frontul de creștere al coloniei de perlită indicând ramurile de creștere care acoperă ambele faze ferita (F) și cementita (C) pe măsură ce ele cresc din austenită (A).

8.2.2. Distanța interlamelară. Perlită fină și perlită grosolană

Distanța dintre două lamele de cementită poartă numele de distanța interlamelară. În figura 8.16 este ilustrată distanța interlamelară - λ . Acest parametru este foarte important deoarece ne dă gradul de finețe al perlititei. Cu cât distanța dintre lamele este mai mică cu atât perlitita este mai fină și devine mai dură.

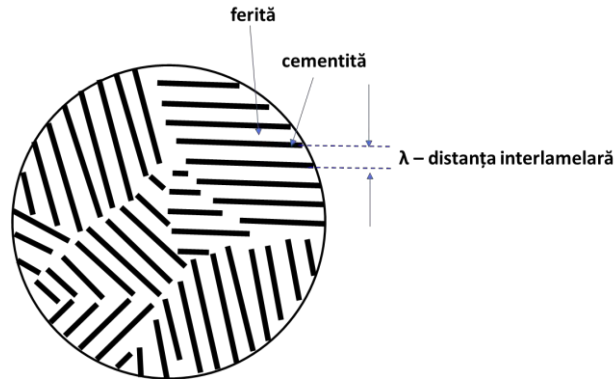


Figura 8.16. Ilustrarea distanței interlamelare - λ .

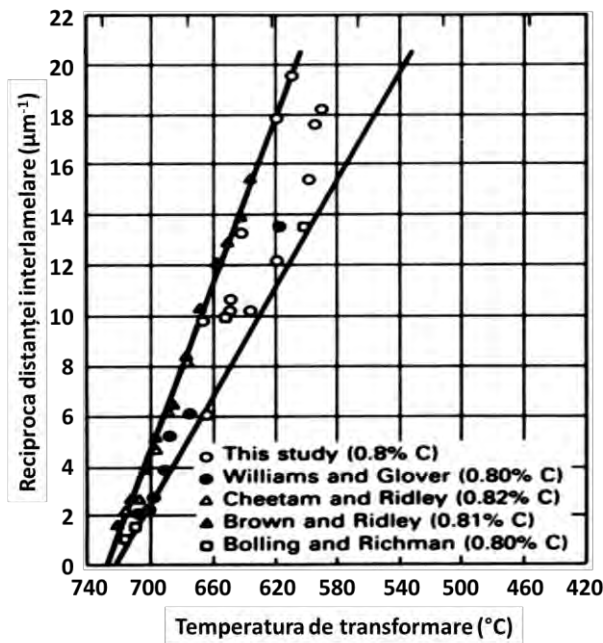


Figura 8.17. Variația reciprocei distanței interlamelare a perlititei versus temperatură [16].

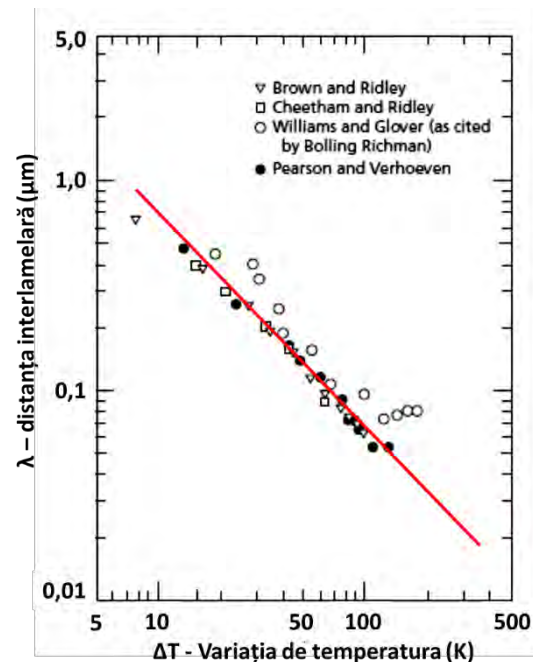


Figura 8.18. Variația distanței interlamelare cu variația temperaturii [7].

Figurile 8.17 și 8.18 arată variația reciprocei distanței interlamelare ($1/\lambda$) și a distanței interlamelare cu temperatura și, respectiv, cu variația de temperatură. Se observă o variație puternică a distanței interlamelare cu temperatura. Dacă la o variație de temperatură de 10 K distanța interlamelară poate atinge $\sim 1 \mu\text{m}$ pentru o variație de 60-70 K se ajunge ca distanța să fie

de $\sim 0,1 \mu\text{m}$. Astfel, pentru o răcire izotermă la 700°C distanța poate fi de $\sim 0,5 \mu\text{m}$, iar o pentru o răcire izotermă la 620°C distanța este $0,05 \mu\text{m}$. Cu cât temperatura la care se obține perlita este mai înaltă, spre exemplu în imediata apropiere a temperaturii de transformare eutectoidă, de exemplu 700°C , perlita este grosolană, iar cu cât temperatura este mai mică, spre exemplu la temperatura de 550°C perlita obținută este perlită fină. Figura 8.19 prezintă exemple cu microstructuri de perlită fină și perlită grosolană.

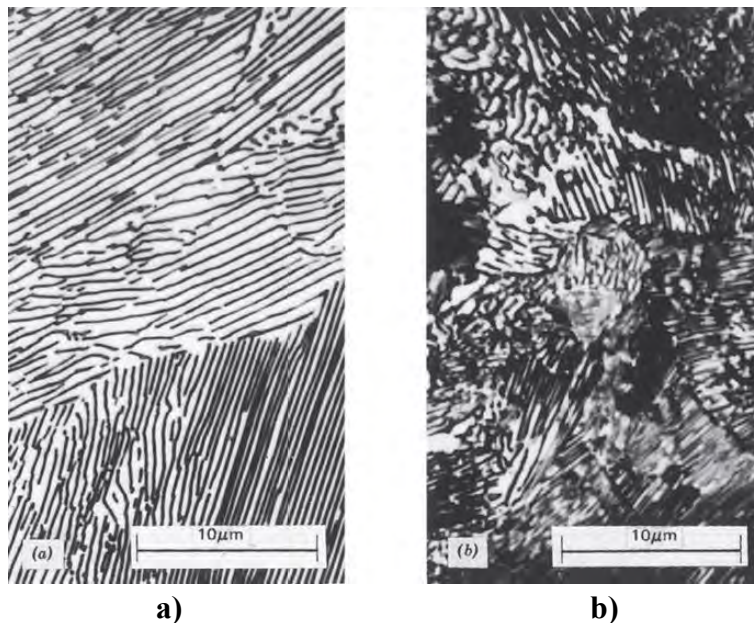


Figura 8.19. Microstructuri perlitice pentru un oțel eutectoid obținute la o mărire de 3000x: **a)** perlită grosolană și **b)** perlită fină [8].

8.2.3. Influența elementelor de aliere

Adiția de elemente de aliere face ca temperatura de transformare eutectoidă și compoziția eutectoidă să se deplaseze în diagrama Fe-C. Adăugarea elementelor de aliere are o influență mare asupra formării perlitite deoarece ea este dependentă de difuzie. Introducerea de elemente de aliere modifică rata de difuzie și cinetica reacției. Temperatura de transformare eutectoidă crește sau scade în funcție de tipul elementului de aliere introdus. În figura 8.20 este arătată influența elementelor de aliere asupra temperaturii eutectoide. Temperatura de transformare eutectoidă scade odată cu adiția unor elemente cum ar fi Ni și Mn chiar și cu 200°C . Elementele de aliere cum ar fi Ti, Mo, W, Si și Cr duc la creșterea temperaturii eutectoide. Unele dintre aceste elemente duc la o creștere drastică a temperaturii eutectoide pentru adii mici. Un exemplu este Ti care pentru o adiție de 1% urcă cu aproximativ 500°C temperatura de transformare eutectoidă. În alte cazuri, cum ar fi adiția W, creșterea temperaturii este mai moderată. O creștere de aproximativ 100°C pentru o cantitatea de element de aliere de 10 % este observată.

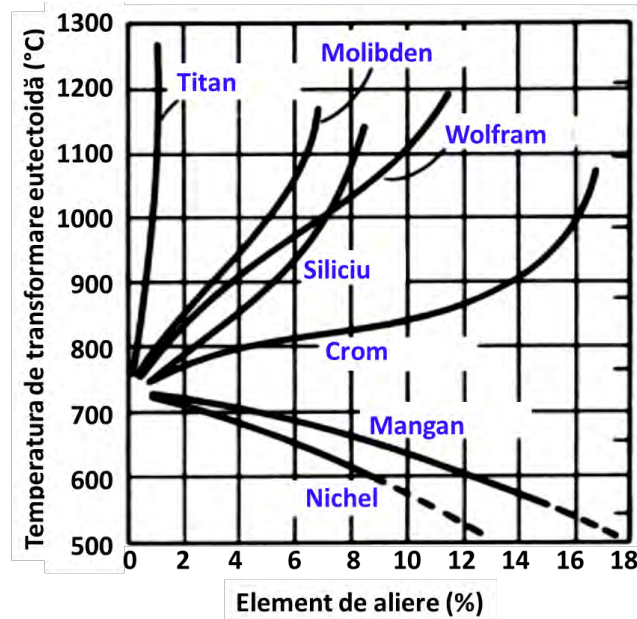


Figura 8.20. Influența elementelor de aliere asupra temperaturii eutectoidă [16].

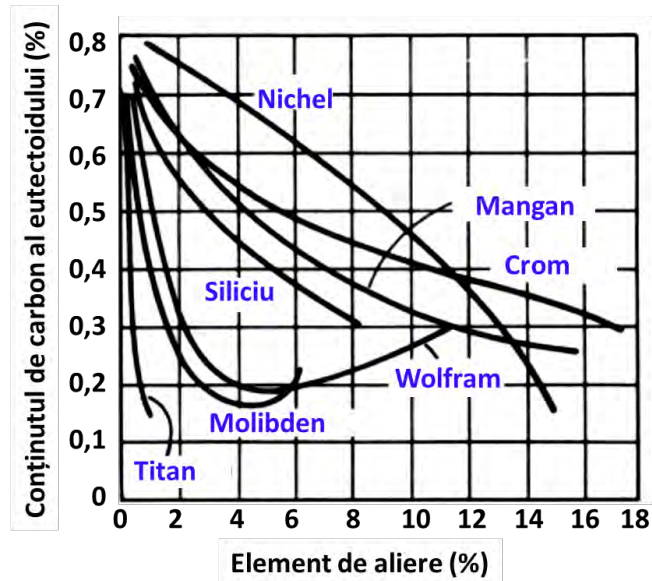


Figura 8.21. Influența elementelor de aliere asupra conținutului de carbon echivalent [16].

Elementele de aliere nu duc doar la modificarea temperaturii de transformare eutectoidă ci și la modificarea cantității efective de carbon din eutectoid. Figura 8.21 arată influența elementelor de aliere (Ni, Si, Ti, Mo, W, Cr și Mn). Toate elementele duc la scăderea cantității de carbon din eutectoid, cele mai mari scăderi sunt date de adăugarea de Ti și Mo. Spre exemplu, adăugarea a 5% gr. Cr duce la scăderea de la 0,77 la 0,5% gr. C în eutectoid. În cazul Mo și W depășirea a 5% conținut duce la o creștere ușoară a conținutului de carbon echivalent.

Elementele de aliere duc la modificarea curbelor TTT, și totodată la modificarea temperaturilor și duratei pentru transformarea eutectoidă. Figura 8.22 prezintă influența elementelor de aliere asupra transformării perlitice, asupra curbelor TTT pentru un oțel eutectoid (0,77 % gr. C), un oțel hipoeutectoid (% gr. C < 0,77) și oțel slab aliat (spre exemplu Ni/Cr/Mo).

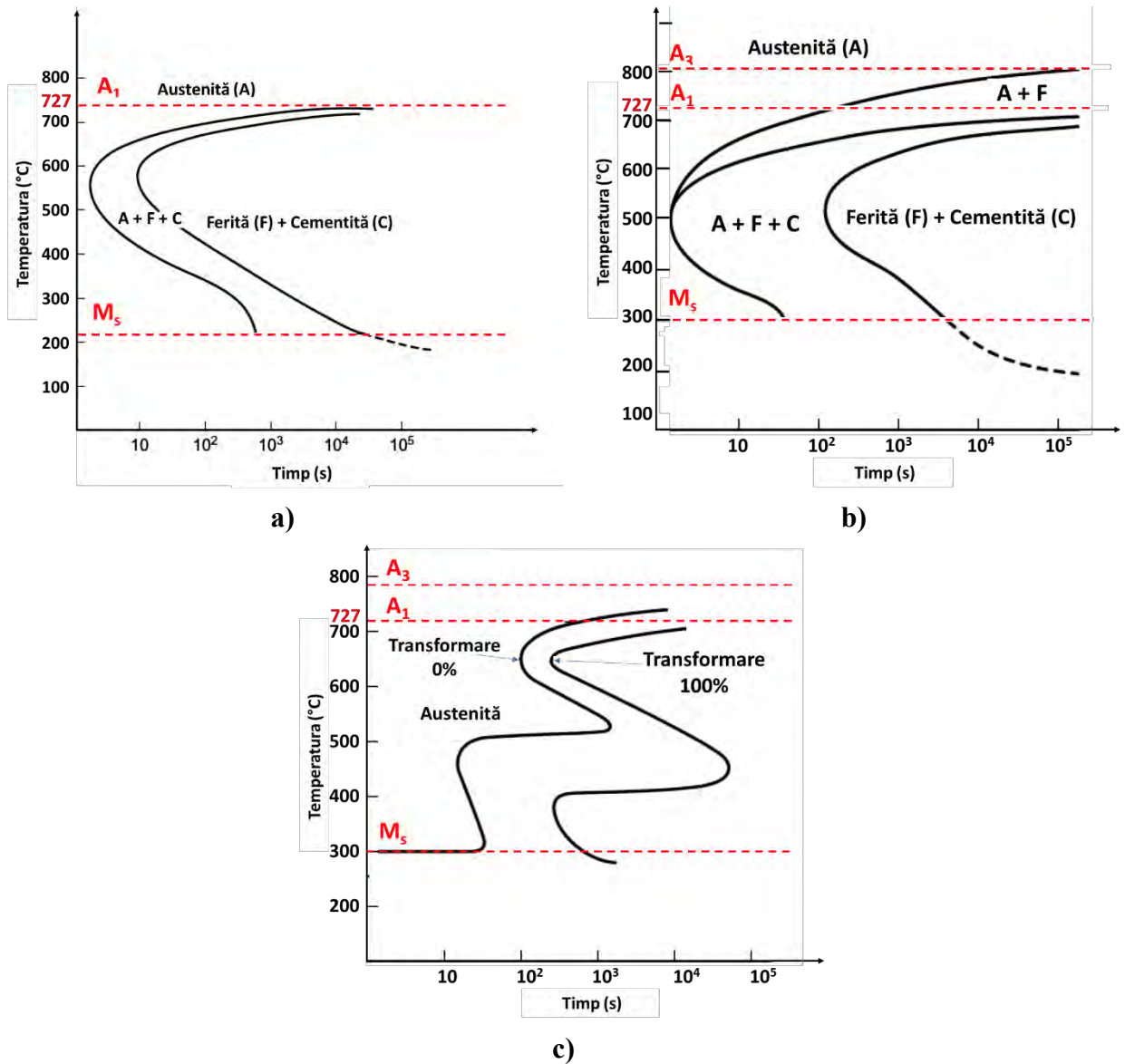
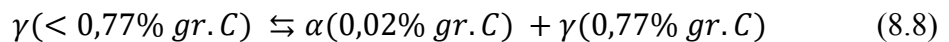


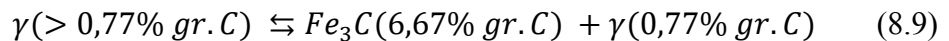
Figura 8.22. Influența elementelor de aliere asupra transformării perlitice - asupra curbelor TTT. Curbele TTT pentru: **a)** oțel eutectoid (0,77 % gr. C); **b)** oțel hipoeutectoid (% gr. C < 0,77) și **c)** oțel slab aliat (spre exemplu Ni/Cr/Mo) [17].

8.2.4. Reacțiile de precipitare proeutectoidă

Dacă oțelurile sunt hipoeutectoide (conținut de carbon mai mic de 0,77 % gr. C, dar mai mare de 0,02 % gr. C) și hipereutectoide (conținut de carbon între 0,77 și 2,11 % gr. C), adică au mai puțin sau mai mult carbon comparativ cu cele eutectoide, austenita se descompune înainte de transformarea perlitică. Descompunerea austenitei are loc într-un interval de temperatură, astfel încât la temperatura de transformare eutectoidă conținutul de carbon al austenitei să fie de 0,77 % gr. C. Pentru a ajunge la un conținut de carbon în austenită de 0,77 % gr. C se separă ferita proeutectoidă (conținut de carbon de 0,02 % gr. la temperatura de transformare) în cazul oțelurilor hipoeutectoide și cementita proeutectoidă (conținut de carbon de 6,67 % gr.) în cazul oțelurilor hipereutectoide. Reacția de formare a feritei proeutectoide este:



Pentru ca un oțel hipoeutectoid să ajungă la un conținut de carbon de 0,77% gr. este nevoie de rejețeze din structură o mare cantitate de atomi de Fe și o cantitate mică de atomi de C care vor forma ferita proeutectoidă. Reacția de transformare în cazul formării cementitei proeutectoide este dată de:



La temperatura de transformare eutectoidă austenita, atât pentru oțelurile hipoeutectoide, cât și hipereutectoide, are un conținut de carbon de 0,77% gr. C și se transformă în perlită în conformitate cu mecanismul descris pentru oțelurile eutectoide. Creșterea precipitatelor proeutectoide necesită procese de difuzie. Aceste procese de difuzie sunt pe distanțe lungi, elementul rejețat deplasându-se pe distanțe de ordinul milimetrilor. Figura 8.23 prezintă răcirea la echilibru cu evidențierea schematică a microstructurilor rezultate pentru diverse etape pentru: 1) un oțel hipoeutectoid cu un conținut ridicat de ferită; 2) un oțel hipoeutectoid cu un conținut scăzut de ferită; 3) un oțel eutectoid; 4) un oțel hipereutectoid cu un conținut mare de perlită și mic de cementită; 5) un oțel hipereutectoid cu un conținut mic de perlită și mare de cementită. În funcție de cantitatea de carbon din austenită se separă o cantitate mai mare sau mai mică de ferită proeutectoidă sau cementită proeutectoidă. Pentru oțelurile care conțin o cantitate mică de fază proeutectoidă, fie ferită, fie cementită, aceste faze vor forma o rețea. În figură se poate observa și reprezentarea schematică a microstructurii oțelurilor după separarea fazelor proeutectoide și aspectul microscopic schematic după transformarea eutectoidă.

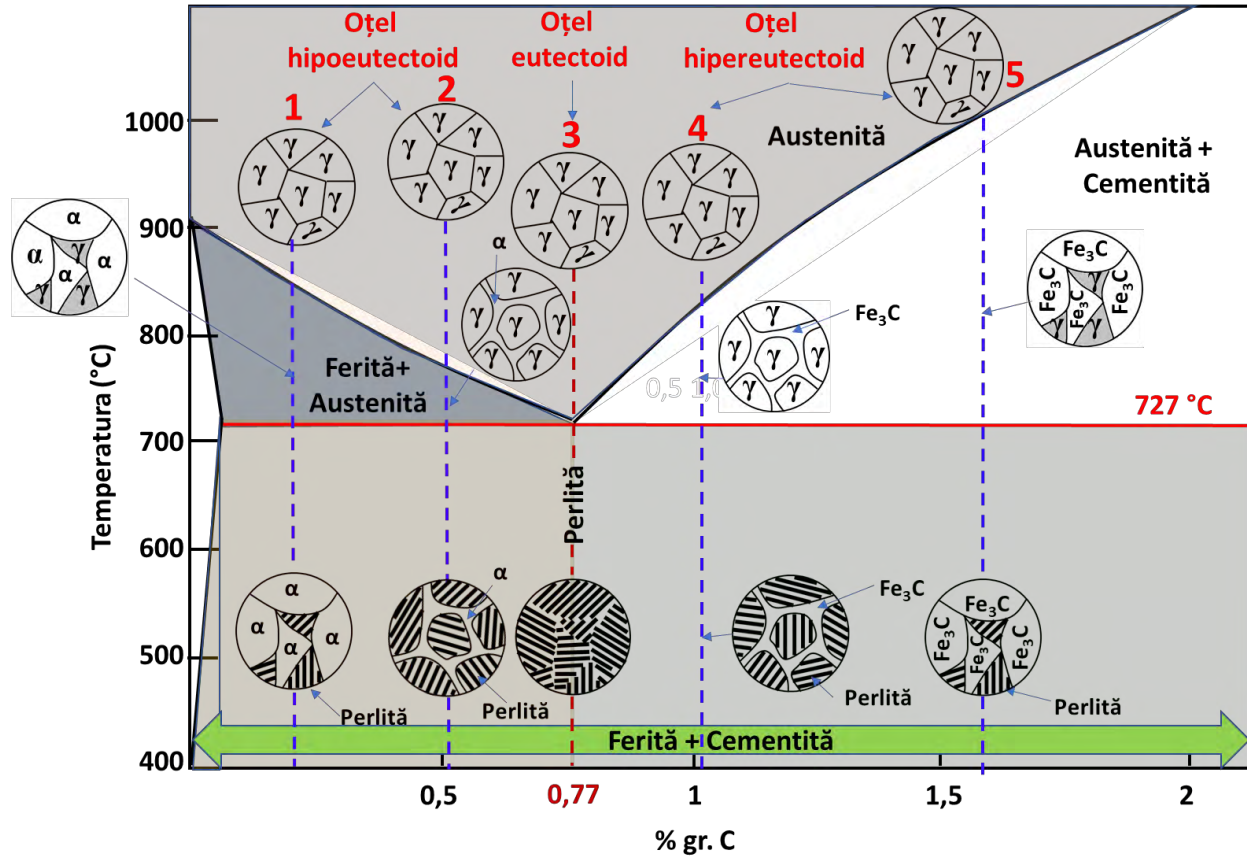


Figura 8.23. Răcirea la echilibru cu evidențierea schematică a microstructurilor rezultate pentru diverse etape pentru: 1) un oțel hipoeutectoid cu un conținut ridicat de ferită; 2) un oțel hipoeutectoid cu un conținut scăzut de ferită; 3) un oțel eutectoid; 4) un oțel hipereutectoid cu un conținut mare de perlită și mic de cementită; 5) un oțel hipereutectoid cu un conținut mic de perlită și mare de cementită.

Transformările perlitice în oțelurile eutectoide, hipereutectoide și hipoeutectoide și reacțiile de precipitare proeutectoide, succesiunea acestora și dezvoltarea microstructurilor pentru răciri la echilibru sunt arătate schematic în figura 8.24. Se observă că fazele proeutectoide germinează la limitele grăunților de austenită și apoi se dezvoltă.

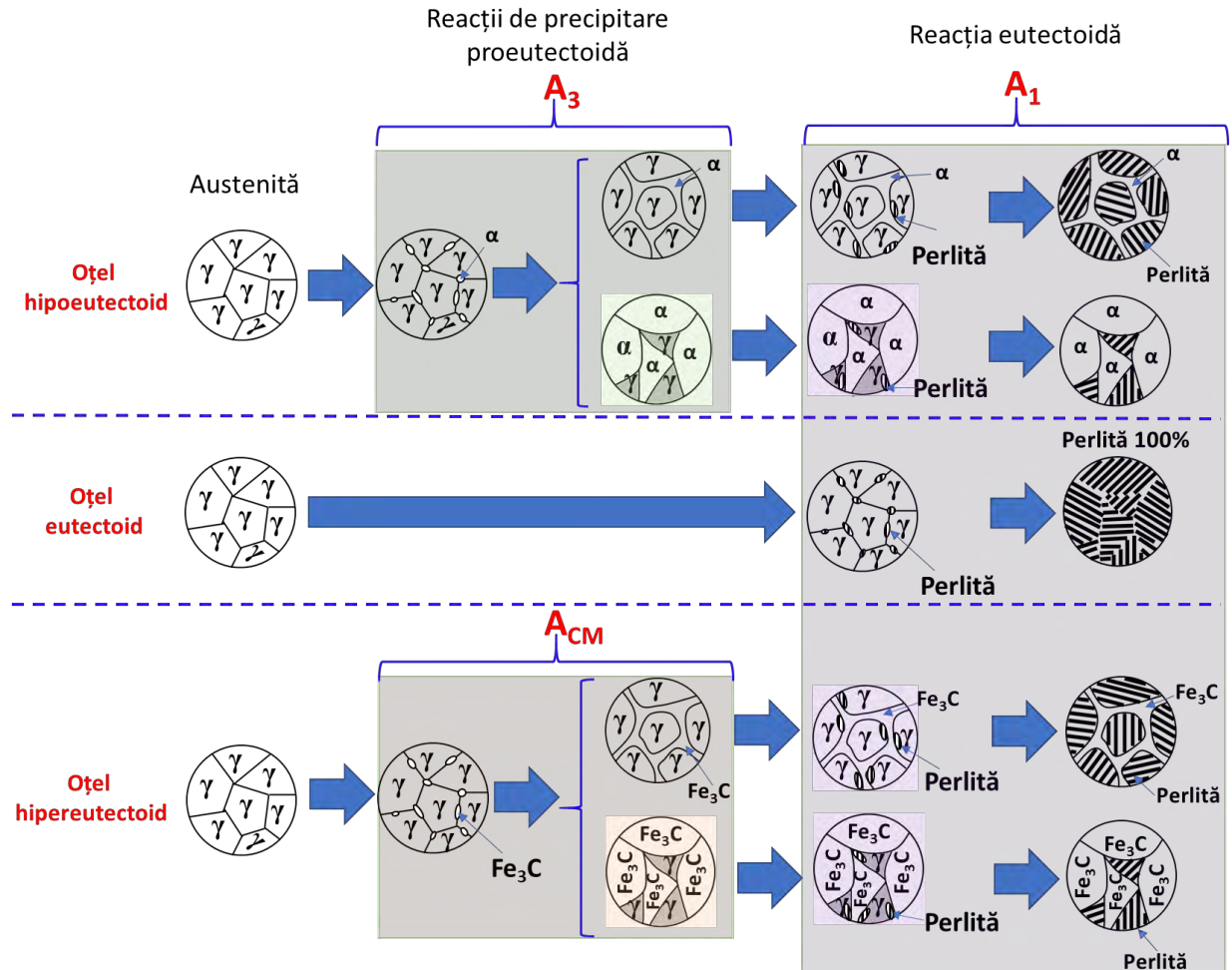
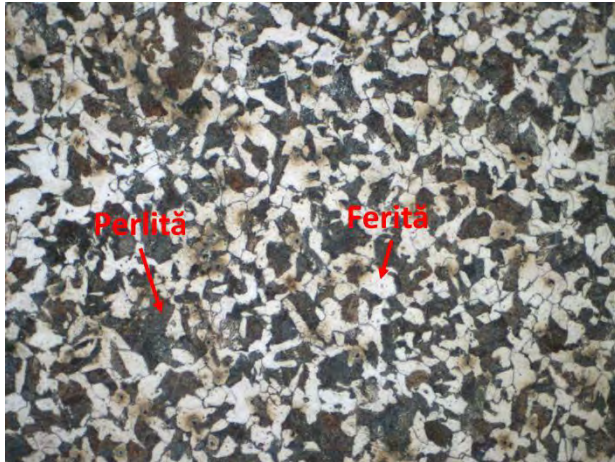


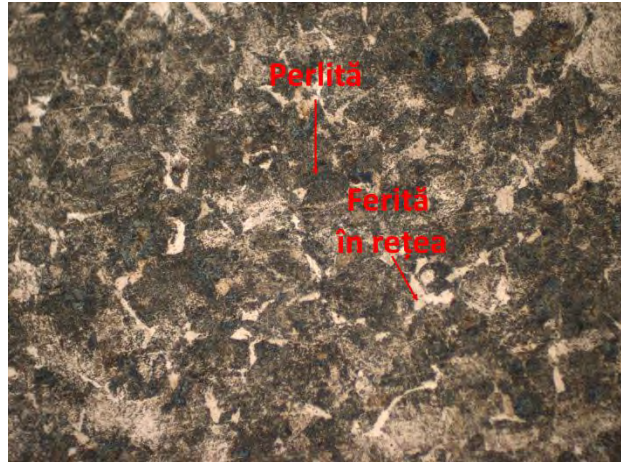
Figura 8.24. Transformările perlitice în oțelurile eutectoide, hipereutectoide și hipoeutectoide și reacțiile de precipitare proeutectoidă.

Microstructuri ale unor oțeluri hipo- și hipereutectoide la mărimi de 500X din colecția de imagini a laboratorului de Metalografie din cadrul departamentului Știința și Ingineria Materialelor al Universității Tehnice din Cluj-Napoca sunt arătate în figura 8.25. Oțelul hipoeutectoid cu 0,45 % gr. C prezintă o structură ferito-perlitică, ferita dezvoltându-se prin separarea din austenită la o temperatură superioară temperaturii de transformarea eutectoidă. Cantitatea de ferită care s-a separat este mare. Pentru oțelul cu 0,6 % gr. C cantitatea de ferită care s-a separat este mai mică și ferita formează o rețea. Similar se poate remarcă rețeaua de cementită pentru un oțel hipereutectoid cu 1,1 % gr. C. Dacă răcirea oțelurilor hipo- și hipereutectoide nu are loc la echilibru, ci cu o viteză de răcire mai mare, forma grăunților fazelor proeutectoide este diferită. La răcire mai rapidă apar precipitatele proeutectoide de tipul Widmanstätten. Aceste precipitate sunt de formă platiformă sau aciculară. Precipitatele platiforme apar la subrăcirii mari, iar cele aciculare la subrăcirii mai mici. Între matrice și precipitatele Widmanstätten există o anumită relație de orientare epitaxială. Figurile 8.26 și 8.27 prezintă plăci de ferită și cementită proeutectoidă de tip Widmanstätten.

Oțeluri hipoeutectoide

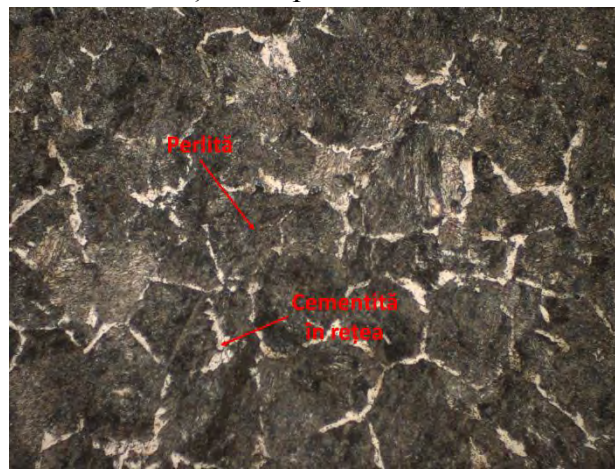


Oțel cu 0,45 % gr. C



Oțel cu 0,6 % gr. C

Oțeluri hipereutectoide



Oțel cu 1,1 % gr. C

Figura 8.25. Microstructuri ale unor oțeluri hipo- și hipereutectoide la mărimi de 500X din colecția de imagini a laboratorului de Metalografie din cadrul departamentului Știința și Ingineria Materialelor al Universității Tehnice din Cluj-Napoca.

Precipitatele de tip Widmanstätten cresc cu o viteză mult mai mare comparativ cu precipitatele obținute la răcire în condiții normale - echilibru. Acest tip de precipitate se întâlnesc în multe tipuri de aliaje: aliaje ale fierului (Fe-C, Fe-P, Fe-N), aliaje ale cuprului (Cu-Zn, Cu-Sn, Cu-Al), aliaje ale aluminiului (Al-Ag, Al-Cu) sau aliaje ale titanului (Ti-Cr).

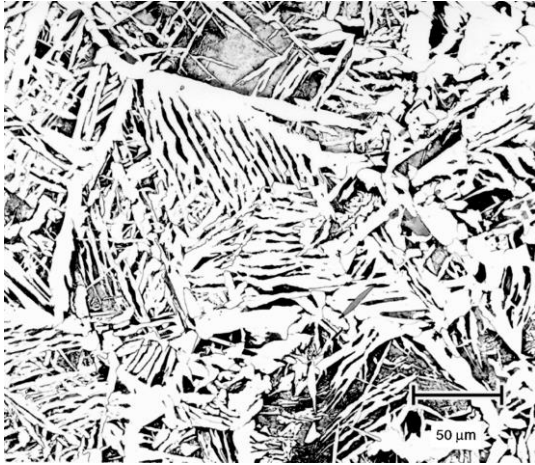


Figura 8.26. Plăci de ferită proeutectoidă de tip Widmanstätten [18].

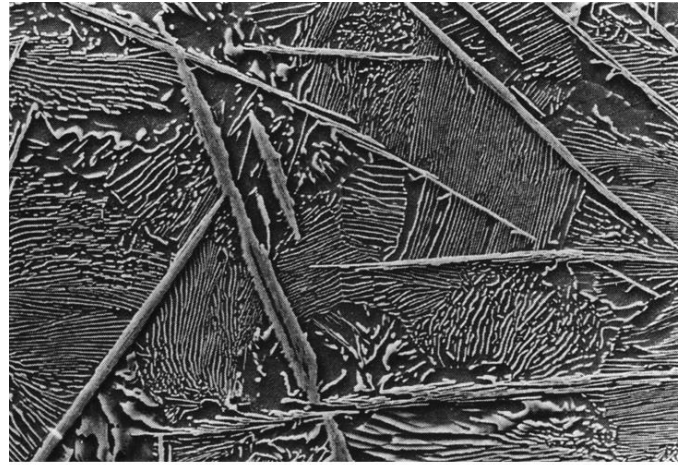


Figura 8.27. Plăci de cementită proeutectoidă de tip Widmanstätten [16].

8.3. Transformarea eutectoidă pentru alte tipuri de aliaje

Transformarea eutectoidă pentru alte tipuri de aliaje se desfășoară în mod similar cu transformarea perlitică prezentată pentru oțeluri.

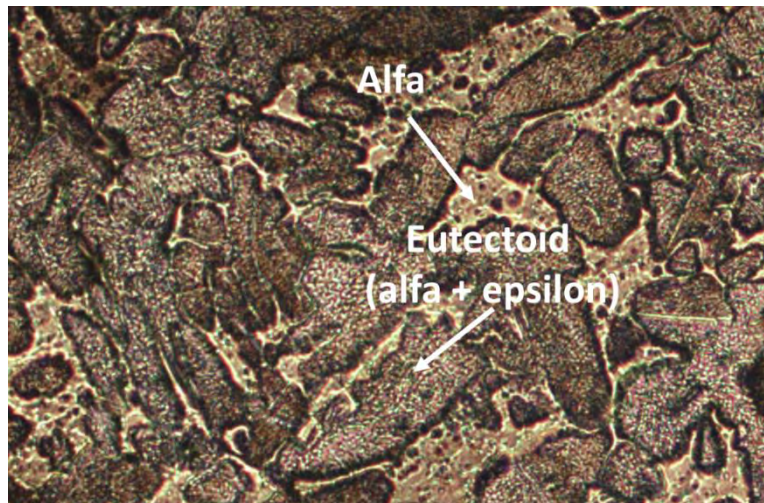


Figura 8.28. Microstructura unui aliaj Cu-Sn (20 % Sn) – soluție solid alfa + eutectoid (alfa + epsilon) din colecția de imagini a laboratorului de Metalografie din cadrul departamentului Știința și Ingineria Materialelor al Universității Tehnice din Cluj-Napoca.

Microstructura unui aliaj Cu-Sn (20 % Sn, soluție solid alfa + eutectoid (alfa + epsilon)) din colecția de imagini a laboratorului de Metalografie din cadrul departamentului Știința și Ingineria Materialelor al Universității Tehnice din Cluj-Napoca este prezentată în figura 8.28. În acest caz

transformarea eutectoidă presupune descompunerea soluției solide delta în amestec mecanic alfa plus epsilon. Ca urmare a faptului că aliajul nu este la compoziție eutectoidă în microstructură regăsim și cristale de soluție solidă alfa (Cu solvent și Sn dizolvat). Soluția solidă delta este o soluție solidă pe baza compusului $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ și prezintă o structură cubică complexă. Faza ϵ este o soluție solidă pe bază compusului Cu_3Sn și are o structură ortorombică. La temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ soluția solidă delta cu concentrația eutectică 32,6 % gr. Sn se descompune în amestec mecanic de cristale alfa care conține 15,8 % gr. Sn și soluție solidă epsilon care are aproximativ 37 % gr. Sn.

9. TRANSFORMAREA MARTENSITICĂ

Transformarea martensitică este una dintre cele mai importante transformări care au loc în materialele metalice. Martensita se întâlnește în aliajele feroase, dar și în alte sisteme de aliaje și chiar în sistemele ceramice. S-a constatat că dacă se răcește un oțel încălzit deasupra punctului critic superior și este răcit rapid, austenita nu se mai descompune prin transformare perlitică și precipitare proeutectoidă ci se transformă într-un alt mod într-un constituent care poartă numele de martensită. Energia liberă a martensitei este mai mare comparativ cu cea a fazelor de echilibru (ferita și cementita). Transformarea martensitică nu este transformare reversibilă pentru oțeluri, dar pentru alte sisteme este transformare reversibilă. La încălzire martensita nu se transformă în faza inițială - austenită în cazul oțelurilor, ci se transformă în amestec de ferită și cementită (și alte carburi). Transformarea martensitică este o transformare care este controlată de un mecanism de forfecare, unde un număr mare de atomi se mută simultan și coordonat. Martensita este cel mai dur constituent structural pe care îl întâlnim în oțeluri. Denumirea de martensită a fost dată de către Floris Osmond în anul 1895 și onorează numele lui Adolf Martens care a fost un metalograf de origine germană. Transformarea martensitică diferă în multe moduri de alte transformări care au loc în oțeluri, și anume:

- transformarea are loc fără difuzie;
- nu există modificare a compoziției chimice ca urmare a transformării fazei inițiale în martensită;
- deplasarea atomilor în structura cristalină este de ordinul distanței interatomice;
- schimbările structurale sunt coordonate pe durata transformării, transformarea mai fiind numită și de tip „militar”;
- există o relație cristalografică între martensită și faza din care provine, faza inițială.
- transformarea are loc cu o viteză apropiată de viteza sunetului în austenită.

9.1. Condițiile de formare a martensitei

Martensita se formează la răcire continuă și deci nu este un proces care să fie dependent de timp. Cu toate acestea de câteva zeci de ani se discută de martensita obținută izoterm, dar aceasta este considerată o anomalie. Pentru a obține martensita este nevoie să analizăm diagrama TRC a materialului pentru care dorim să obținem transformarea martensitică și să evităm ca durata de răcire să fie mai mare comparativ cu perioada de incubație, adică să evităm cotul curbelor în C printr-o viteză de răcire suficient de mare. Viteza de răcire necesară pentru evitarea cotului curbelor este denumită viteza critică de răcire (sau călire) sau rată critică de răcire.

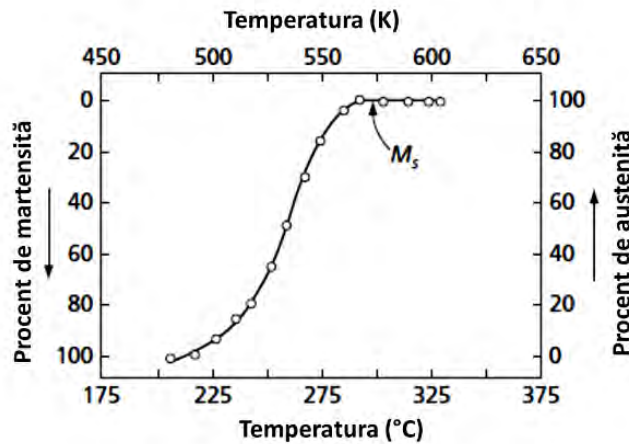


Figura 9.1. Formarea martensitei în funcție de temperatură pentru un oțel cu 0,4 % gr. C - slab aliat [7].

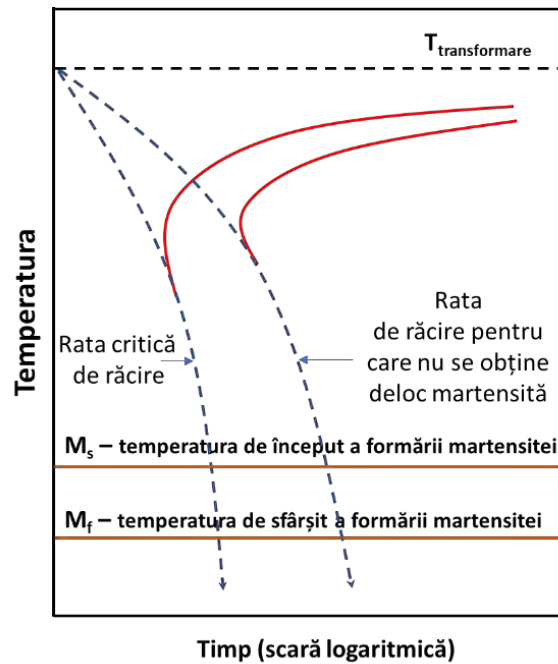


Figura 9.2. Curbă tipică TRC cu evidențierea ratei critice de răcire pentru formarea martensitei, a ratei de răcire minime pentru care nu avem transformare martensită deloc și a temperaturilor de început și sfârșit de transformare a martensitei.

Formarea martensitei debutează la o temperatură numită temperatură de început de formare a martensitei și se termină la o temperatură numită temperatură de sfârșit de transformare a martensitei. Temperatura de debut a formării martensitei se notează cu M_s , iar cea de sfârșit se notează cu M_f . Așadar, martensita se formează între temperaturile M_s și M_f . Temperaturile M_s și

M_f sunt diferite pentru fiecare aliaj în parte. Figura 9.1 arată formarea martensitei în funcție de temperatură pentru un oțel cu 0,4% C slab aliat. În figura este indicată temperatura M_s , care este situată la aproximativ 300 °C. Răcirea de la 300 °C la aproximativ 200 °C duce la formarea progresivă a martensitei de la 0 % la 100%. Dacă viteza de răcire nu este suficient de mare se poate obține doar parțial martensită alături de alți constituenți structurali sau deloc.

În figura 9.2 este arătată reprezentarea schematică a unei curbe tipice TRC cu evidențierea ratei critice de răcire pentru formarea martensitei, a ratei de răcire minime pentru care nu avem transformare martensită deloc și a temperaturilor de început și sfârșit de transformare a martensitei. Între rata critică de răcire și rata de răcire pentru care nu avem deloc transformare martensitică se formează atât martensită cât și alți constituenți structurali. Pentru un oțel eutectoid (0,77 % gr. C) rata critică de răcire este de 140 °C/s, iar pentru o rată mai mare de 35 °C/s nu vom obține martensită. Între cele două rate de răcire vom obține martensită și perlită.

9.2. Structura cristalină a martensitei

Martensita este o structură de neechilibru și este un constituent structural cu o singură fază. Ea este o soluție solidă de fier alfa suprasaturată în carbon. De multe ori martensita este notată cu α' . Martensita este o structură metastabilă care este capabilă să se transforme în alte structuri de îndată ce este încălzită la temperaturi la care viteza de difuzie devine apreciabilă. Cantitatea de carbon reținută în structura martensitică este cu mult în exces comparativ cu structura de echilibru, cu ferita, care are o cantitate de carbon maximă la temperatura ambientală de 0,01 % gr..

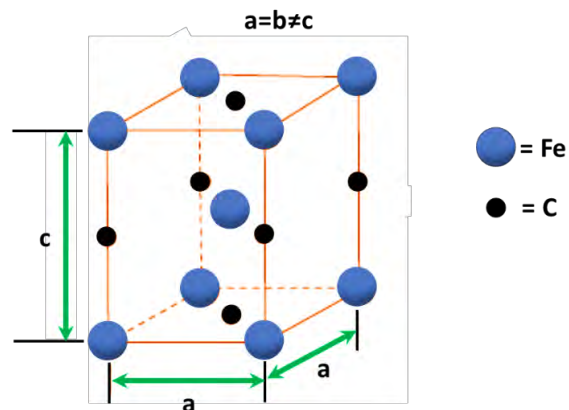


Figura 9.3. Structura tetragonală cu volum centrat a martensitei.

Cantitatea de carbon reținută în structura martensitei ajunge la 1,4 % gr.. Martensita este un constituent structural dur și fragil. Structura cristalografică a martensitei este una tetragonală cu volum compact (TVC). Această structură este similară cu cea a feritei (CVC), dar avem o distorsiune a rețelei cubice ca urmare a reținerii atomilor de carbon în structură, atomi care nu au timp să difuzeze și să formeze cementita. Structura tetragonală cu volum centrat tipică martensitei

are parametrii cristalografici în raportul $a=b \neq c$ și atomii de C ocupă poziții interstițiale. Figura 9.3. prezintă structura tetragonală cu volum centrat a martensitei. Structura tetragonală cu volum centrat este mai puțin densă comparativ cu structura cubică ce fețe centrate din care provine, și de aceea, transformarea austenitei în martensită are loc cu modificarea volumului. Tetragonalitatea apare ca urmare a ocupării de către atomii de carbon a doar anumitor tipuri de interstiții, așa cum se poate observa în figură. Atomii de carbon ocupă interstițiile aflate pe două fețe plan paralele și interstițiile de pe muchiile perpendiculare pe cele două fețe. Distorsionarea rețelei, raportul c/a , crește odată cu creșterea cantității de carbon din oțel. Gradul de tetragonalitate este exprimat prin raportul valorilor parametrilor rețelei c/a și este supraunitar. Variația parametrilor rețelei cristaline tetragonale a martensitei și al gradului de tetragonalitate al acesteia în funcție de cantitatea de carbon din aliaj sunt reprezentate grafic în figura 9.4. Trebuie menționat că pentru alte sisteme de aliaje martensita poate să aibă o structură cubică cu volum centrat sau hexagonal compactă în funcție de tipul sistemului de aliaje.

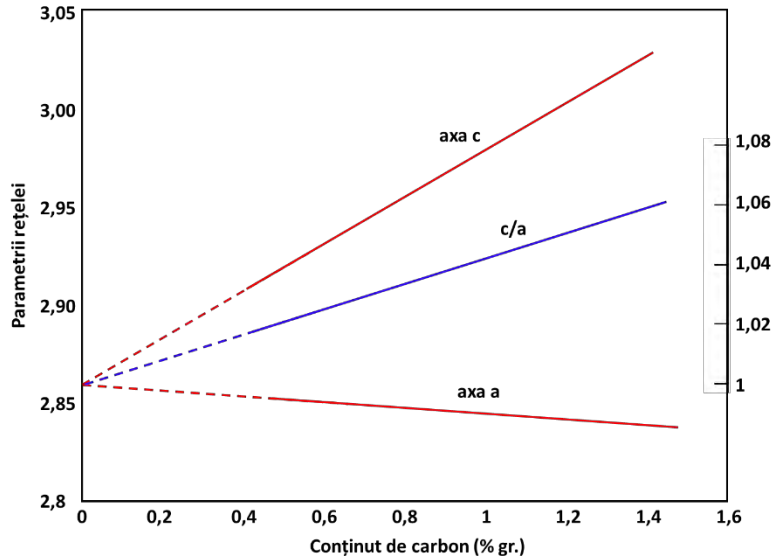


Figura 9.4. Variația parametrilor rețelei cristaline tetragonale a martensitei și al gradului de tetragonalitate al acesteia în funcție de cantitatea de carbon din aliaj.

9.3. Mecanismul transformării martensitice

Pentru ca transformarea să aibă loc două tipuri de deformări prin forfecare au loc:

- o deformare macroscopică care duce la o rotire a suprafeței și la înclinarea acesteia;
- a doua deformare modifică structura cristalină, dar nu și forma macroscopică a materialului/pieseii.

Figura 9.5 prezintă schematic o diagramă ce ilustrează modul în care are loc transformarea martensitică din punct de vedere cristalografic. În prima fază are loc deformarea structurii

cristaline a austenitei și transformarea acesteia în structură cubică distorsionată (tetragonală). Modificarea structurii se produce simultan cu rotirea cristalului de martensită față de planul habitual. Cristalul de martensită la final trebuie să fie în planul habitual care nu poate fi rotit sau deformat. Pentru ca acest plan habitual să nu fie rotit și deformat se mai produc deformări prin alunecări și maclări. Planul habitual sau habitus este planul aflat la interfața cristalului de martensită și cristalul de austenită din care se formează. Planul habitual este un plan cristalografic și variază în funcție de compoziția aliajelor.

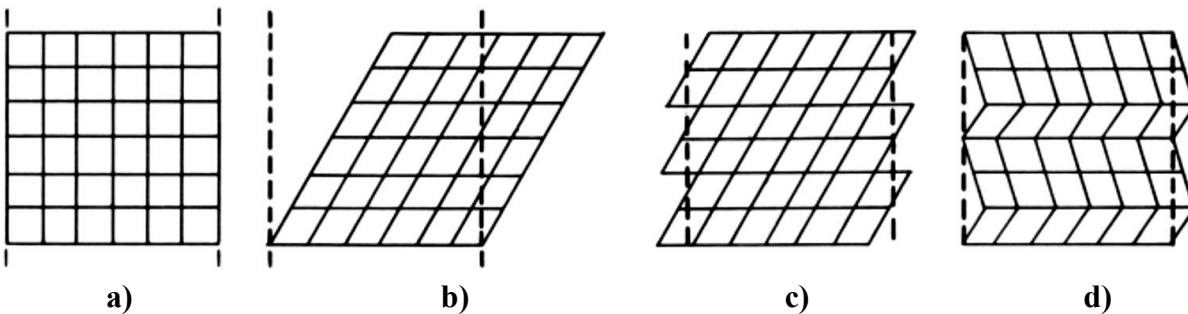


Figura 9.5. Diagrama schematică ce ilustrează cele două tipuri de forfecări care au loc în timpul transformării martensitice: **a)** structura cristalografică a fazei inițiale (austenita), **b)** deformarea rețelei cristaline ca urmare a schimbării structurii, **c)** deformarea prin alunecare și **d)** deformarea prin maclare [16].

Caracteristic formării martensitei este reliefarea suprafeței unde se formează. Acest lucru este pus în evidență în figura 9.6 unde este reprezentată schematic forfecarea și înclinarea suprafeței materialului pe parcursul formării martensitei. Forfecarea produce o înclinare uniformă a suprafeței scoțând-o în relief. Forfecarea are loc paralel cu planul habitual. Direcția de deplasare prin forfecare este indicată prin săgeată.

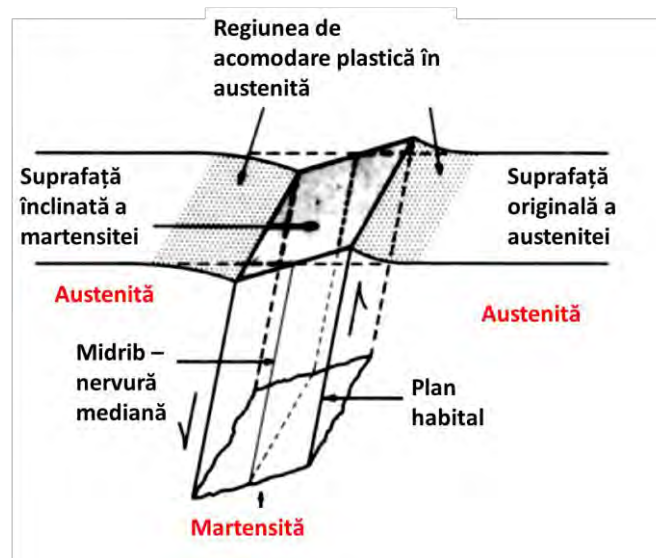


Figura 9.6. Forfecarea și înclinarea suprafeței pe parcursul formării martensitei [1].

La suprafața materialului o parte din cristalul de martensită este împins mai sus comparativ cu suprafața originală a austenitei. Cealaltă parte este împinsă înspre interior. Astfel se explică înclinarea suprafeței unde avem cristalul de martensită comparativ cu suprafața originală a austenitei. Pe o suprafață lustruită se poate pune în evidență distorsiunea produsă de formarea cristalelor de martensită. Între cristalul de martensită nou format și suprafața originală a austenitei se formează o regiune de acomodare plastică în austenită. Această regiune este o zonă în care avem deformare plastică. Cristalul de martensită se formează și el prin germinare și creștere (fără difuzie) chiar dacă durata transformării este foarte mică. Formarea cristalului de martensită duce la formarea de tensiuni prin forfecare în matricea austenitică.

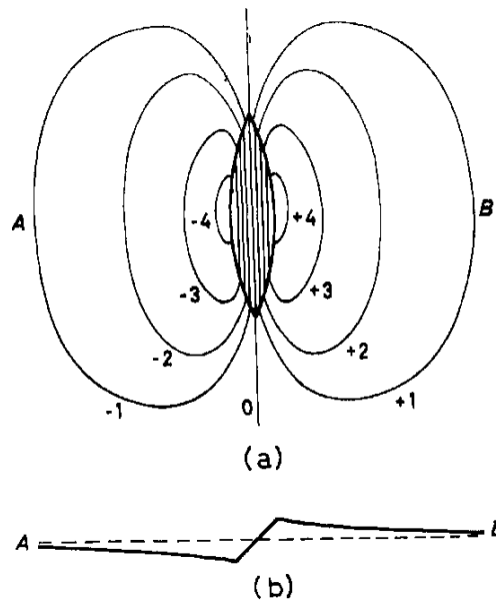


Figura 9.7. Reprezentarea schematică pentru: a) contururile izotensiune care sunt create în austenită la formarea unui cristal de martensită și b) secțiune relieful produs pe suprafața lustruită a probei (suprafața liberă) [2].

Figura 9.7 prezintă reprezentarea schematică a contururilor izotensiune care sunt create în austenită la formarea unui cristal de martensită. Aceste tensiuni au o limită și când această limită este atinsă continuarea transformării se poate face doar prin formarea de noi cristale. Caracteristic transformării austenitei în martensită pe lângă planul habitual este și nervura mediană sau midrib. Midrib-ul se consideră a fi planul de start al creșterii cristalului de martensită. Conform relațiilor de orientare Kurdjumov-Sachs pentru oțeluri cu un conținut de carbon ce variază între 0,5 și 1,4 % gr. C relațiile de orientare între austenită și martensită sunt după cum urmează: planul $\{111\}_\gamma$ al austenitei este paralel cu planul $\{110\}_\alpha$ al martensitei, cu axa $\langle 110 \rangle_\gamma$ a austenitei paralelă cu axa $\langle 111 \rangle_\alpha$ a martensitei și planul habitual asociat este $\{225\}_\gamma$. În orice cristal sunt 24 de variante de orientări Kurdjumov-Sachs care constau în 12 orientări cu plane habitale diferite. Pentru oțeluri cu 1,5-1,8 % gr. C planul habitual este $\{259\}_\gamma$ și unde relațiile de orientare nu sunt specificate. Pentru alte tipuri de aliaje planele habitale pot să fie altele.

9.4. Morfologia martensitei

Pentru oțeluri, în funcție de conținutul de carbon, martensita prezintă două tipuri de morfologii. Cele două tipuri de martensită sunt:

- martensita în șipci;
- martensita în plăci (plachete) sau lenticulară.

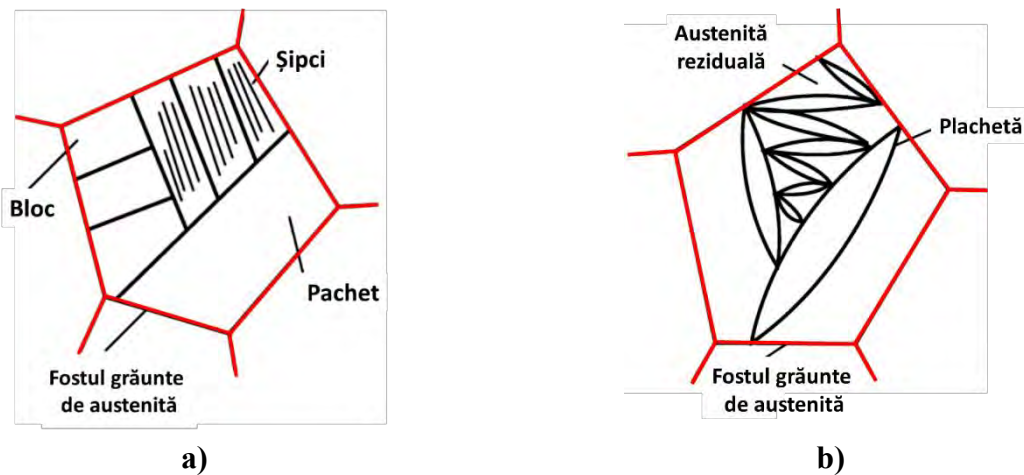


Figura 9.8. Reprezentarea schematică a formelor morfologice ale martensitei: **a)** martensită în șipci și **b)** martensită în plachete [16].

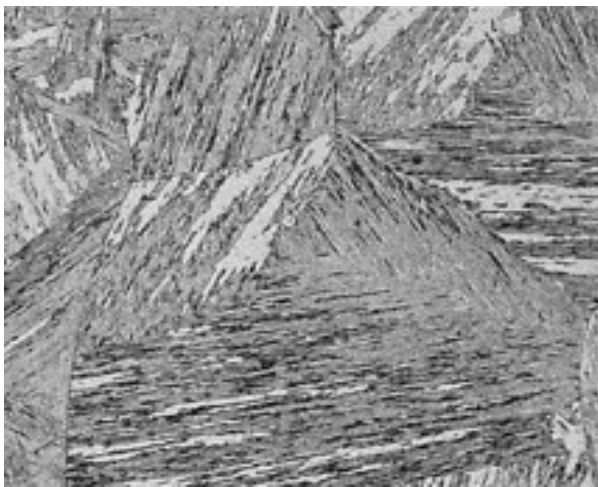


Figura 9.9 Martensita în șipci [16].

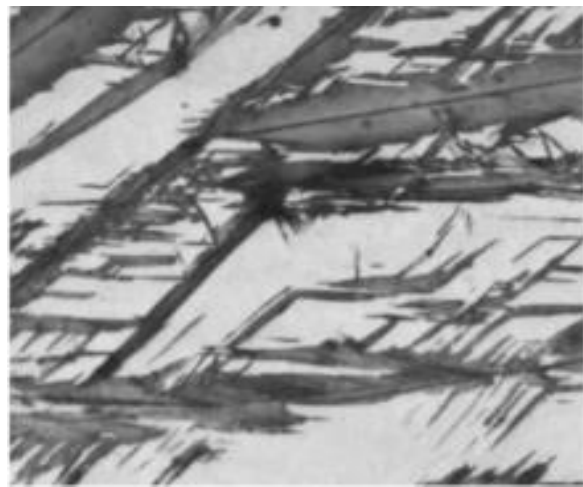


Figura 9.10. Martensita în plăci [16].

Martensita în șipci (plăci lungi și subțiri) se află în oțeluri care au un conținut de carbon de până 0,6 % gr.. Șipcile de martensită sunt paralele între ele și grupate sub formă de blocuri. Blocurile de martensită sunt grupate în așa numitele pachete de martensită. Martensita lenticulară sau în plăci se formează în oțeluri în care cantitatea de carbon depășește în general 1 % gr.. Caracteristic pentru martensita în plăci este modelul zigzag alcătuit de plăcile mai mici de martensită care s-au

format mai târziu și care sunt mărginite de plăci de martensită mai mari care s-au format la începutul transformării. Reprezentarea schematică a martensitei în plăci și a martensitei lenticulare este dată în figura 9.8. În figură sunt evidențiate blocurile și pachetele în cazul martensitei în șipci. Pentru martensita în plăci sunt evidențiate plachetele mai mari și forma în zigzag a plachetelor mai mici. În figurile 9.9 și 9.10 sunt arătate microstructuri ale cele două forme de martensită. Figura 9.11 redă microstructura unui aliaj Fe-32Ni. În microstructură se pot observa două plăci de martensita și austenită reziduală. Totodată se poate observa nervura mediană – midrib. Austenita reziduală este partea din material, din austenită, care nu s-a transformat la răcirea rapidă.

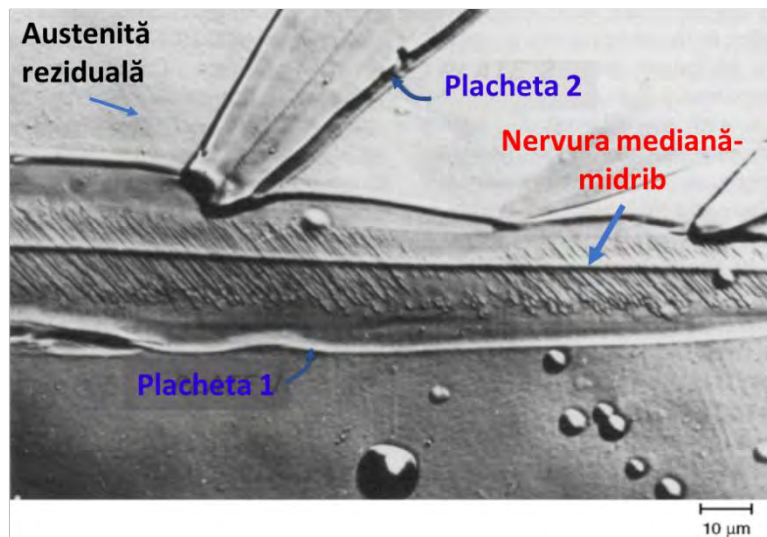


Figura 9.11. Microstructura unui aliaj Fe-32Ni – Martensita în plăci și austenită reziduală. Nervura mediană - midrib este evidențiată [16].

Figura 9.12 arată prezența celor două forme de martensită în oțeluri în funcție de conținutul de carbon. Pentru oțelurile cu un conținut de carbon cuprins între 0,6 și 1% gr. C martensita prezintă ambele forme. Martensita în șipci se formează pentru oțeluri cu un conținut sub 0,6 % gr. C, iar pentru un conținut de carbon mai mare de 1 % gr. C avem doar martensită în plăci. Martensita în plachete se poate deosebi de martensita în șipci și prin prezența nervurii mediane – midrib.

Răcirea rapidă poate duce la microfisuri sau la fisuri și crăpături de dimensiuni mari vizibile cu ochiul liber. Aceste microfisuri/fisuri și crăpături sunt date de tensiunile existente în material ca urmare a transformării proprii zise și ca urmare a dilatării diferențiate care are loc ca urmare a răcirii neuniforme produse când părți diferite din material/piesă se răcesc cu rate de răcire diferite. Figura 9.13 prezintă microstructura în cazul unui aliaj Fe-20Ni-1,2C răcit rapid la 4K - martensită în plachete și austenită reziduală cu evidențierea microfisurilor - indicate cu săgeți negre. Microfisurile sunt observabile în acest caz pe toată lățimea plachetei de martensită în mai multe locuri.

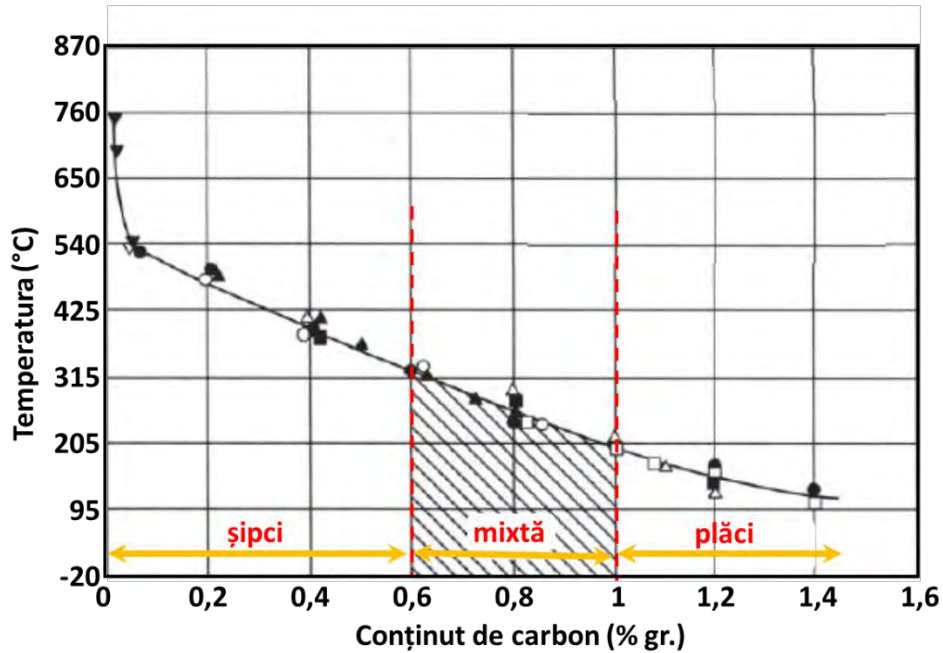


Figura 9.12. Tipurile morfologice de martensită în funcție de conținutul de carbon [1].

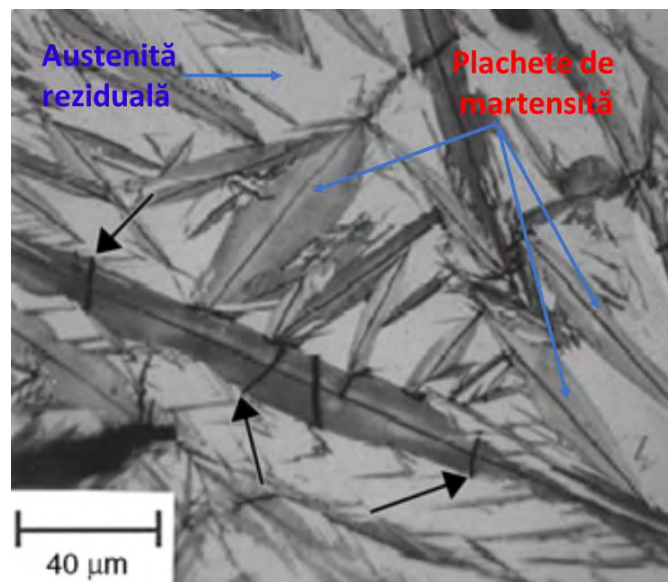


Figura 9.13. Microstructura în cazul unui aliaj Fe-20Ni-1,2C răcit rapid la 4K – martensită în plachete, austenită reziduală și microfisuri (indicate cu săgeți negre) [16].

9.5. Austenita reziduală. Influența asupra proprietăților

Duritatea martensitei variază în funcție de cantitatea de carbon pe care aceasta o conține așa cum se poate remarca în figura 9.14. Duritatea maximă este atinsă pentru un conținut de carbon de 0,8 - 1 % (gr.). Pentru un conținut de carbon mai mare de 1 % avem o scădere a durității

martensitei. Scăderea durității pentru aceste cantități de carbon prezente în martensită este explicată de prezența austenitei reziduale. Austenita reziduală apare pentru oțeluri care au un conținut de carbon mai mare 0,4 % gr.. Cantitatea de austenită ce rămâne netransformată este dependentă de conținutul de carbon din oțeluri. Figura 9.15 arată influența conținutului în carbon asupra fracției relative de martensită în șipci care se formează, temperaturii de transformare și a procentului volumic de austenită ce rămâne netransformată. Cantitatea de austenită reziduală crește odată cu creșterea cantității de carbon și poate să atingă 20% vol. pentru un oțel cu 1,2 % gr. C.

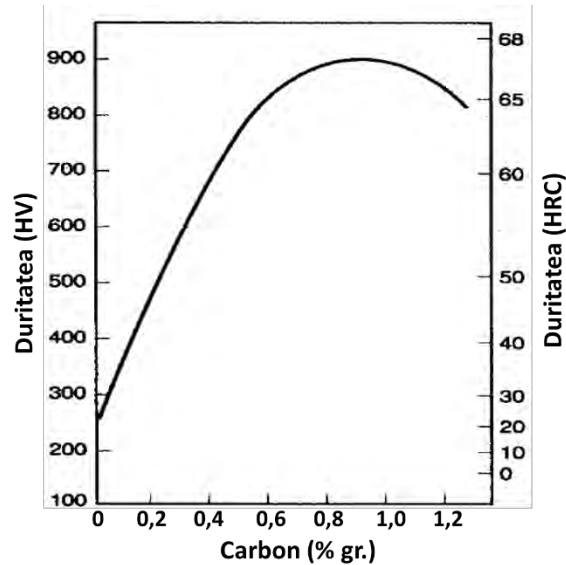


Figura 9.14. Variația durității martensitei versus conținut de carbon [1].

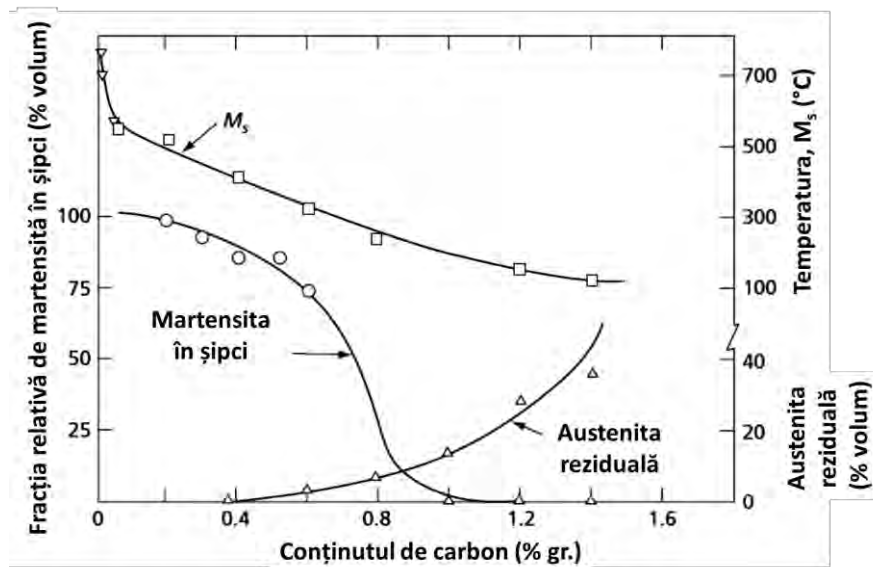


Figura 9.15. Influența cantității de carbon asupra fracției relative de martensită în șipci, temperaturii M_s și a volumului de austenită reziduală [7].

9.6. Influența elementelor de aliere

Adăugarea oricărui element de aliere care în austenită este în soluție va duce la scăderea temperaturii M_s . Excepție fac cobaltul și aluminiul care cresc temperatura M_s . Elementele dizolvate interstițial au un caracter mai puternic de reducere al temperaturii comparativ cu elementele care sunt dizolvate substituțional. Temperaturile M_s și M_f depind, de asemenea, de cantitatea de carbon. Creșterea conținutului de carbon duce la scăderea ambelor temperaturii așa cum se poate remarca în figura 9.16. Pentru oțelurile cu un conținut de carbon mai mare de aproximativ 0,75 % gr. C sau mai bine spus pentru oțelurile hipereutectoide pentru a avea o transformare în totalitate a austenitei în martensită o răcire la 0 grade Celsius nu este suficientă. Astfel, pentru aceste oțeluri aproape niciodată nu vom avea o transformare 100% a austenitei în martensită și va rămâne o cantitate de austenită reziduală. Cantitatea de austenită reziduală este cu atât mai mare cu cât cantitatea de carbon crește. Un alt exemplu de influență a unui element de aliere, influența adăugării de mangan, asupra temperaturii M_s este prezentat în figura 9.17. Creșterea cantității de mangan până la 10 % poate duce la o diminuare a temperaturii M_s de până la 300 °C în cazul oțelurilor cu 0,52 % gr. C. Pentru acest tip de oțeluri practic dacă răcim până la temperatura ambientală nu vom avea deloc o transformare a austenitei în martensită ci vom avea la temperatura camerei doar austenită.

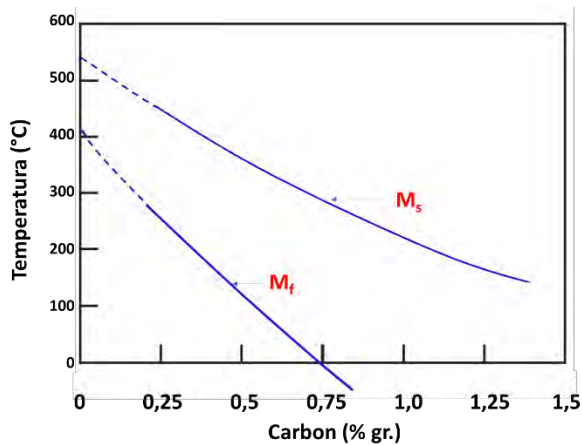


Figura 9.16. Influența conținutului de carbon asupra temperaturilor de început de formare și de sfârșit de formare a martensitei [19].

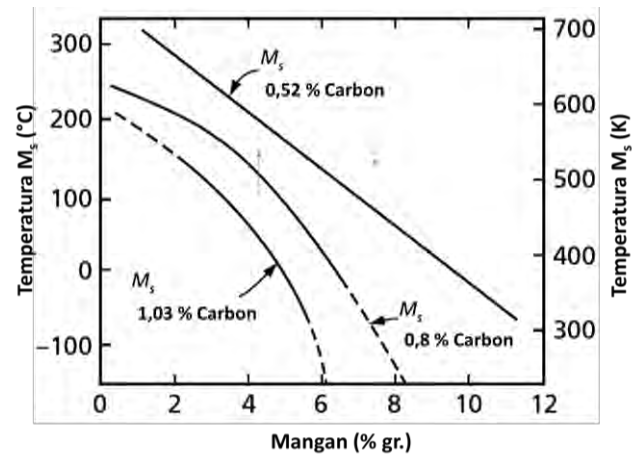


Figura 9.17. Influența conținutului de Mn asupra temperaturilor de început de formare și de sfârșit de formare a martensitei pentru oțeluri cu 0,52 și 0,8 % gr. C [7].

Adăugarea de carbon duce la modificarea semnificativă a curbelor TTT. Carbonul deplasează spre dreapta, spre timpi mai mari, diagrama TTT. Figura 9.18 prezintă schematic diagramele TTT pentru patru tipuri de oțeluri, cu 0,06, 0,21, 0,5 și 0,8 % gr. C. Se remarcă, pentru oțelurile cu 0,06 și 0,21 % gr. C, că oricât de rapid am răci nu putem transforma austenita 100% în martensită deoarece nu putem evita curba TTT. Astfel, după răcire, chiar dacă răcim foarte rapid o anumită

cantitate de perlită se va forma. Oțelurile cu 0,5 și 0,8 % gr. C se pot supune unei răcirii suficient de rapide care să evite formarea perlitei.

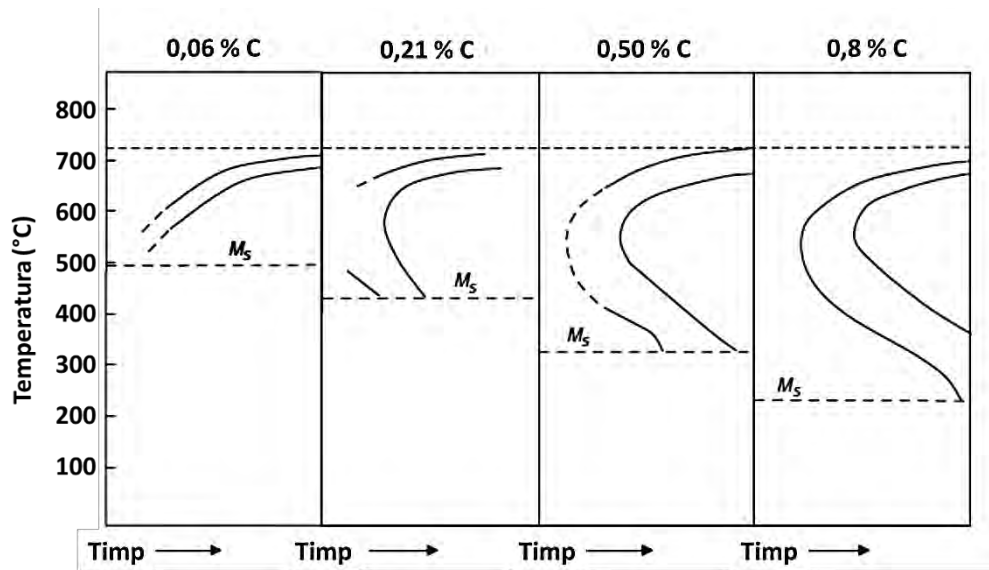


Figura 9.18. Efectul conținutului de carbon asupra diagramelor TTT [1].

9.7. Transformări martensitice în sisteme de aliaje neferoase. Transformări martensitice reversibile

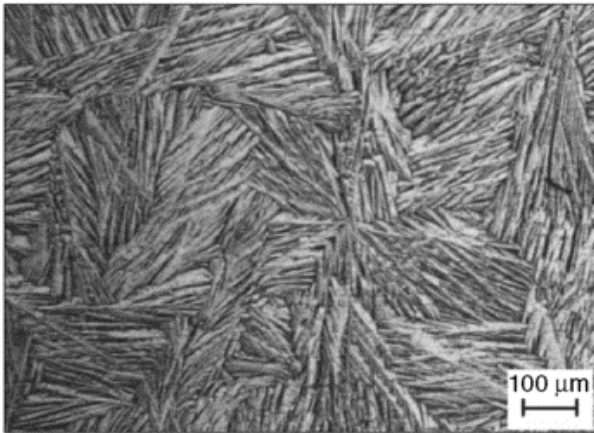


Figura 9.19. Efectul de relief observat pe o suprafață lustruită a unui aliaj Ni-50,3Ti-2W. Aliaj răcit rapid în apă de la 550 °C [16].

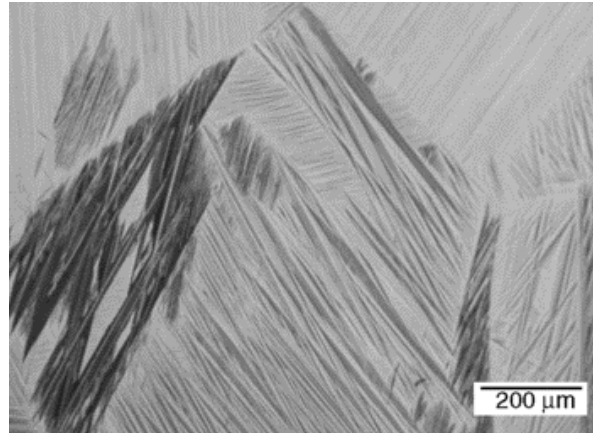


Figura 9.20. Suprafață în relief observată în urma transformării martensitice într-un aliaj Cu-26,7Zn-4Al (M_s aproximativ 20 °C). Aliaj răcit de la 900 °C în baie cu gheață și apoi adus la temperatura camerei și răcit din nou la temperatura azotului lichid [16].

Mecanismul de formare al martensitei în sistemele neferoase este similar cu cel descris pentru aliajele feroase. Și pentru aceste aliaje avem reliefarea suprafeței prin ridicarea unor „mobile” pe suprafața lustruită. Transformarea martensitică este reversibilă, în general, pentru aliajele neferoase. În aceste sisteme, la încălzire, martensita se transformă în faza din care provine, în faza inițială. Prin extensie de la faza de temperatură înaltă pentru oțeluri și pentru celelalte sisteme faza de temperatură înaltă se numește austenită. Transformarea martensitei în austenită are loc prin același mecanism de creștere rapidă identificat la transformarea austenită – martensită la oțeluri. Figurile 9.19 și 9.20 prezintă microstructuri obținute în urma transformărilor martensitice pentru două aliaje neferoase. Figura 9.19 prezintă efectul de relief observat pe o suprafață lustruită a unui aliaj Ni-50,3Ti-2W. Aliajul a fost răcit rapid în apă de la 550 °C. Suprafață în relief observată în urma transformării martensitice într-un aliaj Cu-26,7Zn-4Al (M_s aproximativ 20 °C) răcit de la 900 °C în baie cu gheață și apoi adus la temperatura camerei și răcit din nou la temperatura azotului lichid este arătată în figura 9.20.

S-a constatat că și la transformarea la încălzire (martensită-austenită), în cazul transformărilor martensitice reversibile, există un interval de temperatură în care are loc transformarea. Temperatura de debut a formării austenitei se notează cu A_s , iar cea de finalizare a transformării cu A_f , similar cu temperaturile pentru martensită.

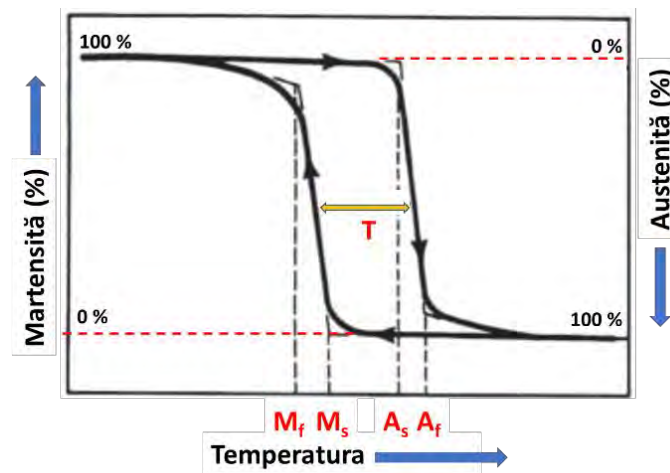


Figura 9.21. Curba tipică de transformare pentru martensita reversibilă versus temperatură.

Figura 9.21 arată o curbă tipică de transformare pentru martensita reversibilă versus temperatură. Se poate vedea histerezisul termic ca urmare a nesuprapunerii temperaturii de început de transformare a martensitei cu cea de început de transformare a austenitei ($M_s \neq A_s$). Martensita reversibilă stă la baza aliajelor cu memoria formei din care cel mai cunoscut este Nitinol - un aliaj Ni-Ti.

9.8. Structuri martensitice în sistemele ceramice

Transformare fără difuzie de tip martensitice au fost observate și în cazul sistemelor ceramice. Transformările fără difuzie în sistemele ceramice implică reorientarea legăturilor atomice fără ruperea acestora. Reorientarea legăturilor duce la schimbări macroscopice ale formei fazei care s-a transformat, la reliefarea suprafeței.

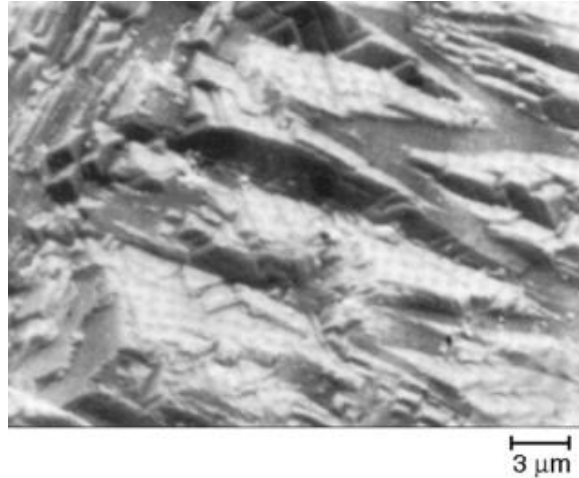


Figura 9.22. Imagine obținută cu microscopul electronic de baleiaj a suprafeței în relief obținute în urma transformării martensitice realizată pe un monocristal de ZrO_2 [16].

Exemple ale schimbării structurii în cazul sistemelor ceramice sunt titanatul de plumb ($PbTiO_3$) și oxidul de zirconiu (ZrO_2). Pentru aceste sisteme avem o trecere de la structura cubică la cea tetragonală prin răcire rapidă. Figura 9.22 arată o imagine obținută cu microscopul electronic de baleiaj a unei suprafețe în relief obținute în urma transformării martensitice realizată pe un monocristal de oxid de zirconiu.

10. TRANSFORMAREA BAINITICĂ

Bainita este constituentul structural bifazic care se obține prin descompunerea austenitei în ferită și cementită pentru temperaturi peste temperatura de transformare martensitică și inferioare transformării perlitice. Structurile bainitice se obțin prin răcirii cu menținere izotermă (răcire rapidă până la o anumită temperatură după care urmează menținere izotermă), în general. Există și cazuri, mai rare, în care putem să obținem structuri bainitice prin răcire continuă, dar în acest caz cantitatea de bainită este mică. Transformarea bainitică are loc atât în oțeluri cât și în multe alte aliaje. Structurile bainitice care se formează prin răcirea izotermă duc la reliefaarea suprafeței materialului precum în cazul transformării martensitice. Structurile bainitice se disting prin asociații de caracteristici mecanice de mare interes practic cum ar fi rezistența și ductilitatea. Bainita are unele din caracteristicile creșterii prin difuzie ale perlitei și unele din caracteristicile transformării atermice observate în martensită. Ea poate fi considerată ca fiind o trecere de la perlită la martensită.

10.1. Morfologia bainitelor

Din punct de vedere morfologic, spre deosebire de perlită, bainita este un amestec nelamelar între ferită și cementită. Bainita poate fi împărțită în două categorii în funcție de temperatura la care aceasta se formează:

- bainită superioară;
- bainită inferioară.

Temperatura de transformare depinde de tipul aliajului. În cazul oțelurilor, bainitele superioare se formează la temperaturi, în general, cuprinse între 350 și 550 °C, iar cele inferioare la temperaturi de 200-350 °C. Nu există o separare netă între temperaturile de transformare pentru cele două tipuri de bainită. În cazul oțelurilor conținutul de carbon influențează temperatura de tranziție între cele două tipuri de bainite. Influența conținutului de carbon asupra temperaturii de tranziție între cele două tipuri de bainite este reprezentată în figura 10.1. Figurile 10.2 și 10.3 prezintă microstructura unei bainite superioare obținută prin răcire izotermă la 450 °C și respectiv microstructura unei bainite inferioare obținută prin răcire izotermă la 250 °C pentru un oțel cu 1,2 % gr. C. Bainitele superioare au o morfologie care este mai puțin regulată ca urmare a faptului că în secțiune cristalele platforme pot avea forme diverse: dreptunghiulare, elipsoidale, masive etc. Microstructura lor este una aciculară mai puțin netă și, care, la mărimi mari apar sub formă de pană. Vizualizarea prin microscopie electronică relevă cristalele platforme de bainită ca fiind compuse

din cristale paralele de ferită în șipci care au o mare densitate de dislocații și în interiorul căroră există șiruri paralele de carburi. Figura 10.4 prezintă reprezentarea schematică a microstructurii bainitelor superioare și micrografia electronică pentru o bainită superioară care este într-o matrice martensitică.

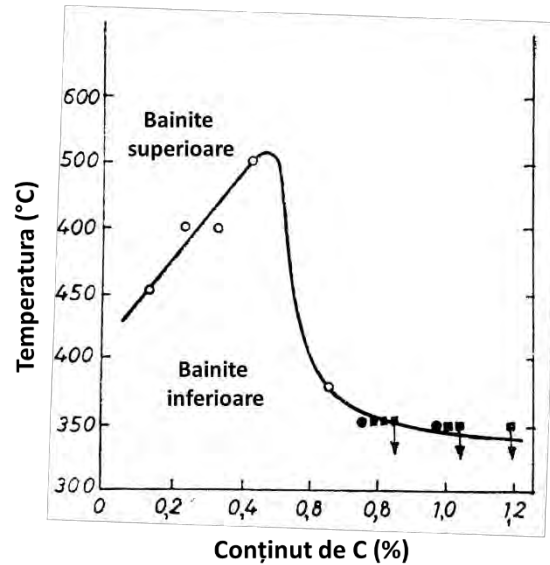


Figura 10.1. Influența cantității de carbon asupra temperaturii de tranziție între cele două tipuri de bainite în oțeluri [10].

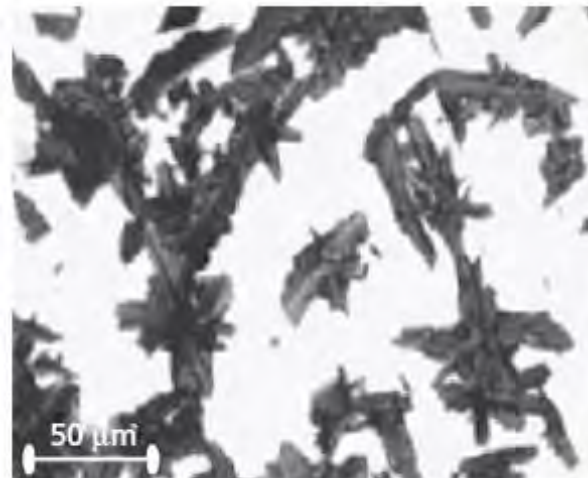


Figura 10.2. Bainită superioară într-un oțel cu 1,2 % gr. C obținută prin răcire izotermă la 450 °C [7].

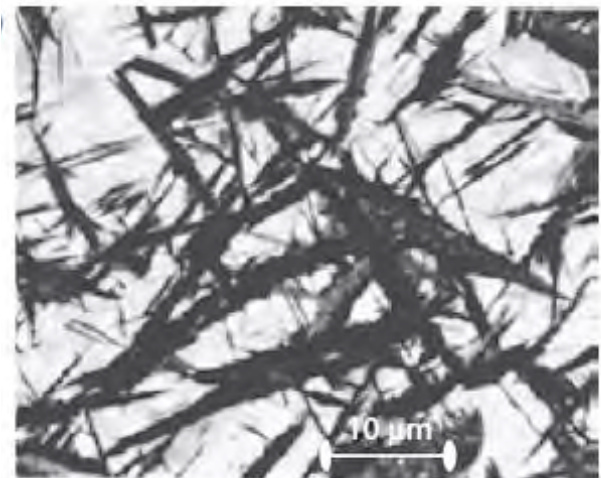


Figura 10.3. Bainită inferioară într-un oțel cu 1,2 % gr. C obținută prin răcire izotermă la 250 °C [7].

Microstructura bainitelor inferioare se aseamănă cu cea a martensitei, un aspect platiform, dar care are conturul mai puțin net. Cristalele platiforme de bainită inferioară la mărimi mari, vizualizare prin microscopie electronică, se prezintă ca o matrice de ferită în care sunt distribuite precipitate

de carburi care au un aspect de lame sau baghete. În figura 10.5 este reprezentată schematic microstructura bainitei inferioare și o micrografie obținută prin microscopie electronică de baleiaj pentru o bainită inferioară aflată într-o matrice martensitică.

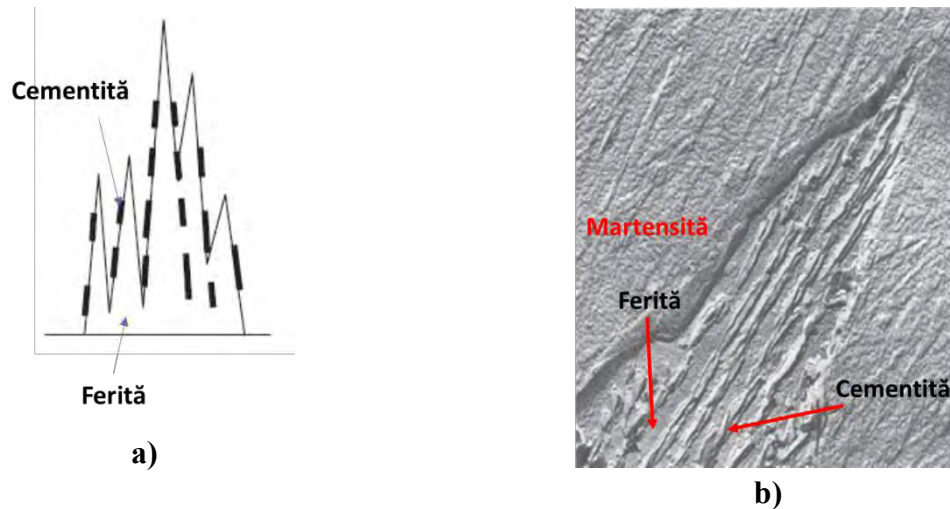


Figura 10.4. Bainita superioară: **a)** reprezentarea schematică a microstructurii și **b)** micrografia electronică pentru o bainită superioară aflată într-o matrice martensitică [1].

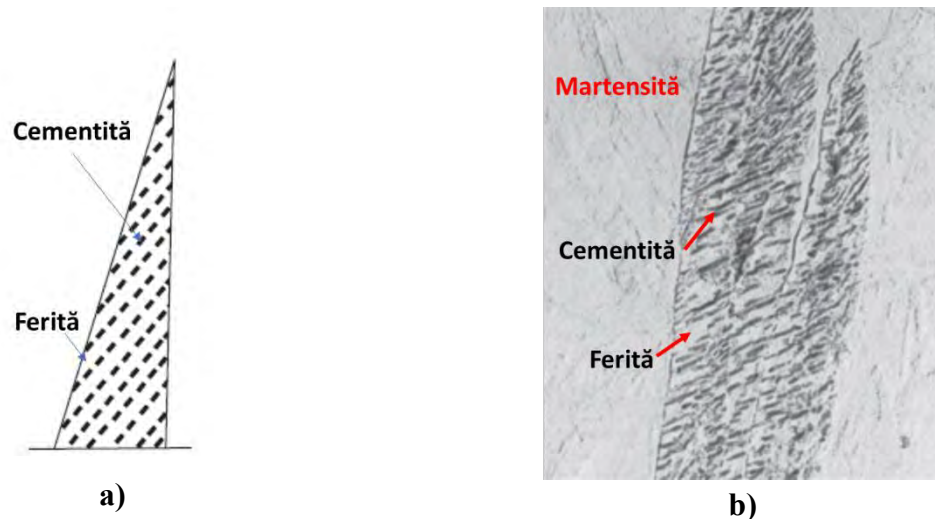


Figura 10.5. Bainita inferioară: **a)** reprezentarea schematică a microstructurii și **b)** micrografia electronică pentru o bainită inferioară aflată într-o matrice martensitică [1].

10.2. Mecanismul transformării bainitice

În intervalul de temperaturi unde se formează bainitele difuzia atomilor de fier (autodifuzia) este practic nulă. Specia de atomi care difuzează este carbonul și eventual alte elemente care se găsesc în oțel (dacă ele există). În funcție de tipul bainitei, superioară sau inferioară, se disting două mecanisme de formare. În cazul bainitei superioare, într-o primă fază

avem germinarea feritei și creșterea germinilor de ferită bainitică printr-un mecanism de tip martensitic. Ferita bainitică obținută prin mecanismul de forfecare martensitic este suprasaturată în carbon și prin difuzie va elimina carbonul din structura sa în vecinătăți, devenind astfel liberă de carbon. Carbonul astfel eliminat va difuza în austenită (ea este în vecinătatea plăcilor de ferită bainitică) sporind cantitatea de carbon într-o primă fază. Apoi această creștere a cantității de carbon în austenită va duce la precipitarea cementitei la marginea plăcilor de ferită. În cazul bainitei inferioare eliminare atomilor de carbon din plăcile de ferită în austenită se face cu o mai mare dificultate având în vedere că suntem la o temperatură mai scăzută, ceea ce duce la o viteză de difuzie net inferioară. Acest lucru duce la o eliminare incompletă a atomilor de carbon din plăcile de ferită bainitică, iar precipitarea cementitei are loc atât între plăcile de ferită, cât și în interiorul acestora. Carburile care se formează în bainitele inferioare sunt carburi care au o altfel de structură cristalină comparativ cu cementita, respectiv structură hexagonală. Carburile din bainitele inferioare sunt numite carburi epsilon sau carburile lui Hägg și sunt mai bogate în carbon comparativ cu cementita ($\text{Fe}_{2,4}\text{C}$ - 8,2% gr. C). Deosebirile de structură determină și importante deosebiri de proprietăți. Bainitele inferioare fiind mult mai dure comparativ cu cele superioare. În oțelul eutectoid bainitele superioare au durități de ordinul 45HRC, iar cele inferioare de ordinul 55HRC. Ilustrarea schematică a creșterii bainitelor și dezvoltarea morfologiilor bainită inferioară și bainită superioară este arătată în figura 10.6.

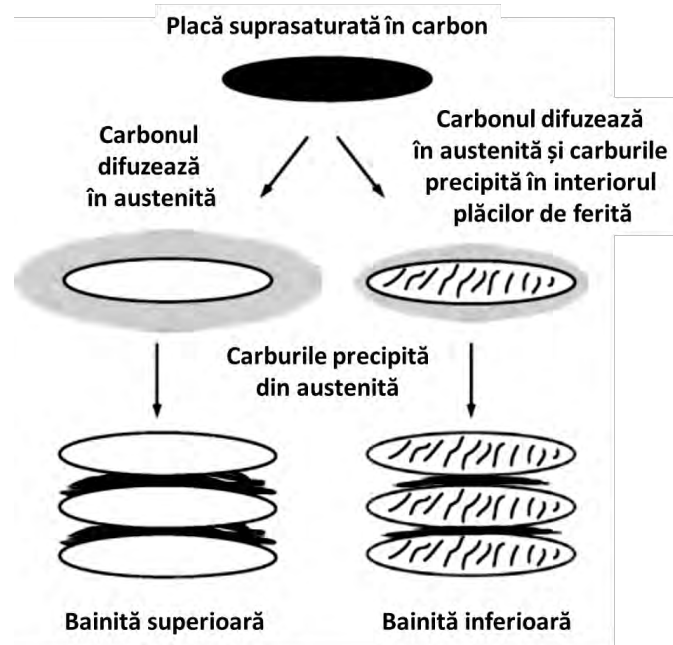


Figura 10.6. Ilustrarea schematică a creșterii bainitelor și dezvoltarea morfologiilor bainită inferioară și bainită superioară [16].

10.3. Cinetica transformării. Influența temperaturii și a elementelor de aliere asupra transformării

În oțelurile carbon transformările perlitice și bainitice pot interfera, iar în unele oțelurile aliate aceste domenii pot fi net separate. Figura 10.7 și figura 10.8 prezintă diagrama TTT cu suprapunerea intervalelor de temperatură pentru transformarea perlitică și bainitică, tipică pentru oțelurile carbon și, respectiv, diagrama TTT cu evidențierea separării clare a intervalelor de temperatură dintre transformarea perlitică și bainitică, tipică pentru oțelurile aliate. În cazul oțelurilor carbon intervalul de temperatură în care avem o suprapunere a transformării perlitice cu transformarea bainitică este destul de larg. Transformarea bainitică are o temperatură clar stabilită sub care are loc, iar transformarea perlitică o temperatură clar stabilită sub care nu mai are loc. Cantitatea de bainită care se transformă crește pe măsură ce scade temperatura de transformare. În cazul oțelurilor aliate se poate observa că avem o regiune unde reacția este incompletă oricât am prelungi timpul de menținere izoterm. Acest lucru se datorează încetării transformării înaintea ca austenita să ajungă la compoziția de echilibru.

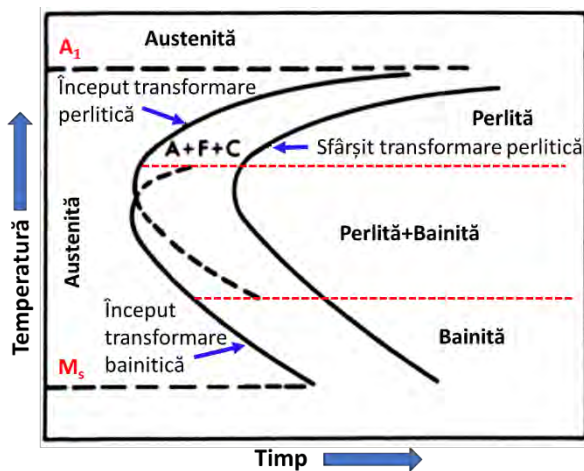


Figura 10.7. Diagrama TTT cu suprapunerea intervalelor de temperatură pentru transformarea perlitică și bainitică, tipică pentru oțelurile carbon [16].

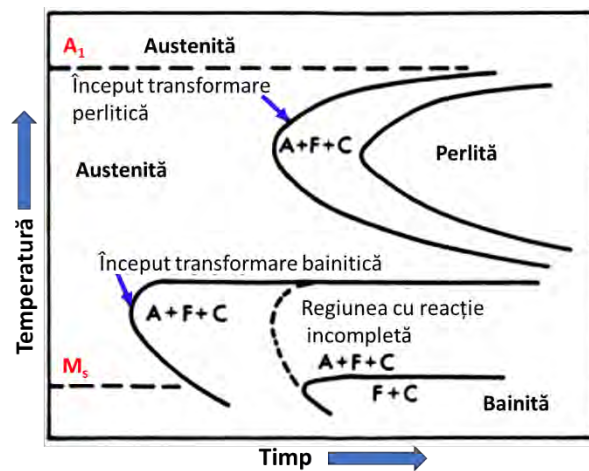


Figura 10.8. Diagrama TTT cu evidențierea separării clare a intervalelor de temperatură pentru transformarea perlitică și bainitică, tipică pentru oțelurile aliate [16].

Așa cum am arătat, caracteristic transformării bainitice izoterme este reacția incompletă, adică nu avem o transformarea 100% a austenitei în bainită. În figura 10.9 este prezentată modificarea procentului de austenită transformată în bainită odată cu creșterea timpului de menținere la temperatura de transformare. Se observă că nu avem o transformare care să atingă 100 de procente.

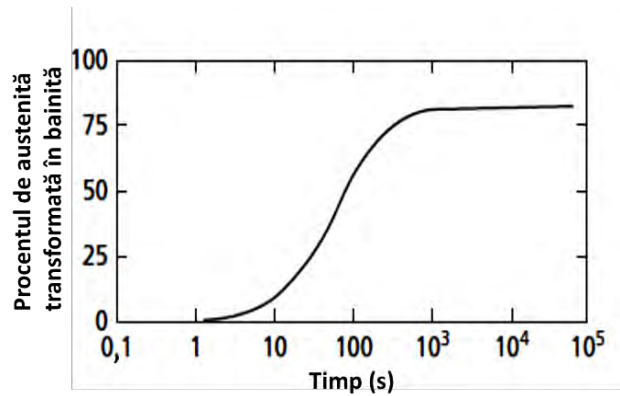


Figura 10.9. Curba cinetică de transformare a austenitei în bainită. Procentul de austenită care se transformă în bainită în funcție de timpul de menținere la temperatura de transformare [7].

Reacția bainitică nu are loc în oțelurile aliate până când temperatura nu scade sub o anumită valoare notată B_s . Orice tratament termic izoterm la temperaturi superioare acestei temperaturi nu va duce la începerea transformării bainitice. La temperaturi de transformare sub valoarea B_s vom avea transformare bainitică, iar cantitatea de bainită care se formează crește odată cu scăderea temperaturii. Austenita se transformă în bainită până la o valoare minimă a temperaturii notată B_f . La această valoare a temperaturii este posibil să avem o transformare totală a austenitei în bainită. Efectul temperaturii asupra cantității de bainită care se formează la transformarea izotermă este ilustrat în figura 10.10.

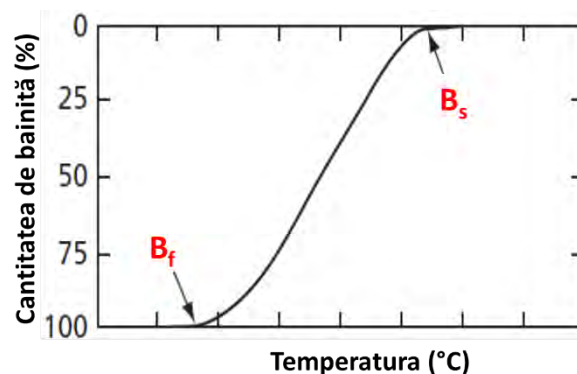


Figura 10.10. Efectul temperaturii asupra cantității de bainită care se formează la transformarea izotermă [7].

10.4. Bainita în aliaje neferoase

În câteva sisteme neferoase întâlnim transformări de tipul transformării bainitice întâlnite în oțeluri. Un exemplu unde întâlnim transformarea bainitică sunt aliajele cu baza cupru (Cu-Al, Cu-Sn, Cu-Zn etc). Figura 10.11 arată plăci de bainită cu precipitate între plăci în aliajul Cu-27,0Sn transformat izoterm la 500 °C timp de 1 minut după punerea în soluție. Un alt exemplu sunt

sistemele cu baza titan (Ti-U, Ti-Ni etc.). Figura 10.12 arată plăci ale fazei reziduale beta într-o matrice alfa cu precipitate Ti_2Ni la marginea plăcilor pentru un aliaj Ti-4Ni pus în soluție la 1000 °C și răcit izoterm la 750 °C timp de o oră.

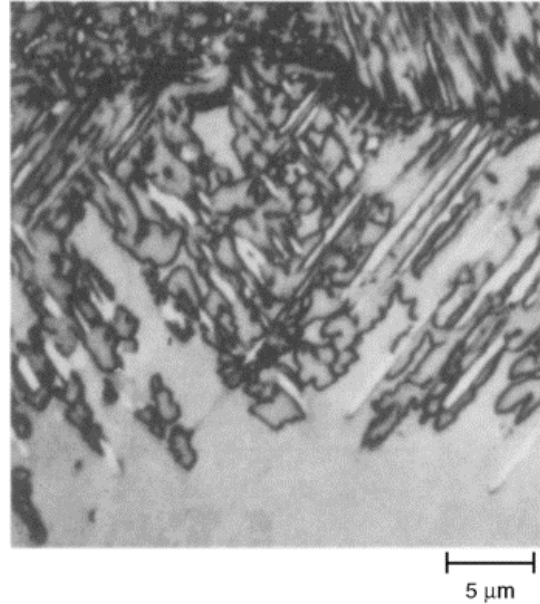


Figura 10.11. Plăci de bainită cu precipitate între plăci în aliajul Cu-27,0Sn transformat izoterm la 500 °C timp de 1 minut după punere în soluție [16].

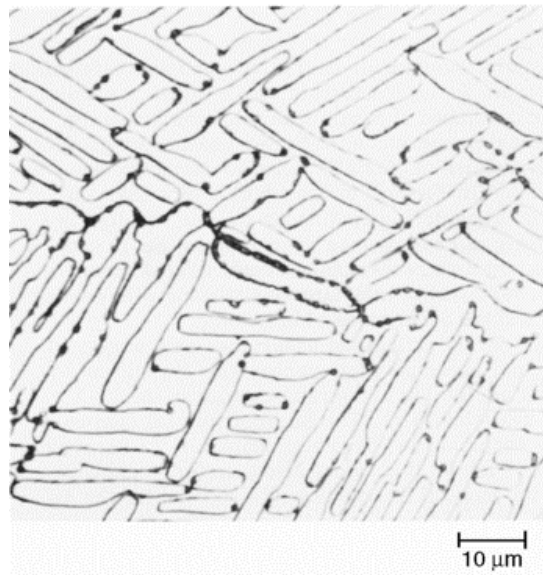


Figura 10.12. Plăci ale fazei reziduale beta într-o matrice alfa cu precipitate Ti_2Ni la marginea plăcilor - aliaj Ti-4Ni pus în soluție la 1000 °C și răcit izoterm la 750 °C timp de o oră [16].

11. TRANSFORMAREA MASIVĂ

Transformarea masivă implică o tranziție în structura cristalului și menținerea compoziției chimice identice între faza care se transformă și faza rezultată în urma transformării. Cu alte cuvinte compoziția chimică a fazei inițiale și a fazei finale este identică. Acest tip de transformare în fază solidă poate avea loc atât la răcirea cât și la încălzirea unui material. Pentru ca transformarea masivă să aibă loc este nevoie de rate de răcire și respectiv de încălzire mari. Ratele de răcire/încălzire trebuie să fie suficient de mari astfel încât să fie afectată mobilitatea atomilor, capacitatea lor de a difuza pe distanțe lungi, distanțe tipice transformărilor cu difuzie. În figura 11.1 este arătată o diagrama de răcire continuă ipotetică cu evidențierea modului de răcire necesar pentru obținerea transformării masive. După cum se poate observa răcirea trebuie să aibă o rata mai mare comparativ cu răcirea continuă unde obținem cristale echiaxe sau de tip Widmanstätten și mai mică comparativ cu răcirea prin care obținem o transformare martensitică. Curbele de transformare se deplasează în jos, spre temperaturi mai mici (transformarea debutează la o variație de temperatură mai mare comparativ cu răcirea continuă la echilibru), și spre stânga (timpul necesar transformării este mai mic comparativ cu răcirea continuă la echilibru).

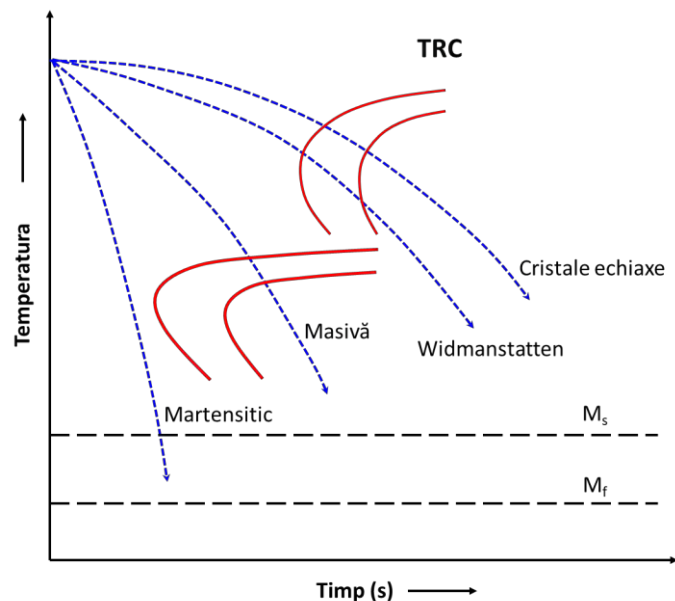


Figura 11.1. Diagrama de răcire continuă ipotetică cu evidențierea modului de răcire necesar pentru obținerea transformării masive [9].

Mobilitatea limitată a atomilor duce la păstrarea compozitei chimice a fazei noi care se formează similară cu cea a fazei inițiale. Transformarea masivă se produce prin transferul aleatoriu de atomi de la faza inițială la faza nouă la interfața dintre cele două (faza inițială - faza finală). Ca urmare a diferenței volumetrice dintre cele două faze ce duce la deformări mecanice o reliefare a suprafeței este de regulă remarcată. Transformarea masivă face parte din transformările activate termic și prezintă germinare și creștere. Această transformare poate să aibă loc atât în elemente pure, cât și într-o mare varietate de aliaje. În tabelul 11.1 sunt prezentate câteva sisteme de aliaje în care are loc transformarea masivă. În figură sunt specificate tipul solventului și al dizolvatului, cantitatea de element dizolvat, temperatura la care are loc transformarea și tranziția cristalină care are loc. Se remarcă că există trei situații posibile în care avem transformare masivă din punct de vedere al tipului de structură cristalină:

- structura cubică cu volum centrat se transformă în structură cubică cu fețe centrate, CVC→CFC;
- structura cubică cu volum centrat se transformă în structură hexagonal compactă, CVC→HC;
- structura cubică cu fețe centrate se transformă în structură cubică cu volum centrat, CFC→CVC.

Tabelul 11.1. Exemple de transformări masive tipice [16].

Sistemul de aliaje	Tipul solventului	Tipul elementului dizolvat	Cantitatea de element dizolvat	Temperatura la care are loc transformarea masivă pe durata răcirii rapide (°C)	Tranziția cristalină care are loc
Ag-Al	Ag	Al	23-28	600	CVC→HC
Ag-Cd	Cd	Cd	41-42	300-450	CVC→CFC
			50	300	CVC→HC
Ag-Zn	Ag	Zn	37-40	250-350	CVC→CFC
Cu-Al	Cu	Al	19	550	CVC→CFC
Cu-Zn	Cu	Zn	37-38	400-500	CVC→CFC
Cu-Ga	Cu	Ga	21-27	580	CVC↔HC
			20	600	CVC→CFC
Fe	-	-	-	700	CFC→CVC
Fe-Co	Fe	Co	0-25	650-800	CFC→CVC
Fe-Cr	Fe	Cr	0-10	600-800	CFC→CVC
Fe-Ni	Fe	Ni	0-6	500-700	CFC→CVC
Pu-Zr	Pu	Zr	5-45	450	CVC→CFC

Cinetica transformării masive este controlată de interfața dintre faza inițială și faza finală, care este considerată în general incoerentă. Creșterea fazelor masive are loc cu deplasarea interfețelor incoerente cu energie înaltă de-a lungul microstructurii. Viteza de deplasare depășește 1 cm/s.

Morfologia pe care o regăsim în cazul precipitatelor masive este, de regulă, caracterizată prin grăunții masivi care prezintă formă neregulată a limitelor de grăunți. Nu există o relație de orientare între grăunții rezultați în urma transformării masive și grăunții fazei inițiale din care aceștia provin. Grăunții masivi sunt grăunți care sunt neuniformi. Figura 11.2 prezintă cristale alfa masive într-un aliaj de Fe cu 0,002 % gr. C răcit rapid de la 1000 °C.

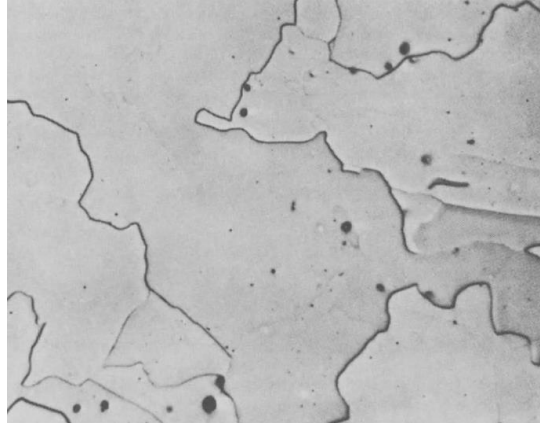


Figura 11.2. Cristale alfa masive într-un aliaj de Fe cu 0,002 % gr. C răcit rapid de la 1000 °C. Se remarcă limitele de grăunți neregulate dintre cristalele alfa [9].

În figura 11.3 este prezentat modul de transformare al fierului în funcție de rata de răcire. Rate de răcire cuprinse între 5,000 și 30,000 °C/s fac ca transformarea fierului gama în fier alfa să aibă loc prin mecanismul transformării masive, rate de răcire mai mari, de la 35,000 la 60,000 °C/s duc la transformarea pe cale martensitică.

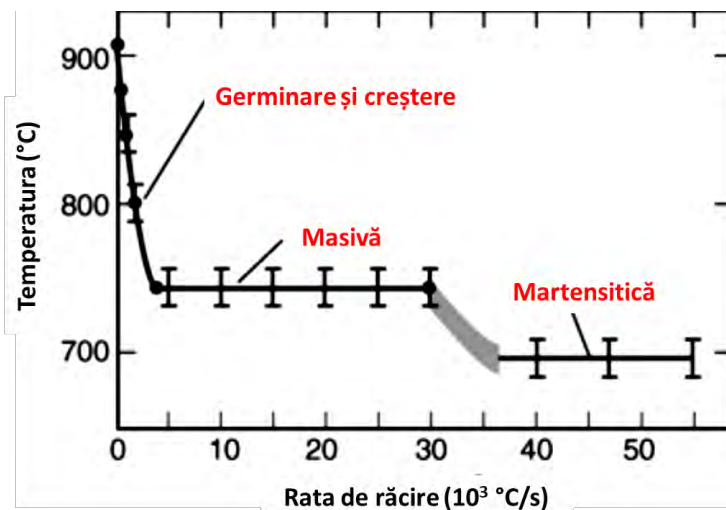


Figura 11.3. Modul de transformare al fierului în funcție de rata de răcire [16].

Similar cu transformarea masivă pentru elemente pure are loc și transformarea pentru aliaje. În sistemul Cu-Zn avem transformare masivă pentru o cantitate de 37-38 % at. de Zn dizolvate în Cu.

În figura 11.4 este reprezentată o parte a diagramei de echilibru Cu-Zn cu evidențierea zonei unde avem echilibru între fazele alfa și beta. Faza alfa este soluție solidă Cu-Zn cu structura CFC, iar faza beta este soluție solidă Cu-Zn cu structura CVC. Pentru compoziția cu 37-38 % at. Zn faza beta este mai stabilă pentru temperaturi ce sunt superioare temperaturii de 900 °C, iar faza alfa este mai stabilă pentru temperaturi de regulă mai mici decât 500 °C. Între cele două temperaturi avem amestec de cristale alfa și beta. Similar cu transformarea fierului gama în fier alfa la răcire și în acest caz putem să avem mai multe tipuri de transformări în funcție de viteza de răcire.

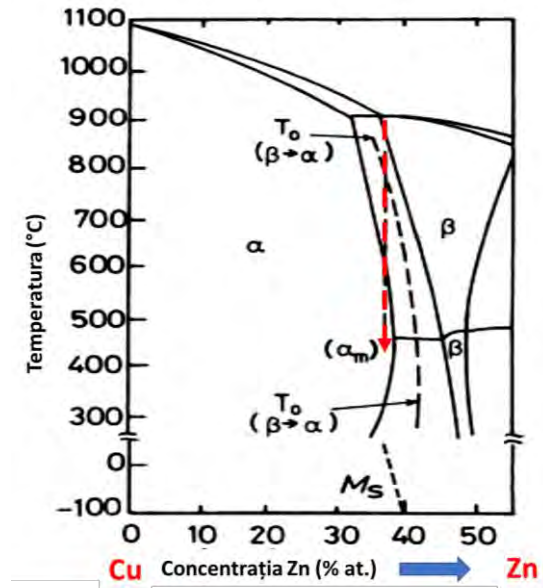


Figura 11.4. Parte a diagramei de echilibru Cu-Zn cu evidențierea zonei unde avem echilibru între fazele alfa și beta [9].

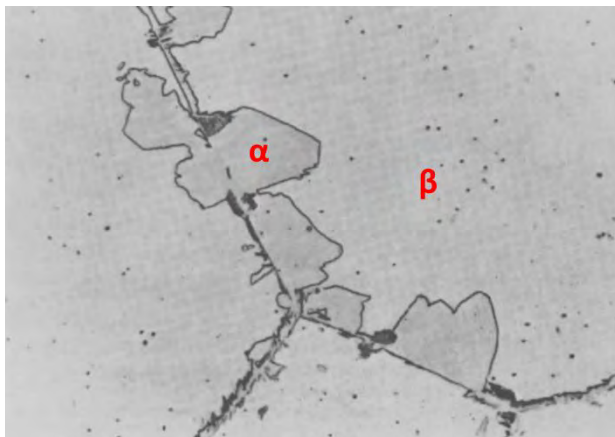


Figura 11.5. Grăunți masivi de fază alfa la limita de grăunți a fazei beta pentru o un aliaj cupru-zinc (alamă) cu 38,7% at. Zn [9].

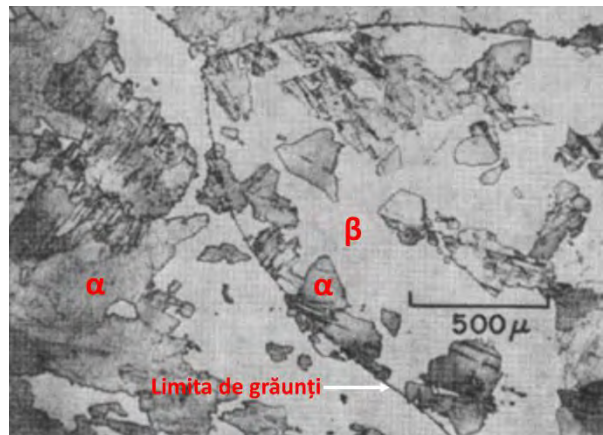


Figura 11.6. Microstructura unui aliaj Cu-Zn cu 37,8% at. Zn transformat parțial. Faza alfa este atât în interiorul grăunților cât și la limita grăunților fazei beta [16].

O răcire lentă duce la formarea cristalelor echiaxe de fază beta. Alte moduri de răcire duc la formarea de precipitate, structuri Widmanstätten sau martensitice. Printr-o răcire suficient de rapidă putem obține transformare masivă și nu vom mai obține precipitarea fazei alfa, deoarece timpul nu este suficient de îndelungat și faza beta va rămâne în material pentru temperaturi mai mici de 500 °C, unde se va transforma în faza alfa de aceeași compoziție chimică. Această transformare este o transformare masivă și face ca din punct de vedere cristalografic să avem o transformare din structura CVC în structura CFC. Faza alfa germinează la limitele fazei beta și crește foarte rapid în faza beta de către care este înconjurată sau poate să germineze atât la limitele fazei beta cât și în interiorul acesteia. Figurile 11.5 și 11.6 prezintă microstructura unor alame rezultate în urma transformării masive a fazei beta în fază alfa. Transformarea poate să aibă loc și parțial, sau alte transformări prin alte mecanisme să mai aibă loc (se poate să nu avem sută la sută faza transformată).

12. TRANSFORMAREA ORDINE-DEZORDINE

12.1. Considerații generale

Transformarea ordine-dezordine implică trecerea unei structuri ordonate în structură dezordonată și invers. O primă împărțire a ordinii poate fi făcută în:

- ordine fizică – spin nuclear, spin electronic etc;
- geometrică – atomi, ioni, clusteri de atomi etc.

Ordinea poate fi pozițională sau de orientare, adică este importantă atât poziția ocupată, care poate fi diferită, dar putem avea pe aceeași poziție mai multe orientări. Figura 12.1 prezintă reprezentarea schematică pentru ordine pozițională. Ordinea pozițională ne arată dacă avem o ordonare perfectă sau avem o ordine probabilistică, adică cele două tipuri de atomi pot ocupa o poziție în rețea cu aceeași probabilitate (50%). Ordinea de orientare sau orientațională ne arată că putem să avem o orientare perfectă sau mici abateri de la această ordine, iar în acest caz ordonarea este medie.

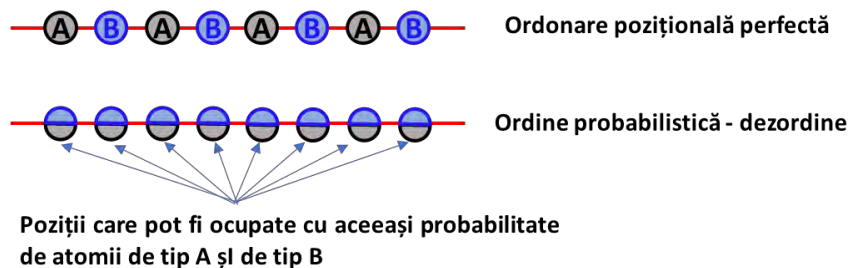


Figura 12.1. Ordinare pozițională perfectă și ordine probabilistică – dezordine.

Ordinea de orientare este exemplificată în figura 12.2 unde este arătat schematic cristalul de NH_4Cl în care avem în colțurile structurii cubice atomii de Cl (ionii de Cl^-), iar în centru gruparea NH_4^+ . După cum se poate remarca în figură gruparea NH_4^+ poate avea două orientări în cristal.

Transformarea ordine-dezordine poate fi de natură magnetică sau electrică. Spre exemplu tranziția magnetică ordine-dezordine este dată de trecerea din stare ordonată, fie feromagnetică, antiferomagnetică sau ferimagnetică, în starea dezordonată, paramagnetică. Figura 12.3 arată aranjarea momentelor magnetice în stare ordonată și dezordonată. Similar avem transformarea ordine dezordine și în cazul transformărilor electrice. Starea dezordonată este dată de starea paraelectrică și prin transformare dezordine-ordine se poate ajunge la una din stările ordonate (în funcție de tipul materialului) feroelectrică, antiferoelectrică sau ferielectrică.

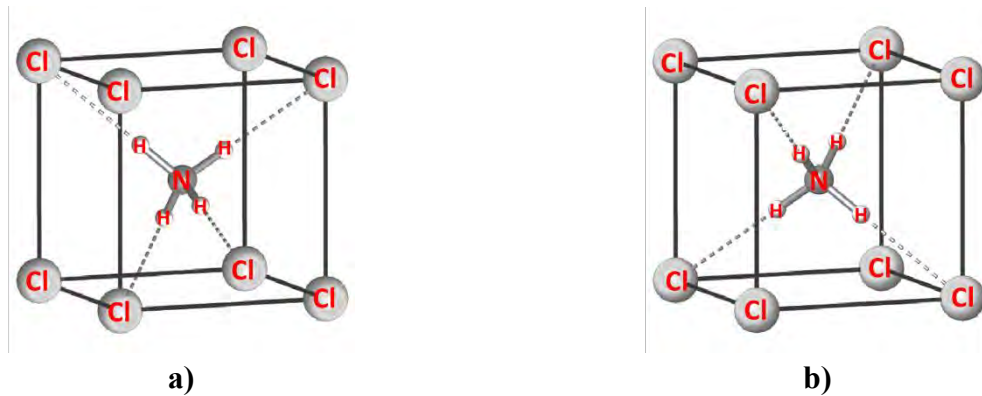


Figura 12.2. Orientarea tetraedrelor NH_4^+ în NH_4Cl în două moduri: a) și b) [4].

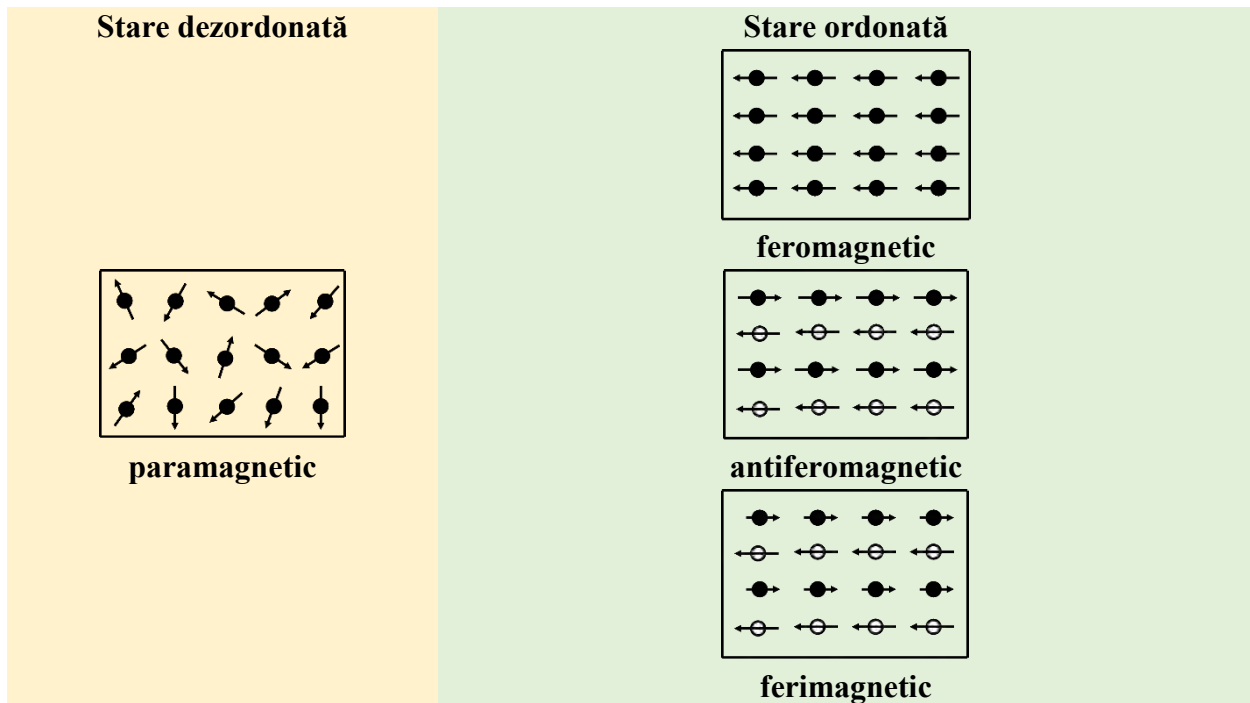


Figura 12.3. Reprezentarea grafică a stării ordonate și dezordonate în cazul momentelor magnetice. Prin săgeți sunt reprezentate momentele magnetice.

12.2. Transformarea ordine-dezordine din punct de vedere structural

Transformarea ordine-dezordine are loc de regulă la încălzirea unei soluții solide, iar transformare dezordine-ordine la răcire. Așadar, starea dezordonată este tipică temperaturilor înalte, iar starea ordonată temperaturilor joase. Temperatura de transformare este numită temperatură critică, T_c . Ordonarea structurilor soluțiilor solide la răcire implică o rearanjare a atomilor din aranjamentul aleatoriu caracteristic soluțiilor solide dezordonate în poziții clar

definite caracteristice soluțiilor solide ordonate. Aranjarea atomilor într-o anumită matrice ordonată duce la formarea unor așa numite suprastructuri sau suprastructuri.

12.2.1. Tipuri de structuri ordonate. Suprastructuri

Există 4 tipuri comune de suprastructuri: L_{10} , L_{12} , B2 și D_{03} . Fiecare dintre aceste structuri are o fază la care se raportează, o soluție solidă ordonată care prezintă acel tip de structură numită fază prototip. În tabelul 12.1 sunt date cele 4 tipuri de suprastructuri, faza prototip, structura cristalină de bază și exemple de aliaje ordonate care prezintă acel tip de ordonare.

Tabelul 12.1. Tipuri de suprastructuri, faza prototip, structura cristalină de bază și exemple de aliaje ordonate care prezintă acel tip de ordonare [16].

Tipul suprastructurii	Faza prototip	Structura cristalină de bază	Soluții solide care prezintă suprastructuri
L_{10}	CuAu I	Cubică cu fețe centrate - CFC	AgTi, AlTi, CoPt, CrPd, CuAu, Cu ₃ Pd, FePd, FePt, HgPd, HgPt, HgTi, HgZr, InMg, MgTl, MnNi, Mn ₂ Pd ₃ , MnPt, NiPt, PbZn, PtZn
L_{12}	Cu ₃ Au	Cubică cu fețe centrate - CFC	AgPt ₃ , Ag ₃ Pt, AlCo ₃ , AlNi ₃ , AlZr ₃ , AuCu ₃ I, Au ₃ Pt, CaPb ₃ , CaSn ₃ , CdPt ₃ , CePb ₃ , CeSn ₃ , CoPt ₃ , Cr ₂ Pt, CuPd, Cu ₃ Au, Cu ₃ Pt, FeNi ₃ , FePt ₃ , Fe ₃ Pt, GeNi ₃ , HgTi ₃ , InMg ₃ , LaPb ₃ , LaSn ₃ , MnNi ₃ , MnPt ₃ , Mn ₃ Pt, NaPb ₃ , Ni ₃ Pt, PbPd ₃ , PbPt ₃ , Pt ₃ Sn, Pt ₃ Ti, Pt ₃ Zn, TiZn ₃
B2	FeAl	Cubică cu volum centrat - CVC	AgCd, AgCe, AgLa, AgLi, AgMg, AlCo, AlCu ₂ Zn, AuCd, AuMg, AuMn, AuZn, BeCo, BeCu, BeNi, CdCe, CeHg, CeMg, CeZn, CoFe, CoTi, CsCl, CuPd, CuZn, CuZn ₃ , FeAl, FeTi, HgLi ₂ Tl, HgMn, InNi, LaMg, LiPb, LiTl, MgPr, MgSr, MgTl, MnPt, NiAl, NiTi, RuTa, TiZn
D_{03}	Fe ₃ Al	Cubică simplă - CS	BiLi ₃ , CeMg ₃ , Cu ₃ Sb, Fe ₃ Al, Fe ₃ Si, Mg ₃ Pr

12.2.1.1. Suprastructuri de tipul L_{10} – structuri CuAu I

Suprastructuri de tipul L_{10} se formează când avem soluții solide care prezintă structură cubică cu fețe centrate în stare dezordonată la temperaturi înalte și care la răcire se ordonează astfel încât atomii de tip A sunt plasați pe 4 din cele 6 fețe ale celulei elementare și atomii de tip B ocupă pozițiile din colțuri și de pe două fețe. Aliajul tipic pentru transformarea ordine-dezordine care prezintă acest tip de structură în stare ordonată este soluția solidă CuAu. Figura 12.4 prezintă

aranjamentul atomic în stare ordonată și în stare dezordonată al acestei soluții solide. Atomii de Cu și cei de Au pot ocupa cu aceeași probabilitate oricare din pozițiile de pe fețele cubului și totodată cele din colțurile acestuia în temperatură, când soluția este dezordonată. La temperatura camerei soluția este ordonată și atomii de Au ocupă pozițiile din colțurile rețelei și pozițiile de pe fețele situate deasupra și la baza structurii cubice. În esență acest tip de structură poate fi privit ca o suprapune de straturi atomice alternante de Cu și, respectiv, Au. Această structură ordonată este cunoscută ca structura CuAu I. La răcire, la trecerea din structură cubică cu fețe centrate la structura cubică ordonată există o trecere printr-o structură intermediară CuAu II, care are o simetrie ortorombică. Structura CuAu I are la bază structura cubică cu fețe centrate, dar ea este în realitate o structură tetragonală, deoarece plasarea atomilor de Cu pe cele 4 fețe distorsionează rețeaua cristalină. Transformarea soluției solide dezordonate cu simetrie CFC în structura cu simetrie ortorombică CuAu II are loc la 410 °C, iar transformarea structurii ortorombice în structură tetragonală are loc la 385 °C. Trecerea de la structura CuAu II la CuAu I are loc cu germinare și creștere a domeniilor de antifază.

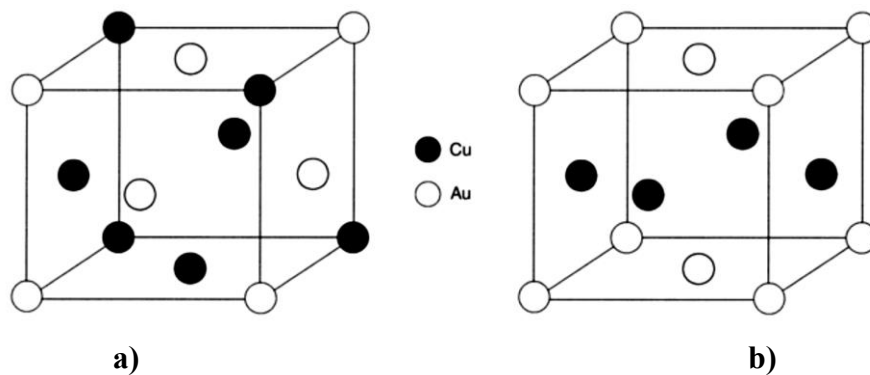


Figura 12.4. Celula elementară a unei soluții solide CuAu: a) soluție solidă dezordonată și b) soluție solidă ordonată [16].

12.2.1.2. Suprastructuri de tipul $L1_2$ – structuri Cu_3Au

Suprastructurile de tipul $L1_2$ au la bază structuri cristaline CFC. Faza prototip pentru acest tip de suprastructură este soluția solidă pe bază de compus intermetalic Cu_3Au . Transformarea ordine-dezordine în cazul Cu_3Au are loc la 390 °C. Figura 12.5 prezintă celula elementară a soluției solide pe bază de compus Cu_3Au în stare dezordonată și reprezentarea celor 4 domenii care există în stare ordonată. Există două moduri de ordonare:

- atomii de Cu ocupă pozițiile din colțurile rețelei și de pe 4 din cele 6 fețe și atomii de Au se rearanjează și ei și vor ocupa 2 fețe opuse – rezultă trei moduri posibile de aranjamente atomice pentru acest mod de ordonare;
- atomii de Cu ocupă pozițiile de pe fețe și atomii de Au pozițiile din colțurile rețelei cristaline.

Limitele de antifază apar la intersecția oricăror domenii de antifază din cele menționate.

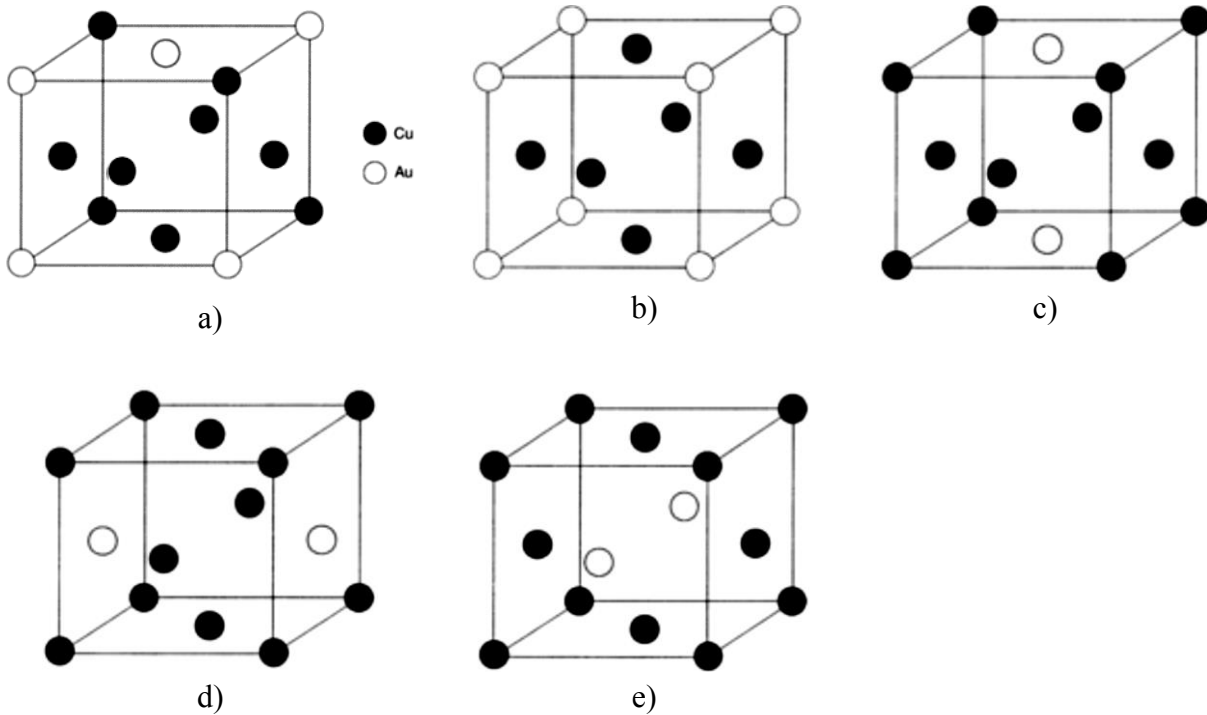


Figura 12.5. Celula elementară a soluției solide pe bază de compus chimic Cu_3Au în stare dezordonată **a)** și reprezentarea celor 4 domenii care există în stare ordonată **b-e)** [16].

12.2.1.3. Suprastructuri de tipul B2 – structuri FeAl

Aliajele care prezintă suprastructuri de acest tip au la bază structura cubică cu volum centrat. Aliajul prototip pentru acest tip de structură este soluția solidă FeAl. În soluția solidă dezordonată FeAl atomii de Fe și respectiv Al pot ocupa atât pozițiile din colțurile rețelei, cât și poziția din centrul celulei cu aceeași probabilitate (50%). Ordonarea face ca atomii de fier să ocupe pozițiile din colțurile rețelei, iar atomii de Al pozițiile din centrul celulei. În figura 12.6 este ilustrat modul de aranjare al atomilor în structura ordonată B2.

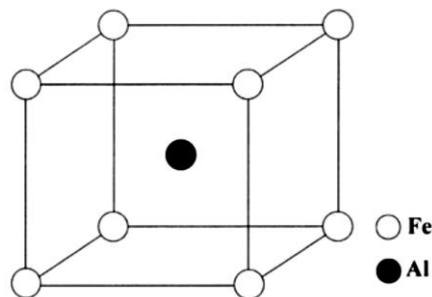


Figura 12.6. Celula elementară pentru soluția solidă ordonată FeAl [16].

12.2.1.4. Suprastructuri de tipul $D0_3$ – structuri Fe_3Al

Suprastraturile de tipul $D0_3$ au la bază rețeaua cristalină cubică simplă și aliajul tipic pentru aceste soluții solide ordonate este Fe_3Al . Suprastructurile de tip $D0_3$ pot fi considerate și structuri dezvoltate din structuri cubice cu bază centrată și interpenetrarea a două structuri cubice simple. Dacă considerăm că suprastructura $D0_3$ este suprapunerea a două celule cubice simple, atunci în structura ordonată atomii de Al sunt poziționați în jumătate din colțurile uneia dintre celulele cubice, iar atomii de Fe ocupă restul pozițiilor. Figura 12.7 prezintă celula elementară a soluției solide ordonate Fe_3Al .

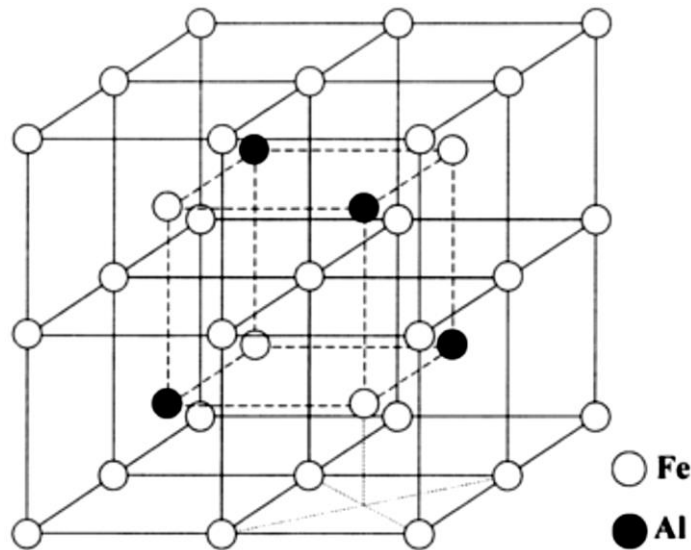


Figura 12.7. Celula elementară a soluției solide ordonate Fe_3Al [16].

12.2.2. Diagrama Cu-Au

Diagrama Au-Cu este reprezentativă pentru transformarea ordine-dezordine. Diagrama Au-Cu este prezentată în figura 12.8. Există trei soluții solide ordonate la temperatura camerei pentru acest sistem de aliaje:

- Cu_3Au - suprastructură de tip $L1_2$ – structură cubică cu fețe centrate;
- $CuAu$ – suprastructură de tip $L1_0$ – structură tetragonală cu fețe centrate;
- Au_3Cu – suprastructură de tip $L1_2$ – structură cubică cu fețe centrate.

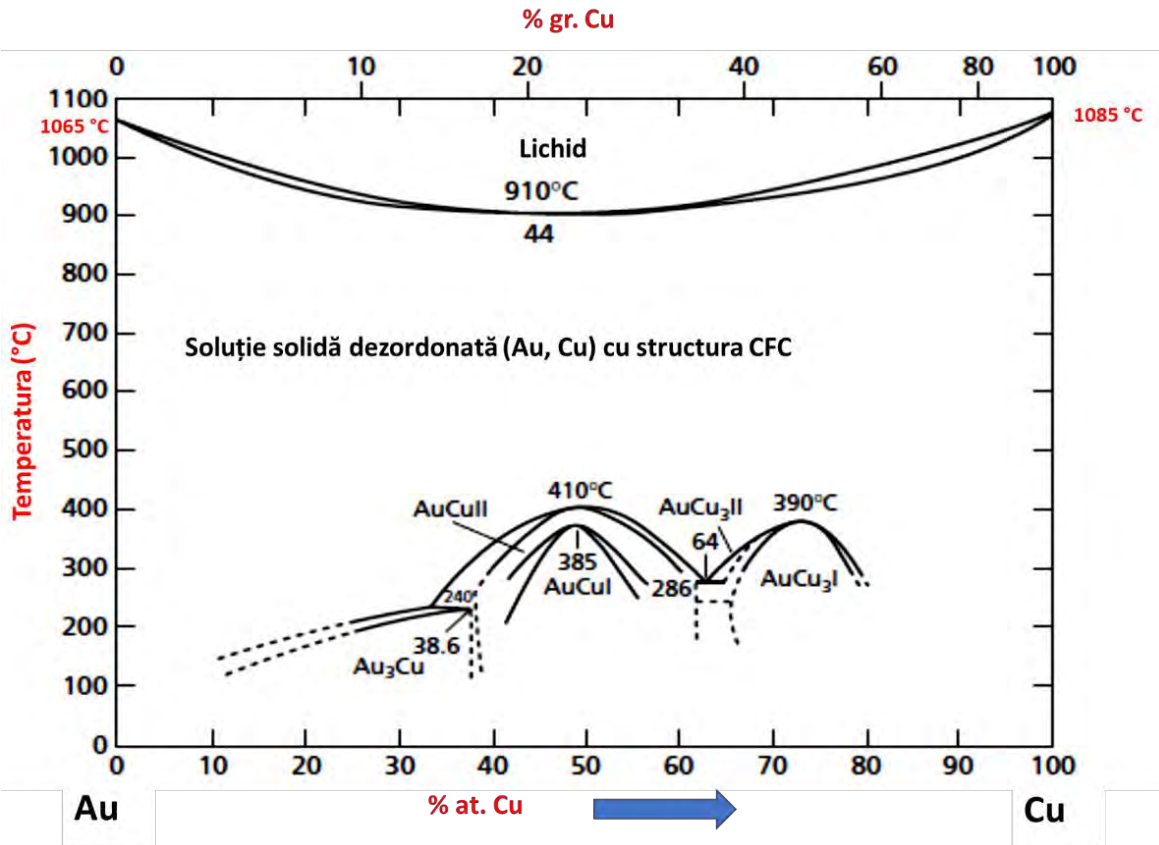


Figura 12.8. Diagrama Au-Cu – modificată după [5].

Transformările ordine-dezordine pentru soluțiile solide Cu_3Au și CuAu au fost descrise anterior. Soluția solidă ordonată care se formează în zonele bogate în Au este Au_3Cu . Soluția solidă dezordonată are structura cubică cu fețe centrate. Structura ordonată este de tipul L1_2 .

12.3. Mecanismul de formare al soluțiilor solide ordonate. Domenii de antifază și limite de antifază

Cele mai multe aliaje care prezintă structuri ordonate sunt dezordonate la temperaturi mari, ceea ce înseamnă că toți atomii pot ocupa teoretic oricare din pozițiile cristalografice din structura cristalină cu aceeași probabilitate. La răcire mici zone cu structură ordonată vor germina în structură dezordonată și se vor dezvolta în domenii ordonate. Domeniile ordonate se pot forma printr-un mecanism continuu prin rearanjarea locală a atomilor în interiorul fazei dezordonate. Dimensiunea acestor domenii este limitată de dimensiunea grăuntelui cristalin în care se dezvoltă. De regulă, în interiorul unui grăunte cristalin găsim mai multe domenii de fază ordonată. Domeniile ordonate se mai numesc domenii de antifază. Domeniile ordonate cresc odată cu scăderea temperaturii până intersectează un alt domeniu. La intersecția unui domeniu de fază ordonată cu un alt domeniu de fază ordonată se creează limita de antifază (în engleză antiphase

boundary cu prescurtarea APB). Limitele de antifază sunt limitele dintre două domenii ordonate unde periodicitatea structurii ordonate a unui domeniu nu este similară cu cea a celui alt domeniu învecinat. Practic avem o schimbare a ordonării când trecem de la un domeniu ordonat la un alt domeniu ordonat. Aceste limite de antifază pot fi considerate într-un anumit fel similar cu limitele de grăunți, ele fiind regiuni din rețeaua cristalină de o energie mare.

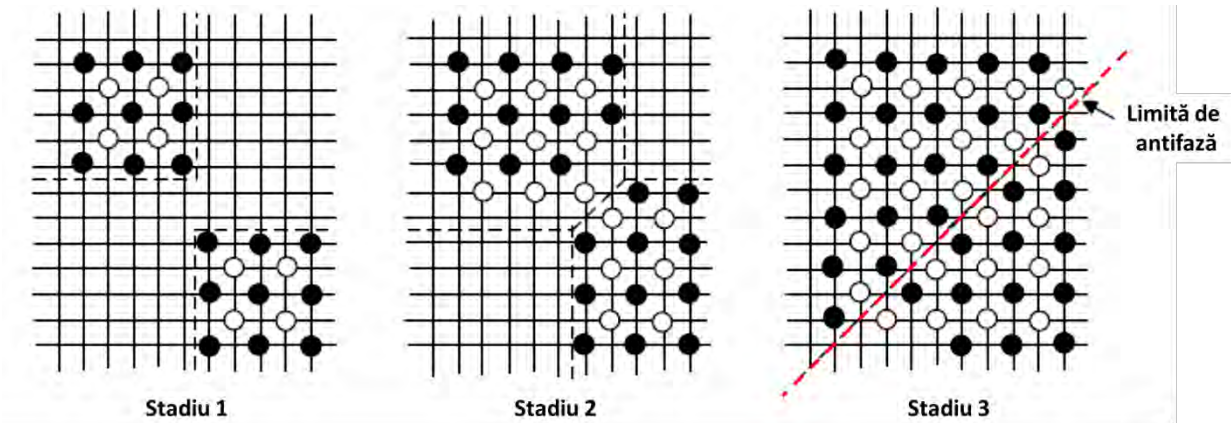


Figura 12.9. Formarea domeniilor de antifază [1].

Figura 12.9 prezintă formarea domeniilor de antifază în interiorul unui grăunte cristalin și dezvoltarea domeniilor de antifază. La limita de antifază se poate vedea că atomii schimbă vecinătățile și ordinea structurală este modificată. În reprezentarea grafică schematică prezentată se poate observa că la limita de antifază atomii de culoare deschisă se învecinează cu atomi albi, deși în interiorul domeniului aceștia se învecinează cu atomi închiși la culoare. Analog se întâmplă și cu atomii închiși la culoare. Ordonarea atomilor pe domenii și evidențierea limitelor de antifază pentru o soluție solidă cu fețe centrate este arătată în figura 12.10.

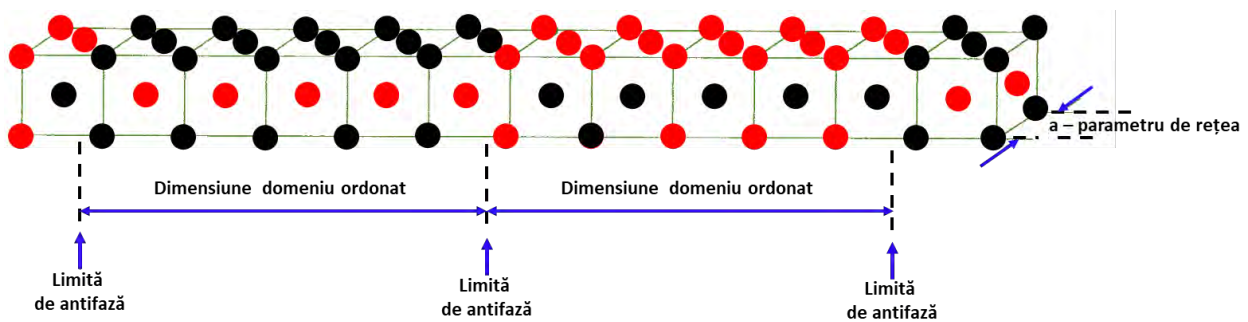


Figura 12.10. Reprezentarea schematică a domeniilor ordonate și limitelor de antifază pentru o soluție solidă cu structură cubică cu fețe centrate.

Reprezentarea schematică a domeniilor ordonate în grăunți diferiți pentru o soluție solidă în care avem număr egal de atomi din două specii atomice diferite (reprezenți prin cercuri negre și

cercuri alte) este arătată în figura 12.11. Se poate remarca prezența mai multor domenii ordonate în fiecare grăunte cristalin, limitele de antifază, grăunții și limita de grăunți.

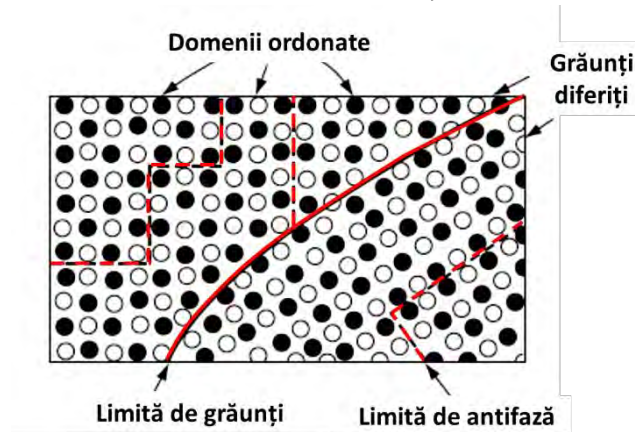
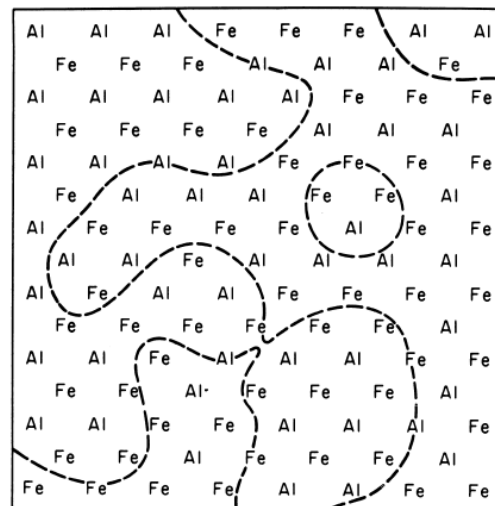


Figura 12.11. Reprezentarea schematică a domeniilor ordonate în grăunți diferiți pentru o soluție solidă în care avem număr egal de atomi din două specii atomice diferite (reprezentați prin cercuri negre și cercuri albe) [7].

Domeniile de antifază și limitele de antifază pot fi puse în evidență prin microscopie electronică. În figura 12.12 este arătată microstructura unui aliaj ordonat (soluție solidă) AlFe obținută prin microscopie electronică prin transmisie și reprezentarea schematică a aranjamentului atomic în domeniile de antifază cu evidențierea limitelor de antifază. Limitele de antifază pot fi puse în evidență deoarece acestea au dimensiuni de aproximativ 5 celule elementare (~ 2 nm). Practic sunt 5 celule elementare care sunt influențate, distorsionate de trecerea de la un domeniu de antifază la altul.



a)



b)

Figura 12.12. a) Microstructura unui aliaj ordonat (soluție solidă) AlFe obținută prin microscopie electronică prin transmisie și b) reprezentarea schematică a aranjamentului atomic în domeniile de antifază și evidențierea limitelor de antifază [9].

12.4. Ordine la scurtă și lungă distanță. Transformări ordine-dezordine de ordinul întâi și ordinul doi

O structură perfect ordonată este definită ca fiind aceea structură care are un aranjament periodic al atomilor în întregimea cristalului, fără a prezenta defecte de nici un fel. Dacă există un atom poziționat greșit, adică ocupă o poziție cristalografică care nu respectă periodicitatea se poate considera că există un defect de ordonare. Pentru un cristal care este format din două specii atomice A și B putem să definim un grad de ordonare la lungă distanță. Considerăm că atomii de tipul A ocupă într-o ordonare perfectă poziții care formează subrețeaua α , iar atomii de tip B ocupă poziții cristalografice care formează subrețeaua β . Ordinea la lungă distanță este dată de parametrul notat cu L. Parametrul L este definit de relația:

$$L = \frac{f_A(\alpha) - f_A}{1 - f_A} \quad (12.1)$$

unde f_A este fracția de atomi de tip A din aliajul considerat, $f_A(\alpha)$ este fracția de atomi de tip A care ocupă poziții în subrețeaua α . Dacă avem o soluție solidă complet dezordonată parametrul $L=0$, iar dacă avem o soluție solidă complet ordonată parametrul $L=1$ (toți atomii de tip A ocupă poziții din subrețeaua α , iar atomii de tip B ocupă poziții doar din subrețeaua β). Ordinea la lungă distanță este utilizată pentru definirea gradului de ordonare în întreg cristalul.

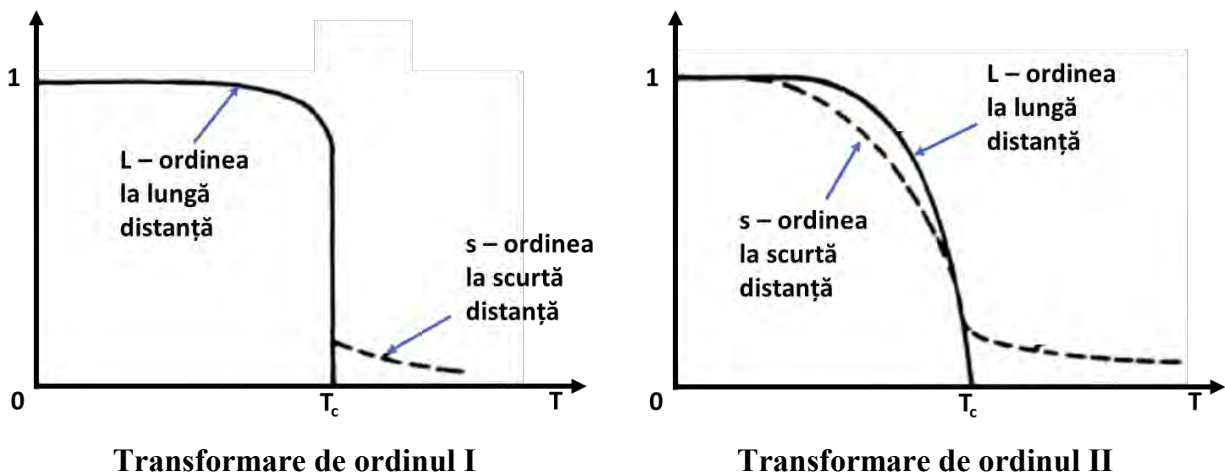


Figura 12.13. Variația ordinii la scurtă și la lungă distanță cu temperatura pentru transformări ordine-dezordine de ordinul întâi și doi.

Mai există un alt tip de grad de ordonare, ordinea la scurtă distanță. Această ordine la scurtă distanță este asociată cu un sigur atom și vecinătățile acestuia. În soluția solidă cu atomi de tipul A și B neordonată fiecare atom A este înconjurat de un număr de atomi B. În soluția solidă ordonată practic avem o segregare a atomilor de tip B în vecinătățile atomilor de tip A și considerăm că avem ordine la scurtă distanță. Ordinea la scurtă distanță este dată de relația:

$$s = \frac{q - q_r}{q_m - q_r} \quad (12.2)$$

unde q reprezintă numărul total al perechilor de atomi A-B, q_r coincide cu numărul de perechi de atomi din soluția solidă dezordonată (atomi poziționați aleatoriu), q_m este numărul maxim de perechi de atomi care este posibil să se formeze. Dacă ordinea la scurtă distanță este 0 avem soluție solidă dezordonată, iar în cazul în care avem soluție solidă complet ordonată ordinea la scurtă distanță este 1.

Transformările ordine-dezordine pot să fie ordinul întâi sau doi. Variația ordinii la scurtă și lungă distanță cu temperatura diferă pentru cele două tipuri de transformări. În figura 12.13 este redată variația ordinii la scurtă și la lungă distanță cu temperatura pentru transformări ordine-dezordine de ordinul întâi și doi. Variația pentru transformarea de ordinul I este caracteristică transformării ordine - dezordine pentru soluția solidă pe bază de compus intermetalic Cu_3Au . Transformarea ordine - dezordine este de ordinul I și pentru alte soluții solide cu ar fi a soluțiile solide ordonate CuAu , CoPt , MgCd_3 sau Mg_3Cd . Se poate observa că avem o trecere de la ordinea la mare distanță la dezordine bruscă la temperatura critică, discontinuu. Variația pentru transformarea de ordinul II este caracteristică transformării ordine - dezordine pentru soluția solidă CuZn (faza β – raportul atomic Cu:Zn este apropiat de 1:1). Trecerea de la starea ordonată la cea dezordonată pentru alama beta are loc continuu odată cu creșterea temperaturii și apropiere de temperatura critică, și se termină odată cu atingerea temperaturii critice ($\sim 460^\circ\text{C}$). Alte soluții solide care prezintă transformare de ordinul II la transformarea ordine - dezordine sunt FeCo , Fe_3Al și Fe_3Si .

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE

- [1] F.C. Campbell, Elements of Metallurgy and Engineering Alloys, ASM International, SUA, 2008,
- [2] R. E. Smallman, R.J. Bishop, Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering - Science, Process, Applications, Sixth Edition, Butterworth-Heinemann, Marea Britanie, 1999.
- [3] <http://som.web.cmu.edu/frames.html> accesat la data de 01.02.2019.
- [4] wikipedia.org – accesată la data de 02.02.2019 (pagini în limba română, engleză și germană)
- [5] T. B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams – Second Edition, ASM International, SUA, 1990.
- [6] C.E. Campbell, Diffusivity and Mobility Data, ASM Handbook, Volume 22A: Fundamentals of Modeling for Metals Processing, SUA, 2009.
- [7] R. Abbaschian, L. Abbaschian, R.E. Reed-Hill, Physical Metallurgy Principles, Fourth Edition, Cengage Learning, SUA, 2009.
- [8] W.D. Callister, Jr., D.G. Rethwisch, Materials Science and Engineering - An Introduction – Eight Edition, John Wiley & Sons, SUA, 2010.
- [9] D.A. Porter, K.E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, Second Edition, Springer-Science+Business Media, B.Y., Marea Britanie, 1992.
- [10] S.Gâdea, M. Petrescu, Metalurgie Fizică și Studiul Metalelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1988.
- [11] R. Cobden, Aluminium: Physical Properties, Characteristics and Alloys, TALAT – Training In Aluminium Application Technologies, TALAT Lecture 1501, EAA - European Aluminium Association, 1994.
- [12] D. Salomie – Note De Curs – 2012
- [13] N. Geru – Metalurgie Fizică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
- [14] V.I. Savran, Austenite Formation in C-Mn Steel - PhD Thesis, Delft University of Technology, Olanda, 2009.
- [15] Ș. Mantea, N. Geru, T. Dulămiță, M. Rădulescu, Metalurgie Fizică, Editura Tehnică, București, 1970.
- [16] G.F. Van der Voort, ASM Handbook, Metallography and Microstructures, Volumul 9, ASM International, SUA, 2004
- [17] R.E. Smallman, A. H. W. Ngan, Modern Physical Metallurgy, Eighth Edition, Elsevier, SUA, 2014.

- [18] F.C. Campbell, Phase Diagrams – Understanding the Basics, ASM International, SUA, 2012.
- [19] Van Vlack, Elements of Materials Science-An Introduction Text for Engineering Students, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, SUA, 1966.

ANEXE

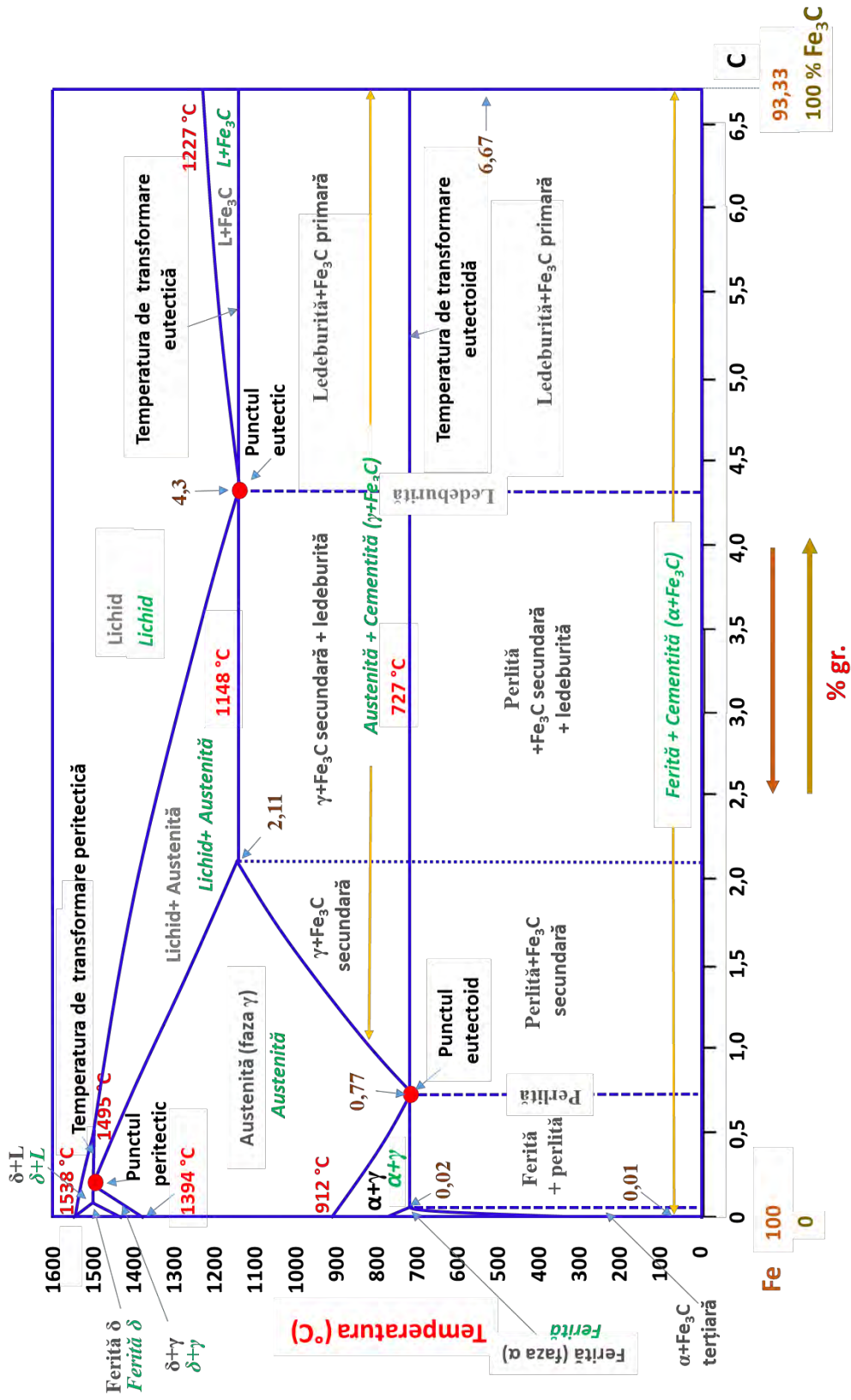
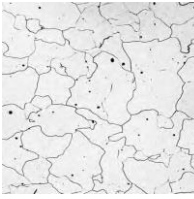
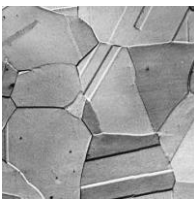
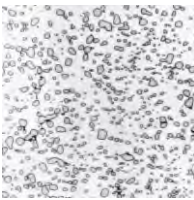
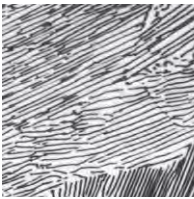
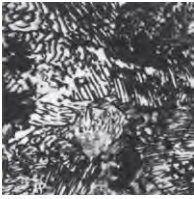
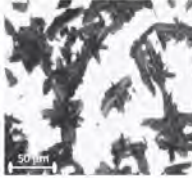

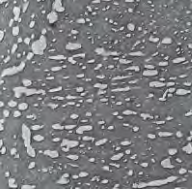


Figura A1. Diagrama Fe-C în sistemul metastabil Fe-Fe₃C (Fier-Cementită). Cu culoare neagră sunt indicați constituenții structurali, iar în culoare verde fazele.

Tabelul A1. Microstructura, fazele, aranjarea fazelor și caracteristicile mecanice ale unor constituenți structurali din aliajele Fe-Fe₃C.

Constituentul structural	Faze	Aranjarea fazelor/microstructură	Proprietăți mecanice generale
Ferită	α – CVC	Fază unică	Ductilă
			
Austenită	γ – CFC	Fază unică	Ductilă
			
Perlita globulară	α (ferita – CVC) + Fe ₃ C (cementită - ortorombic)	Globule de carbură, cementită, dispersate într-o matrice de ferită	Moale și ductilă, dar mai dură comparativ cu ferita de austenita.
			
Perlita grosolană	α (ferita – CVC) + Fe ₃ C (cementită - ortorombic)	Lamele alternante de ferită și cementită relativ groase	Dură și rezistentă
			
Perlita fină	α (ferita – CVC) + Fe ₃ C (cementită - ortorombic)	Lamele alternante de ferită și cementită relativ fine	Mai dură și mai rezistentă comparativ cu perlita grosolană, dar nu la fel de ductilă precum perlita grosolană
			

Bainita superioară	α (ferita - CVC) + Fe_3C (cementită - ortorombic)	Formă de pană, agregat policristalin nelamelar de ferită și carburi metastabile	Mai dură și mai rezistentă comparativ cu perlita fină; duritate mai mică comparativ cu bainita inferioară; mai ductilă decât bainita inferioară
			
Bainita inferioară	α (ferita - CVC) + Fe_3C (cementită - ortorombic)	Aspect acicular, matrice de ferită cu precipitate fine de carburi cu aspect de baghete sau lame	Mai dură și mai rezistentă comparativ cu bainita superioară; mai ductilă comparativ cu martensita de revenire; mai puțin rezistentă și dură comparativ cu martensita de revenire
			
Martensita de revenire	α (ferita - CVC) + Fe_3C (cementită - ortorombic)	Cementită foarte fină sub formă pseudo-sferoidală într-o matrice de ferită	Rezistentă nu la fel de dură precum martensita de călite, dar este mult mai ductilă decât aceasta
			
Martensita de călire	O singură fază, tetragonală cu volum compact - TVC	Sub formă de ace	Foarte dură și foarte fragilă
		