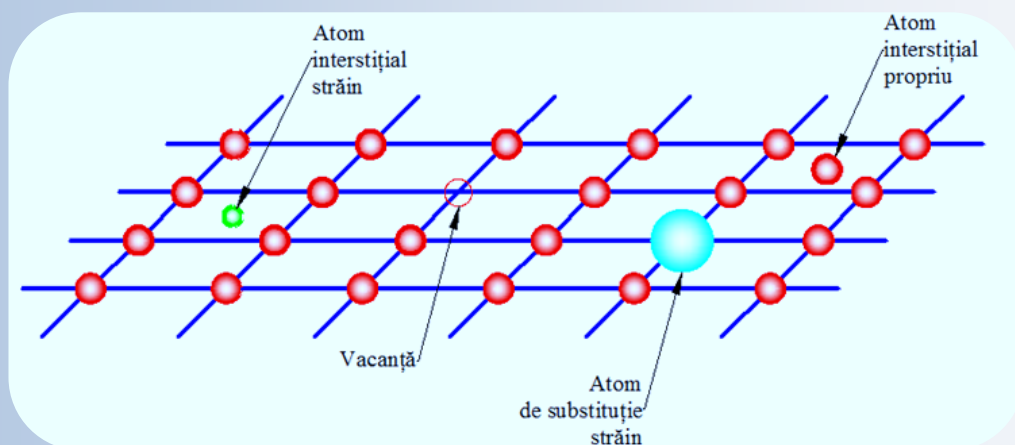


Marina BUNEA

Adrian CÎRCIUMARU

STUDIUL MATERIALELOR

Volumul I



Marina BUNEA

Adrian CÎRCIUMARU

STUDIUL MATERIALELOR

Volumul I

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale a României

BUNEA, MARINA; CIRCIUMARU , ADRIAN

Studiul materialelor vol.I / Marina Bunea, Adrian Circiumaru. - Galați :
InfoRapArt, 2021

ISBN 978-606-012-195-4

ISBN 978-606-012-196-1 Vol.I

821.135.1

Prefață

Odată cu dezvoltarea tehnologică în zilele noastre s-a dezvoltat și o gamă foarte largă de diverse materiale, variate ca natură, structură, proprietăți și aplicații. În industria constructoare de mașini sunt utilizate toate categoriile de materiale atât naturale (lemn, piele, fibre) cât și sintetice (aliaje metalice, semiconductori, nanomateriale, polimeri, sticlă, ceramice, materiale compozite și multe altele). Pentru selectarea corectă a unui material pentru o anumită aplicație este necesar să se cunoască structura și proprietățile materialului respectiv, însă de cele mai multe ori din cauza progresului tehnologic se cere proiectarea unui material nou avansat multifuncțional, care să satisfacă cerințele mediului în care va fi utilizat. Pentru predicția comportamentului materialului în condițiile mediului de lucru sunt necesare cunoștințe foarte bune legate de știința și ingineria materialelor.

Lucrarea *Studiul materialelor* cuprinde informațiile de bază privind structura și proprietățile celor mai importante materiale utilizate în industria constructoare de mașini precum materialele metalice, ceramice, polimerice și compozite. Informațiile furnizate vor contribui la formarea bagajului de cunoștințe necesar în selectarea corectă a unui material în funcție de anumite proprietăți și condiții ale mediului de lucru.

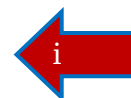
Lucrarea este destinată studenților din domeniile: știința materialelor, inginerie mecanică, navală, construcții de mașini, industria alimentară ș.a. Această lucrare poate fi studiată la disciplinele *Studiul materialelor* și *Știința și ingineria materialelor*, precum și la unele module ale cursurilor interdisciplinare, l-a care este prevăzut studiul anumitor tipuri de materiale.

Informațiile prezentate în această lucrare au fost repartizate în două volume. În primul volum sunt prezentate noțiunile esențiale privind structura și proprietățile materialelor, unele metode experimentale de determinare a proprietăților termice, electrice, mecanice și tribologice și structura și proprietățile materialelor metalice. În cel de-al doilea volum sunt prezentate structura, proprietățile și principalele aplicații ale materialelor ceramice, polimerice și compozite și câteva metode de investigație nedistructivă a structurii materialelor.

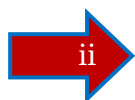
În această ediție fiecare capitol este prevăzut la final cu câte un test de autoevaluare a cunoștințelor acumulate pe parcursul studiului și de autoapreciere a competențelor dobândite.

Autorii

Cuprins



§ 1. Structura materialelor	1
1.1. Generalități	1
1.2. Structura atomică.....	2
1.2.1. Atomi și molecule.....	5
1.2.2. Sistemul periodic al elementelor	15
1.2.3. Legături chimice	18
1.2.4. Energii de legătură.....	24
1.3. Structura cristalină.....	26
1.4. Defectele structurii cristaline.....	32
1.4.1. Defecte punctiforme	33
1.4.2. Defecte liniare.....	37
1.4.3. Defecte de suprafață.....	40
1.4.4. Defecte de volum.....	42
1.5. Difuzia	43
1.5.1. Noțiuni generale.....	43
1.5.2. Mecanismul difuziei	45
1.5.3. Legile difuziei	46
1.5.4. Factorii de influență a procesului de difuzie.....	48
Test de autoevaluare	48
§ 2. Proprietățile materialelor	52
2.1. Generalități	52
2.2. Proprietățile termice	56
2.2.1. Conductivitatea termică	56
2.2.2. Coeficientul termic de dilatare liniară	59
2.2.3. Căldura specifică	61
2.3. Proprietățile electromagnetice	64
2.4. Determinarea proprietăților mecanice la solicitări statice	68



2.4.1. Determinarea rezistenței materialelor la tracțiune	71
2.4.2. Determinarea rezistenței materialelor la compresiune.....	75
2.4.3. Determinarea rezistenței materialelor la încovoiere	77
2.4.4. Determinarea rezistenței materialelor la torsiune	78
2.5. Determinarea rezistenței mecanice la solicitări variabile	80
2.6. Proprietăți tribologice.....	84
Test de autoevaluare	87
§ 3. Materiale metalice.....	91
3.1. Structura și proprietățile materialelor metalice	91
3.2. Solidificarea materialelor metalice.....	93
3.2.1. Termodinamica solidificării materialelor metalice.....	93
3.2.2. Procesul de cristalizare a materialelor metalice.....	95
3.3. Sisteme de aliaje.....	100
3.3.1. Noțiuni generale.....	100
3.3.2. Fazele și constituenții sistemelor de aliaje.....	102
3.3.3. Curbe de răcire.....	104
3.4. Diagrame de echilibru fazic.....	107
3.4.1. Starea de echilibru fazic în aliaje. Legea fazelor.....	107
3.4.2. Diagrame de echilibru fazic binare	108
3.4.3. Diagrame de echilibru fazic ternare.....	125
3.5. Sistemul de aliaje Fe – C	131
3.5.1. Diagrama de echilibru fazic metastabil Fe - Fe ₃ C	133
3.5.2. Diagrama de echilibru fazic stabil Fe - Gr.....	138
3.5.3. Elemente însoțitoare și de aliere în oțeluri.....	142
3.5.4. Elemente însoțitoare, de aliere și modificatoare în componența fontelor cenușii	145
3.6. Aliaje neferoase	148
Test de autoevaluare	156
Referințe bibliografice.....	160

§ 1. STRUCTURA MATERIALELOR

1

Scopul studiului este familiarizarea studenților cu structura materialelor începând de la structura la scară atomică, care reprezintă aranjamentul atomilor, legăturile chimice, celula elementară și rețeaua cristalină spațială formată, și până la structura acestora la scară macroscopică.

Obiectivele studiului sunt:

- Cunoașterea și înțelegerea structurii atomului și modului de formare a legăturilor chimice între ei;
- Distingerea tipurilor de legături chimice, care pot fi formate de atomi;
- Identificarea și distingerea tipurilor de defecte, care pot să apară în structura materialelor de la scară atomică și până la scară macroscopică;
- Definirea difuziei și înțelegerea mecanismelor acestui proces;
- Interpretarea legilor difuziei și analiza influenței diferitor factori asupra acestui proces.

1.1. Generalități

Zilnic întâlnim o varietate extrem de largă de materiale, care sunt împărțite în grupe mari de materiale, cum ar fi: metale, ceramice și polimeri. Prin combinarea a două sau mai multe materiale din aceste grupe poate fi formată o anumită categorie de materiale denumite compozite, cum ar fi, de exemplu, compozite armate cu fibre de bor și matrice polimerică, compozite armate cu fibre de carbură de siliciu și matrice metalică de aluminiu, compozite armate cu fibre de carbon și matrice de ceramică etc. Pentru proiectarea unei componente care va fi supusă la diverse solicitări mecanice și în anumite condiții de exploatare fără risc de cedare, în industria constructoare de mașini, este necesară proiectarea unui nou material prin predicția modurilor de cedare ale acestuia. După determinarea performanței mecanice a materialului respectiv urmează formarea prototipului acestuia cu dimensiunile, forma și proprietățile acceptabile în funcție de cost.

Pentru proiectarea unui material nou este necesară cunoașterea structurii acestuia. Structura unui material poate fi examinată la următoarele nivele:

➤ *Structura atomică* sau structura chimică care oferă informații legate de elementele chimice aflate în structura materialului, tipurile de legături chimice stabilite între atomi și, de aici, anumite proprietăți fizice ale materialului (izolator sau conductor, cristalin sau amorf).

➤ *Aranjamente atomice cu rază scurtă și lungă*, pentru a determina modul în care structura și legăturile atomice formează diverse aranjamente atomice și ionice în structura unui material. Aranjamentele atomice și ionice determină tipul structurii materialului, care poate fi amorf sau cristalin. O structură amorfă reprezintă o distribuție aleatoare a atomilor pe distanțe scurte de la 1 la 10 Å. O structură cristalină reprezintă un aranjament regulat atomic pe distanțe lungi, unde atomii sau ionii sunt aranjați după un model tridimensional, care se repetă pe distanțe foarte mari comparativ cu raza atomului (atomilor).

➤ *Nanostructuri*, reprezintă ansambluri ordonate de până la 1000 de atomi (după unii autori) cu dimensiuni între 1 și 100nm (până la 700-800nm, după unii autori) și care sunt plasate într-o matrice cu o structură total diferită (cristalină sau amorfă). Investigarea structurii materialului la această scară este importantă, deoarece odată cu micșorarea dimensiunilor particulelor de la scară macroscopică la scară microscopică și, mai departe la scară nanometrică, proprietățile și comportamentul materialului se schimbă, ceea ce este foarte important pentru proiectarea materialelor avansate și utilizarea acestora în diverse aplicații ingineresti.

➤ *Microstructura*, poate fi investigată prin analiză microscopică o la scară de 0,1 – 100 μm. La această scară și cu tehnica microscopiei optice pot fi investigate dimensiunile grăunților unei structuri cristaline, eventuale defecte existente și microfisuri.

➤ *Macrostructura*, reprezintă structura materialului la o scară mai mare de 100 μm. Prin analiza macroscopică pot fi investigate porozitatea, calitatea suprafețelor, fisurile externe ale materialului.

1.2. Structura atomică

Toate materialele, indiferent de starea în care se află (lichidă, solidă sau gazoasă), sunt formate din atomi ai unui element (cazul metalelor) sau din molecule ale uneia (cazul polimerilor) sau mai multor substanțe (cazul materialelor ceramice).

Prin *element chimic* se înțelege o specie de atomi identici, adică de atomi având același număr de protoni în nucleul atomului, respectiv un număr identic de electroni în învelișul electronic al atomului, cum ar fi, de exemplu, carbonul, oxigenul, aluminiul, siliciul, argintul, titanul, manganul etc. În general, atomii aceluiași element chimic prezintă aceeași mărime, masă și proprietăți, dar care sunt diferite comparativ cu mărimile, masele și proprietățile atomilor altor elemente chimice.

Un atom este format din nucleu, care este înconjurat de electroni permanent în mișcare pe orbite sau nivele electronice atrași electrostatic de protoni datorită forței electromagnetice. Nucleul este format din protoni și

neutroni, care se mai numesc *nucleoni*. Mărimea nucleului este ordinul 10^{-14}m și are densitatea de aproximativ $2 \cdot 10^{17}\text{kg/m}^3$. Protonii au sarcină electrică pozitivă, electronii au sarcină electrică negativă, iar neutronii nu posedă sarcină electrică. Mărimea sarcinii electrice e a protonilor este de $1,602 \cdot 10^{-19}\text{C}$ și reprezintă sarcina electrică elementară. În mod evident, sarcina electrică a electronilor este $-1,602 \cdot 10^{-19}\text{C}$

Mărimea atomilor este de ordinul $1\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$. Numărul de protoni al atomului prezintă *numărul atomic (Z)* al elementului. Dacă, de exemplu, un atom de Mg conține 12 protoni, rezultă că numărul atomic al acestui element este 12. Din punct de vedere electric atomul este neutru, deoarece numărul de electroni este egal cu numărul de protoni și, astfel, numărul atomic corespunde și cu numărul de electroni.

Masa atomică M [u] a unui element chimic prezintă masa unui atom al elementului respectiv, unde masa atomului depinde mai mult de masa nucleului, deoarece masa protonilor ($1,673 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$) și neutronilor ($1,675 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$) este mult mai mare decât cea a electronilor ($9,109 \cdot 10^{-31}\text{ kg}$). Unitatea atomică de masă este notată cu litera u și reprezintă $1/12$ din masa izotopului de carbon $^{12}_6\text{C}$, valoarea ei în *Sistemul Internațional de Mărimi și Unități* fiind $1,660 \cdot 10^{-27}\text{ kg}$.

$$A = Z + N \quad (1.1)$$

Unitatea de măsură a masei atomice sau moleculare este de 1 u/atom (*moleculă*). De exemplu, siliciul are masa atomică de 28,09 u/atom, platina 195,08 u/atom, cadmiul 114,11 u/atom, titanul 47,87 u/atom etc. Se poate observa, din relația 1.1, că de fapt masa atomică este mărimea A exprimată în unități atomice de masă și reprezintă masa unui atom. Mărimea A se numește *masă atomică relativă* și reprezintă numărul care arată de câte ori este mai mare masa atomului respectiv decât $1/12$ din masa atomului de carbon izotopul $^{12}_6\text{C}$. Astfel, masa atomică relativă a carbonului $^{12}_6\text{C}$ este 12, iar masa unui atom de carbon izotopul $^{12}_6\text{C}$ este 12 u. În mod asemănător, se poate vorbi despre masa moleculară (masa unei molecule a unei substanțe) și masa moleculară relativă, M , (numărul care indică de câte ori este mai mare masa moleculei respective decât $1/12$ din masa atomului de carbon izotopul $^{12}_6\text{C}$. Atât masa atomică relativă, cât și masa moleculară relativă sunt mărimi adimensionale, adică nu au unitate de măsură.

O altă noțiune foarte importantă este aceea legată de cantitatea de substanță. Un *kilomol* este cantitatea de substanță numeric egală cu masa atomică relativă exprimată în kilograme. Pentru carbon, izotopul $^{12}_6\text{C}$, un kilomol reprezintă 12 kg. În chimie se lucrează, de cele mai multe ori cu un submultiplu al kilomolului numit *mol* (cantitatea de substanță numeric egală cu masa atomică relativă exprimată în grame), astfel încât, un mol de

carbon, izotopul $^{12}_6\text{C}$, înseamnă 12 g. Masa kilomolară a unei substanțe se măsoară în kg/kmol, în timp ce masa molară se măsoară în g/mol.

Referitor la masa moleculară relativă a unei substanțe oarecare și la masa kilomolară a aceleiași substanțe este foarte important de știut modul în care aceste mărimi pot fi determinate. Putem lua ca exemplu apa H_2O , masa moleculară relativă a apei se calculează adunând de două ori masa atomică relativă a hidrogenului și o dată masa atomică relativă a oxigenului: $2 \cdot 1,008 + 15,999$, adică $M_{\text{H}_2\text{O}} = 2A_{\text{H}} + A_{\text{O}}$, astfel încât, pentru apă vom găsi masa moleculară relativă $M = 18,015$ și masa kilomolară $\mu = 18,015 \text{ kg/kmol}$. Cu alte cuvinte, pentru orice substanță a cărei formulă moleculară este cunoscută, masa moleculară relativă este suma maselor atomice relative ale tuturor atomilor aflați în moleculă, fiecare dintre aceste mase atomice relative fiind multiplicată cu un număr egal cu cel, care descrie numărul de atomi ai elementului respectiv în moleculă. De exemplu: Al_2O_3 (oxidul de aluminiu) va avea $M = 2A_{\text{Al}} + 3A_{\text{O}}$, adică $M = 2 \cdot 26,982 + 3 \cdot 15,999$ rezultă $M = 101,961$ și $\mu = 101,961 \text{ kg/kmol}$.

Dacă luăm în considerație faptul că unitatea atomică de masă este reprezentată de $1/12$ din masa atomului de carbon, izotopul $^{12}_6\text{C}$, adică $1u = 1/12m(^{12}_6\text{C})$ ar trebui ca $1u$ să reprezinte suma dintre masa unui electron, masa unui proton și masa unui neutron (atomul de carbon izotopul $^{12}_6\text{C}$ are șase electroni în învelișul electronic, șase protoni și șase neutroni în nucleu) ar trebui ca masa atomică relativă (numărul de masă A) a carbonului, în sistemul periodic al elementelor, să fie 12. Totuși această valoare este 12.011. Explicația constă în aceea că pentru evaluarea masei atomice relative a unui element se iau în calcul masele atomice ale tuturor izotopilor săi, ponderate cu frecvența de apariție a acestor izotopi în natură.

Izotopii sunt specii ale aceluiași element care au numere diferite de neutroni în nucleu. De exemplu, cuprul are 29 de izotopi naturali $^{63}_{29}\text{Cu}$, $^{65}_{29}\text{Cu}$, astfel încât calculul masei atomice relative implică 29 de mase atomice diferite fiecare ponderată cu frecvența de apariție în natură.

Izobarii sunt specii de atomi diferiți care au același număr de nucleoni (protoni și neutroni). De exemplu, argonul (Ar) și calciul (Ca) au $A = 40$ (adică 40 de nucleoni), dar număr diferit de neutroni 22 respectiv 20; nichelul (Ni) și cobaltul (Co) au $A = 59$, dar număr diferit de neutroni 32 respectiv 31; bismutul (Bi) și poloniul (Po) au $A = 209$, dar numărul de neutroni 126 respectiv 125.

Atomii cu același număr de neutroni, dar cu număr diferit de protoni și electroni, se numesc **izotoni**. De exemplu, numărul de neutroni al potasiului (K) și calciului (Ca) este de 20; al natriului (Na) și magneziului (Mg) – 12; al stronțului (Sr) și ytriului (Y) – 50.

Să considerăm un kilomol dintr-o substanță oarecare. În mod evident vom avea o masă de substanță numeric egală cu M (masa moleculară

relativă exprimată în kilograme) această masă reprezintă, de fapt, masa unui număr N de molecule. Fiecare moleculă are o masă $m = M \cdot u$, astfel că se poate scrie egalitatea evidentă



$$M [kg] = N \cdot m [kg]$$

și ținând cont de definiția lui m , putem scrie

$$M [kg] = N \cdot Mu [kg],$$

efectuând simplificările evidente și posibile deoarece nici una dintre mărimi nu este nulă obținem egalitatea

$$1 = N \cdot 1,67 \cdot 10^{-27},$$

care poate fi utilizată pentru determinarea lui N , iar valoarea găsită (indiferent de natura substanței – se vede că valoarea lui N nu depinde de M) este

$$N_A = 6,023 \cdot 10^{26}.$$

Un *kilomol* din orice substanță conține **$6,023 \cdot 10^{26}$** constituenți. N_A se numește *numărul lui Avogadro* și reprezintă numărul de atomi (în cazul materialelor alcătuite din atomi – metalele, ceramice, gazele nobile) sau de molecule (în cazul materialelor alcătuite din molecule – polimeri) dintr-un kilomol de material.

1.2.1. Atomi și molecule

Un atom este un sistem neutru din punct de vedere electric, fiind alcătuit din numere egale de purtători de sarcină electrică pozitivă (protonii aflați în nucleul atomic) și de purtători de sarcină electrică negativă (electronii) fiecare dintre aceștia purtând o sarcină electrică $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{C}$ protonul și $e_0 = -1,602 \cdot 10^{-19}$ electronul. Să considerăm cel mai simplu caz – un atom format dintr-un proton (nucleu) și un electron, adică atomul de hidrogen. În primă instanță, se poate considera că interacțiunea dintre cele două componente ale atomului, cea care asigură legătura dintre electron și proton (pentru că atomul de hidrogen există și deci electronul și protonul sunt cumva legați în atom) este interacțiunea electrostatică descrisă de legea lui Coulomb:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{ee_0}{r^2}, \quad (1.2)$$

în care r este distanța dintre cei doi purtători de sarcină (protonul și electronul). Cum sarcina electrică a protonului este pozitivă și sarcina electrică a electronului este negativă, mărimea F va avea o valoare negativă ceea ce înseamnă că forța F descrie o interacțiune de tip atractiv (protonul și electronul se atrag). În această situație, ținând cont de diferența dintre masa protonului și masa electronului, putem presupune că electronul se mișcă pe o traiectorie închisă în jurul protonului asemănător modului în care Luna se mișcă în jurul Pământului. În cazul atomului de hidrogen interacțiunea electrostatică are efect centripet, astfel încât electronul ar trebui să cadă pe proton, conducând astfel la dispariția atomului de hidrogen, cu atât mai mult cu cât s-a dovedit că un purtător de sarcină electrică (electronul) aflat în mișcare accelerată (mișcarea pe o traiectorie închisă) pierde energie sub formă de radiație electromagnetică.

Aceste două inconveniente ale modelului prezentat mai sus l-au determinat pe Niels Bohr să postuleze două enunțuri, care la momentul respectiv păreau teoretic ilogice, dar care erau, din punct de vedere experimental, adevărate și imposibil de demonstrat, altfel decât prin observație. Aceste două enunțuri sunt cunoscute astăzi ca postulatele lui Bohr pentru atomul de hidrogen și acceptarea lor a determinat realizarea modelului cuantificat al atomului de hidrogen:

1. În atomul de hidrogen electronul se află în stări staționare, în care nu absoarbe și nu emite energie sub formă de radiație electromagnetică.
2. Atomul de hidrogen absoarbe sau emite energie numai la trecerea dintr-o stare staționară în altă stare staționară și cantitatea de energie absorbită sau emisă este strict egală cu diferența dintre valorile energiei care caracterizează cele două stări staționare.

$$h\nu_{mn} = E_n - E_m, \quad (1.3)$$

unde cantitatea $h\nu$ reprezintă energia emisă sub formă de radiație electromagnetică (cuantă de energie); $h = 6,626 \cdot 10^{-34} Js$ este constanta Planck, iar ν este frecvența radiației emise sau absorbite.

Deși introdusă pur formal de către Planck, noțiunea de cuantă a fost preluată ulterior și a contribuit decisiv la înțelegerea fenomenelor atomice și la construirea mecanicii cuantice. Valorile energiei atomului de hidrogen, pe care mai sus le-am notat cu E sunt valori negative, semnalizând faptul că atomul de hidrogen se află în stare legată. Cu alte cuvinte, pentru a separa electronul și protonul astfel încât energia finală a atomului să fie zero, trebuie să furnizăm energie din exterior.

Și mai interesant este faptul că, în atomul de hidrogen, cea mai mică valoare a energiei este $E = -\frac{me_0^4}{8h^2\varepsilon_0^2}$, iar următoarele valori sunt $E_n = E \cdot \frac{1}{n^2}$. Adică energia atomului de hidrogen nu poate avea orice valoare, ci numai valori din șirul E_n cu $n = 1, 2, 3, 4 \dots$. Astfel că cea mai mică valoare a energiei este E_1 și are valoarea E dată mai sus. Se observă cu ușurință că valoarea E este determinată numai de constante – m masa electronului, e_0 sarcina electrică elementară, h constanta Planck și ε_0 permitivitatea electrică a vidului.

Energia atomului de hidrogen se poate calcula ca sumă dintre energia cinetică a protonului, energia cinetică a electronului și energia potențială de interacțiune (electrostatică) dintre proton și electron. Cum masa protonului este mult mai mare decât masa electronului putem considera că, în atomul de hidrogen, protonul se află în repaos având, în mod evident, energie cinetică nulă. În aceste condiții, energia atomului de hidrogen va fi suma dintre energia cinetică a electronului $E_c = \frac{mv^2}{2}$ (mărime pozitivă în care meste masa electronului și v este viteza liniară electronului) și energia potențială de interacțiune dintre electron și proton $E_p = \frac{-e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$ (mărime negativă, deoarece protonul are sarcină electrică pozitivă, iar electronul are sarcină electrică negativă, r este raza orbitei circulare pe care se mișcă electronul).

Pentru ca electronul să se miște pe orbita circulară trebuie să existe o interacțiune cu efect centripet, iar această interacțiune (după cum a fost precizat anterior) este interacțiunea electrostatică, adică putem pune condiția ca forța electrostatică să fie centripetă

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r^2}, \quad (1.4)$$

în care r este raza orbitei electronului și v este viteza acestuia pe traiectorie.

Folosind relația de mai sus se poate evalua energia cinetică a electronului $E_c = \frac{e_0^2}{8\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$, ceea ce conduce la o energie totală a atomului de hidrogen $E = E_c + E_p$, adică $E = \frac{e_0^2}{8\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r} + \frac{-e_0^2}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \Rightarrow E = -\frac{e_0^2}{8\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r}$.

Să facem acum o comparație între relațiile pe care le-am găsit pentru E . Din egalarea celor două relații

$$-\frac{e_0^2}{8\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{1}{r} = -\frac{me_0^4}{8h^2\varepsilon_0^2},$$

putem obține cu ușurință raza orbitei electronului pentru cea mai mică valoare a energiei atomului de hidrogen (E_1)

$$r_1 = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2}, \quad (1.5)$$

care depinde numai de constante și, în aceste condiții, rezultă că electronul nu se poate mișca cu orice valoare a vitezei pe traiectoria circulară, ci numai cu acea viteză, care corespunde echilibrului (stabilității mișcării circulare) pe orbita de rază r_1 .

Concluziile sunt următoarele: atomul de hidrogen nu poate avea orice valoare a energiei ci numai valori din șirul E_n cu $n = 1, 2, 3, \dots$, iar raza orbitei circulare a electronului nu poate fi decât din șirul valorilor $r_n = \frac{h^2 \epsilon_0}{\pi m e^2} \cdot n^2$ cu $n = 1, 2, 3, \dots$

În modelul cuantificat al atomului de hidrogen electronul nu se poate afla oriunde în atom ci numai pe traiectorii circulare de rază cuantificată (stări staționare), iar atomul nu poate avea orice energie ci numai valori din șirul E_n .

Folosind relațiile de mai sus se poate determina viteza electronului pentru oricare dintre orbitele de raze din șirul r_n . Pentru prima orbită, r_1 se găsește valoarea $v_1 = \frac{e^2}{2h\epsilon_0}$, care conduce la o valoare $v_1 = 2 \cdot 10^6$ m/s, adică de ordinul miilor de kilometri pe secundă. O astfel de valoare a vitezei plasează problema în domeniul teoriei relativității acolo, unde masa electronului nu mai este o constantă ci depinde de viteză

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}, \quad (1.6)$$

unde m este masa electronului la viteza v , c este valoare vitezei de propagare a luminii în vid și m_0 este masa de repaus a electronului (cea care până acum a fost notată m). În plus, până în acest moment nu au fost luate în considerație nici interacțiunile electromagnetice generate de mișcarea electronului în jurul nucleului.

Dezvoltarea ulterioară a modelului propus de Bohr a condus la un model cuantificat al atomului mai complex, în care energia pe un anumit nivel este descrisă de valori din șirul E_n , la care se adaugă alte contribuții (datorate altor interacțiuni) astfel încât, în final, starea electronului nu este descrisă numai de numărul cuantic principal n ci de acesta și încă trei numere cuantice notate l , m_l și m_s . Cu alte cuvinte, starea electronului din

atomul de hidrogen poate fi descrisă cu ajutorul unui quadruplet (n, l, m, m_s) , în care valorile pe care le pot lua numerele cuantice sunt:

❖ $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ Pentru o valoare foarte mare a lui n ($n \rightarrow \infty$) energia atomului de hidrogen este nulă (atomul de hidrogen nu mai există, acesta a fost separat în electron și proton, amândoi în repaus și aflați la distanță foarte mare);

❖ $l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$, valorile lui l sunt, de asemenea întregi, dar pentru o valoare dată a lui n valoarea maximă a lui l este $n - 1$; de exemplu, pentru $n = 3$, l poate lua trei valori și acestea sunt 0, 1 și 2;

❖ $m = -l, \dots, l$, pentru o valoare dată a lui l , m are $2l + 1$ valori; de exemplu, pentru $l = 3$, m are șapte valori posibile, $(2 \cdot 3 + 1) = 7$, și acestea sunt $-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$;

❖ m_s poate lua două valori (pentru electron) și aceste valori sunt $+\frac{1}{2}$ și $-\frac{1}{2}$.

Fiecare quadruplet descrie o stare staționară și, deci o anumită valoare a energiei atomului de hidrogen. Astfel nivelul fundamental al atomului de hidrogen izolat este descris de quadrupletul $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$. Toate celelalte stări, ale atomului de hidrogen, de exemplu, cea descrisă de quadrupletul $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$ se numesc stări excitate și au o valoare a energiei mai mare decât valoarea energiei corespunzătoare nivelului fundamental.

În cazul atomilor cu mai mulți electroni situația nu mai este atât de simplă, deoarece fiecare electron va interacționa cu toți ceilalți electroni, dar și cu toți protonii din nucleu astfel că, este de așteptat ca, cel mai apropiat electron față de nucleu să fie cel care suportă cea mai puternică interacțiune. Studiile statistice au arătat însă că într-un sistem oarecare doi electroni nu pot fi caracterizați de aceeași valoare a energiei (nu pot avea aceeași stare), astfel că într-un atom (sau sistem atomic) nu pot exista doi electroni caracterizați de aceeași valoare a energiei și cum quadrupletul (n, l, m, m_s) descrie o stare (o anumită valoare a energiei) înseamnă că într-un atom nu se pot găsi doi electroni caracterizați de același set de valori ale numerelor cuantice (sau de quadruplete identici).

Cum fiecare quadruplet descrie o stare energetică (o anumită valoare a energiei) prima stare energetică posibilă este cea, în care valorile numerelor cuantice sunt cele mai mici posibile. Se poate trage concluzia că valorile energetice permise sunt ocupate de electroni în ordine strict crescătoare a valorilor numerelor cuantice (excepția este numărul m_s în cazul căruia, convențional se consideră că energia pentru valoarea $\frac{1}{2}$ este mai mică decât energia pentru valoarea $-\frac{1}{2}$). Acest lucru este valabil până la atomul de argon.

Ne putem imagina o situație în care, în total dezacord cu ceea ce cunoaștem, avem la dispoziție un nucleu atomic în care putem adăuga protoni, astfel încât de fiecare dată când numărul de electroni egalează numărul de protoni, în nucleu să mai apară un proton. Este un simplu exercițiu intelectual care ne permite să înțelegem modul în care electronii ocupă stările energetice în atomii cu mai mulți electroni. Menționăm că ar trebui, ca odată cu fiecare proton adăugat la nucleul flexibil, în nucleu să apară și neutroni deoarece stabilitatea nucleelor atomice depinde atât de numărul de protoni cât și de cel de neutroni. Astfel:

- *1 proton* – atomul de hidrogen – $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$, starea fundamentală;
- *2 protoni* – atomul de heliu – va avea doi electroni dintre care primul va ocupa cea mai joasă stare energetică (identică cu cea a electronului din atomul de hidrogen iar cel de-al doilea electron va fi descris de quadrupletul $-(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$;
- *3 protoni* – atomul de litiu – primii doi electroni vor fi descriși de quadruplete identici cu cei ai electronilor heliului iar al treilea va fi descris de $(2, 0, 0, \frac{1}{2})$, pentru a facilita înțelegerea din acest moment vom preciza quadrupletul care descrie starea energetică a ultimului electron din atomul respectiv;
- *4 protoni* – atomul de beriliu – $(2, 0, 0, -\frac{1}{2})$;
- *5 protoni* – atomul de bor – $(2, 1, -1, \frac{1}{2})$;
- *6 protoni* – atomul de carbon – $(2, 1, -1, -\frac{1}{2})$;
- *7 protoni* – atomul de azot – $(2, 1, 0, \frac{1}{2})$;
- *8 protoni* – atomul de oxigen – $(2, 1, 0, -\frac{1}{2})$;
- *9 protoni* – atomul de fluor – $(2, 1, 1, \frac{1}{2})$;
- *10 protoni* – atomul de neon – $(2, 1, 1, -\frac{1}{2})$;
- *11 protoni* – atomul de sodiu – $(3, 0, 0, \frac{1}{2})$;
- *12 protoni* – atomul de magneziu – $(3, 0, 0, -\frac{1}{2})$;
- *13 protoni* – atomul de aluminium – $(3, 1, -1, \frac{1}{2})$;
- *14 protoni* – atomul de siliciu – $(3, 1, -1, -\frac{1}{2})$;
- *15 protoni* – atomul de fosfor – $(3, 1, 0, \frac{1}{2})$;
- *16 protoni* – atomul de sulf – $(3, 1, 0, -\frac{1}{2})$;

- 17 protoni – atomul de clor – $(3, 1, 1, \frac{1}{2})$;
- 18 protoni – atomul de argon – $(3, 1, 1, -\frac{1}{2})$.

Cu siguranță, respectând regula conform căreia electronii ocupă nivelele energetice, în atomul izolat, în ordine strict crescătoare a valorilor numerelor cuantice este legitim să ne gândim, că următorul quadruplet ar trebui să fie $(3, 2, -2, \frac{1}{2})$, pentru că la o valoare a numărului cuantic principal $n = 3$ sunt posibile trei valori ale numărului cuantic l și anume $l = 0$, $l = 1$ și $l = 2$. În fapt, observațiile noastre conduc la concluzia că energiile descrise de quadrupletii $(4, 0, 0, \frac{1}{2})$ și $(4, 0, 0, -\frac{1}{2})$ au valori mai mici decât energiile descrise de oricare dintre quadrupletii $(3, 2, x, y)$, astfel că aceste nivele energetice vor fi ocupate înainte de cele corespunzătoare lui $n = 3$ și $(l = 2)$. În acest context există o regulă empirică de ocupare a nivelelor energetice dată de ordinea crescătoare a valorii $n + l$. Dacă vom analiza datele prezentate mai sus, vom constata că hidrogenul și heliul se completează la $n + l = 1$, litiul și beriliul la $n + l = 2$, următoarele șase elemente la $n + l = 3$, apoi sodiul și magneziul la $n + l = 3$ dar de această dată $n = 3$ și $l = 0$, apoi șase elemente care se completează la $n + l = 4$ cu $n = 3$. În acest moment pentru $n + l = 4$ mai există și situația $n = 4$ și $l = 0$ și de aceea vom avea:

- 19 protoni – atomul de potasiu – $(4, 0, 0, \frac{1}{2})$;
- 20 protoni – atomul de calciu – $(4, 0, 0, -\frac{1}{2})$.

Pentru că nu mai există posibilități pentru $n + l = 4$ va începe ocuparea nivelelor corespunzătoare pentru $n + l = 5$ și acestea sunt, în ordinea de ocupare: $(n = 3$ și $l = 2)$, $(n = 4$ și $l = 1)$, respectiv, $(n = 5$ și $l = 0) \Rightarrow$

- 21 protoni – atomul de scandiu – $(3, 2, -2, \frac{1}{2})$;
- 22 protoni – atomul de titan – $(3, 2, -2, -\frac{1}{2})$.

Completarea continua în acest mod, până la

- 30 protoni – atomul de zinc – $(3, 2, 2, -\frac{1}{2})$;

după care, conform regulii stabilite:

- 31 protoni – atomul de galiu – $(4, 1, -1, \frac{1}{2})$;
- 32 protoni – atomul de germaniu – $(4, 1, -1, -\frac{1}{2})$, până la
- 36 protoni – atomul de kripton – $(4, 1, 1, -\frac{1}{2})$.
- 37 protoni – atomul de rubidiu – $(5, 0, 0, \frac{1}{2})$ și

➤ 38 protoni – atomul de stronțiu – $(5,0,0, -\frac{1}{2})$.

Din acest moment nu mai sunt posibile valori, pentru care $n + l = 5$ și va începe ocuparea nivelelor, care îndeplinesc condiția $n + l = 6$ și anume: $(n = 4 \text{ și } l = 2)$, $(n = 5 \text{ și } l = 1)$, respectiv, $(n = 6 \text{ și } l = 0)$. După ocuparea acestor nivele se vor ocupa nivelele, pentru care este îndeplinită condiția $n + l = 7$, adică: $(n = 4 \text{ și } l = 3)$, $(n = 5 \text{ și } l = 2)$, $(n = 6 \text{ și } l = 1)$ și $(n = 7 \text{ și } l = 0)$.

Dacă sumarizăm toate cele prezentate mai sus putem să precizăm câteva concluzii:

- ❖ există doar doi atomi pentru care ultimele nivele energetice ocupate cu electroni, în atomul izolat, sunt descrise de quadruplet de forma $(1,0,0, y)$;
- ❖ după aceste elemente, există alte două elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(2,0,0, y)$;
- ❖ urmează un grup de șase elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(2,1, x, y)$;
- ❖ după acest grup de șase elemente, urmează un grup de două elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(3,0,0, y)$;
- ❖ din nou urmează un grup de șase elemente, pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(3,1, x, y)$;
- ❖ două elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(4,0,0, y)$;
- ❖ zece elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(3,2, x, y)$;
- ❖ șase elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(4,1, x, y)$;
- ❖ două elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(5,0,0, y)$;
- ❖ zece elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(4,2, x, y)$;
- ❖ șase elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(5,1, x, y)$;
- ❖ două elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(6,0,0, y)$;
- ❖ paisprezece elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(4,3, x, y)$;

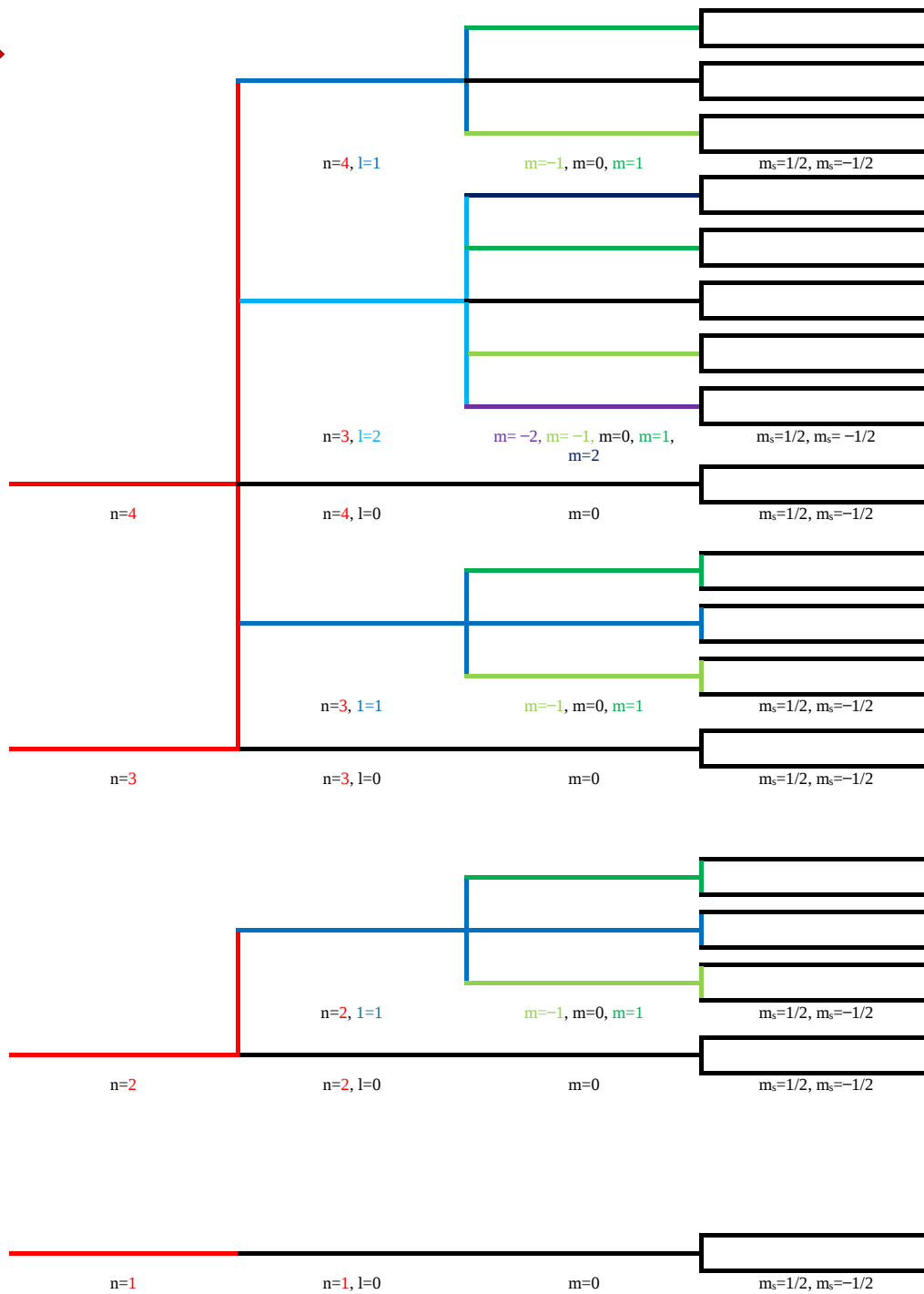
- ❖ zece elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(5, 2, x, y)$;
- ❖ șase elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(6, 1, x, y)$;
- ❖ două elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(6, 0, 0, y)$;
- ❖ paisprezece elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(5, 3, x, y)$;
- ❖ zece elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(6, 2, x, y)$;
- ❖ șase elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat, este descris de un quadruplet de forma $(7, 1, x, y)$;
- ❖ două elemente pentru care ultimul nivel energetic ocupat de electroni, în atomul izolat este descris de un quadruplet de forma $(8, 0, 0, y)$.

Ne oprim aici deoarece am atins o valoare a numărului de protoni sau electroni $Z=120$ (nucleul nostru flexibil ar avea 120 de protoni) și vorbim despre elemente chimice a căror existență este prevăzută prin prelungirea regulilor prezentate fără, însă, ca aceste elemente să fi fost descoperite (sau create artificial).

Prezentarea de mai sus, succintă și fără multe elemente de modelare matematică poate oferi câteva răspunsuri, aproape intuitive, referitoare la proprietățile diferitelor specii de atomi (elemente). În figura din pagina următoare se regăsește o diagramă a nivelelor energetice permise ale electronilor în atom (este vorba de același atom cu nucleul special).

Nu sunt precizate valorile energiilor pe fiecare nivel energetic deoarece pentru fiecare atom în parte valorile sunt diferite. Pentru a înțelege acest lucru trebuie doar să ne gândim la faptul că electronii caracterizați de quadrupletul $(2, 1, -1, \frac{1}{2})$ în atomul de fosfor și în atomul de sulf (vecin) nu vor avea aceeași valoare a energiei deoarece în cazul fosforului acest electron interacționează cu cei 15 protoni din nucleu în timp ce în atomul de sulf interacțiunea va fi cu cei 16 protoni din nucleu. Astfel, electroni caracterizați de aceiași quadruplet (același set de valori ale numerelor cuantice) în atomi din specii diferite, vor fi caracterizați de valori diferite ale energiilor.

În reprezentarea din pagina următoare trebuie menționat faptul că zonele albe nu conțin stări energetice în care să se poată afla un electron. Se poate observa, de asemenea, că densitatea nivelelor energetice permise crește odată cu creșterea valorii numărului cuantic principal. Pentru un atom de hidrogen izolat electronul va ocupa nivelul energetic cel mai coborât $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$.



Dacă acest atom interacționează (schimbă energie) cu medul exterior, electronul poate să ocupe (prin salt) nivelul energetic următor $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$,

care este foarte apropiat. Chiar dacă cele două stări energetice sunt foarte apropiate, această posibilitate conduce la o oarecare instabilitate a atomului. O soluție pentru această problemă este aceea de a ocupa nivelul energetic liber cu un alt electron.

În cazul atomului de heliu situația este foarte clară, deoarece cele două nivele energetice permise corespunzătoare lui $n = 1$ sunt ocupate de cei doi electroni. Heliul este un element chimic extrem de stabil. Nu există, natural, combinații chimice ale heliului, iar elementul se găsește sub formă de gaz monoatomic. Pentru a ioniza atomul de heliu ar fi necesară o cantitate foarte mare de energie (astfel încât unul dintre cei doi electroni să fie smuls din atom).

Concluzia este că sistemele atomice sunt stabile, dacă deasupra ultimului nivel energetic ocupat de electroni se află o zonă energetică suficient de largă, în care nu există nivele energetice permise.

1.2.2. Sistemul periodic al elementelor

Să pornim de la concluzia de mai sus și să o coroborăm cu setul de concluzii pe care le-am menționat în partea referitoare la modul, în care sunt ocupate nivelele electronice în atom.

Există doar două tipuri de atomi ai căror electroni sunt caracterizați de quadrupleturi de forma $(1, 0, 0, \frac{1}{2})$ sau $(1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ și acești doi atomi sunt atomul de hidrogen și atomul de heliu. Aceste două elemente se regăsesc, în Sistemul Periodic al Elementelor (fig. 1.1 și 1.2) în prima perioadă, cu heliul asociat (prin analogia datorată stabilității lui) grupei gazelor nobile. Următoarele elemente sunt caracterizate de faptul că ultimul electron se află pe un nivel energetic $(n, 0, 0, \frac{1}{2})$ sau $(n, 0, 0, -\frac{1}{2})$, toate aceste elemente se regăsesc, în Sistemul Periodic, în grupa 1 (IA) și se numesc metale alcaline. Stabilitatea atomilor acestor elemente crește dacă atomii respectivi *pierd* ultimul electron și devin ioni pozitivi. Grupa 2 (IIA) au ultimii doi electroni pe nivele energetice descrise de $(n, 0, 0, \frac{1}{2})$ și $(n, 0, 0, -\frac{1}{2})$, atomii elementelor din această grupă devin mai stabili dacă *cedează* cei doi electroni. Pentru elementele Grupei 13 (IIIA) ultimul electron din configurație este descris de un quadruplet de forma $(n, 1, -1, \frac{1}{2})$ și, înanitea lui (din punct de vedere energetic) se află doi electroni – caracterizați asemănător elementelor din Grupa 2, descriși de $(n-1, 0, 0, \frac{1}{2})$ și $(n-1, 0, 0, -\frac{1}{2})$. Atomii acestor elemente *cedează* trei electroni, devenind ioni pozitivi. Pentru Grupa 14 (IVA), fiind vorba de patru electroni – doi caracterizați de $(n, 1, -1, \frac{1}{2})$ și $(n, 1, -1, -\frac{1}{2})$ și doi de $(n-1, 0, 0, \frac{1}{2})$ și $(n-1, 0, 0, -\frac{1}{2})$ atomii acestor elemente nici nu *cedează* nici nu *primesc*

electroni. Grupa 15 (VA) – ultimul electron al atomului izolat este descris de $(n, 1, 0, \frac{1}{2})$ și, este evident că deasupra acestui nivel energetic sunt trei nivele energetice libere. Atomii elementelor din grupa 15 (5A) pot primi trei electroni astfel încât să asigure o configurație stabilă (ocuparea celor trei nivele energetice libere). Pentru atomii elementelor Grupei 16 (VIA) – există două nivele energetice libere și acești atomi pot accepta doi electroni devenind ioni negativi. În cazul elementelor Grupei 17 (VIIA), atomii izolați prezintă un nivel energetic liber și pot *accepta* un electron devenind ioni negativi.

1 (IA)	Număr atomic																18 (VIIIA)						
2 (IIA)	SIMBOL																2 (VIIIA)						
Nume element																							
Masa atomică [g/mol]																							
Densitate [g/cm ³]																							
Valență																							
3 Li Litiu 6.940 0.534 I	4 Be Beriliu 9.012 1.850 II															13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)		
5 B Bor 10.810 2.080 III	6 C Carbon 12.011 2.260 IV	7 N Azot 14.007 0.001 III	8 O Oxygen 15.999 0.001 II	9 F Fluor 18.998 0.002 I	10 Ne Neon 20.179 0.001 0													13 Al Aluminiu 26.982 2.700 III	14 Si Siliciu 28.085 2.329 IV	15 P Fosfor 30.974 1.823 III	16 S Sulf 32.060 2.070 VI	17 Cl Clor 35.453 0.003 VII	18 Ar Argon 39.948 0.002 0
11 Na Sodiu 22.990 0.968 I	12 Mg Magneziu 24.305 1.738 II	3 Li Litiu 6.940 0.534 I	4 Be Beriliu 9.012 1.850 II	5 B Bor 10.810 2.080 III	6 C Carbon 12.011 2.260 IV	7 N Azot 14.007 0.001 III	8 O Oxygen 15.999 0.001 II	9 F Fluor 18.998 0.002 I	10 Ne Neon 20.179 0.001 0	11 Na Sodiu 22.990 0.968 I	12 Mg Magneziu 24.305 1.738 II	13 Al Aluminiu 26.982 2.700 III	14 Si Siliciu 28.085 2.329 IV	15 P Fosfor 30.974 1.823 III	16 S Sulf 32.060 2.070 VI	17 Cl Clor 35.453 0.003 VII	18 Ar Argon 39.948 0.002 0						
19 K Potasiu 39.098 0.862 I	20 Ca Calciu 40.078 1.550 II	21 Sc Scandiu 44.956 2.985 III	22 Ti Titan 47.867 4.506 IV	23 V Vanadiu 50.942 6.000 V	24 Cr Crom 51.996 7.190 VI	25 Mn Mangan 54.938 7.190 IV	26 Fe Fier 55.845 7.874 III	27 Co Cobalt 58.933 8.900 IV	28 Ni Nichel 58.693 8.908 II	29 Cu Cupru 63.546 8.960 II	30 Zn Zinc 65.382 7.140 II	31 Ga Galiu 69.723 5.910 III	32 Ge Germaniu 72.631 5.323 IV	33 As Arsen 74.922 5.727 V	34 Se Seleniu 78.972 4.810 VI	35 Br Brom 79.904 3.103 VII	36 Kr Kripton 83.798 0.004 0						
37 Rb Rubidiu 85.468 1.532 I	38 Sr Stronțiu 87.621 2.640 II	39 Y Ytriu 88.906 4.472 III	40 Zr Zirconiu 91.224 6.520 IV	41 Nb Niobiu 92.906 8.570 V	42 Mo Molibden 95.951 10.280 VI	43 Tc Technetiu 98.906 11.490 VI	44 Ru Ruteniu 101.072 12.450 VI	45 Rh Rodiu 102.906 12.410 VI	46 Pd Paladiu 106.421 12.023 IV	47 Ag Argint 107.868 10.490 I	48 Cd Cadmiu 112.414 8.650 II	49 In Indiu 114.818 7.310 III	50 Sn Staniu 118.711 7.265 IV	51 Sb Antimoniu 121.760 6.697 V	52 Te Telur 127.603 6.240 VI	53 I Iod 126.905 4.933 VII	54 Xe Xenon 131.294 0.005 0						
55 Cs Cesiu 132.905 1.930 I	56 Ba Bariu 137.328 3.510 II	57-71 La-Lu Lantanide	72 Hf Hafniu 178.492 13.310 IV	73 Ta Tantal 180.948 16.690 V	74 W Wolfram 183.841 19.300 VI	75 Re Reniu 186.207 21.020 VII	76 Os Osmiu 190.233 22.590 VI	77 Ir Iridiu 192.217 22.560 VI	78 Pt Platină 195.085 21.450 VI	79 Au Aur 196.967 19.300 I	80 Hg Mercur 200.592 13.534 II	81 Tl Taliu 204.380 11.850 III	82 Pb Plumb 207.211 11.340 IV	83 Bi Bismut 208.980 9.780 V	84 Po Poloniu 209 9.196 VI	85 At Astat 210 6.350 VII	86 Rn Radon 222.018 9.730 0						
87 Fr Franciu 223.019 2.800 I	88 Ra Radium 226.025 5.500 II	89-103 Ac-Lr Actinide	104 Rf Rutherfordiu 261 23.2 IV	105 Db Dubniu 268 29.3 V	106 Sg Seaborgiu 269 35 VI	107 Bh Bohriu 270 37.1 VII	108 Hs Hassiu 270 41 VIII	109 Mt Meitneriu 278 37.4 VIII	110 Ds Darmstadtium 281 34.8 VIII	111 Rg Roentgeniu 282 38.7 VIII	112 Cn Coperniciu 285 23.7 VIII	113 Nh Nihoniu 286 16 VIII	114 Fl Fleroviu 289 14 VIII	115 Mc Moscoviu 290 13.5 VIII	116 Lv Livermoriu 293 12.9 VIII	117 Ts Tennessin 294 7.2 VIII	118 Og Oganesson 294 5 VIII						
119 Uue Ununennium 315 3 VIII	120 Ubn Unbinilium 299 7 VIII	121-126 Ubu-Ubh Unbiunium																					

Gaze nobile

Metaloide

Semiconductori

Actinide

Halogeni

Metale alcaline

Metale de tranziție

Necunoscut

Alte nemetale

Metale alcalino-pământoase

Lantanide

Fig. 1.1. Tabelul periodic al elementelor.

Toate cele descrise mai sus fac posibilă o clasificare a elementelor din sistemul periodic care ține cont de nivelul energetic pe care se află ultimul

electron din atomul izolat. Astfel, dacă ultimul electron se află pe un nivel energetic descris de un quadruplet de forma:

- $(n, 0, 0, \frac{1}{2})$ și/sau $-\frac{1}{2}$ – elementul este de tip s;
- $(n, 1, m, \frac{1}{2})$ și $-\frac{1}{2}$ – elementul este de tip p;
- $(n, 2, m, \frac{1}{2})$ și $-\frac{1}{2}$ – elementul este de tip d;
- $(n, 3, m, \frac{1}{2})$ și $-\frac{1}{2}$ – elementul este de tip f.

Astfel: toate elementele din Grupele 1 și 2 sunt elemente de *tip s*, toate elementele din Grupele 13-18 sunt elemente de *tip p*; toate elementele din grupele 3-12 sunt elemente de *tip d*; elementele de *tip f* sunt cele plasate în partea inferioară a sistemului periodic al elementelor în două serii orizontale de câte 14 elemente cunoscute, datorită similarității comportamentului chimic cu elementul de la începutul seriei, lantanide (Lantan), respectiv actinide (Actiniu).

1 (IA)	Număr atomic																18 (VIIIA)
H Hidrogen 1.008 252.87	Simbol Nume element Electronegativitate Temperatură de topire [°C] Temperatură de fierbere [°C]																He Heliu 4.003 252.20
2 (IIA)	3 (IIIB)	4 (IVB)	5 (VB)	6 (VIB)	7 (VIIB)	8 (VIII)	9 (VIII)	10 (VIII)	11 (IB)	12 (IIB)	13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18 (VIIIA)	
Li Litiu 6.941 1392	Be Beriliu 9.012 1287	B Bor 10.811 2076	C Carbon 12.011 3500	N Azot 14.007 -210	O Oxygen 15.999 -218.79	F Fluor 18.998 -253.67	Ne Neon 20.180 -248.6	Na Sodiu 22.990 97.794	Mg Magneziu 24.305 1091	Al Aluminiu 26.982 933	Si Siliciu 28.086 1414	P Fosfor 30.974 441.5	S Sulf 32.06 280.5	Cl Clor 35.45 -101.5	Ar Argon 39.948 -185.94		
19 (IIB)	20 (IIB)	21 (IIIB)	22 (IIIB)	23 (IIIB)	24 (IIIB)	25 (IIIB)	26 (IIIB)	27 (IIIB)	28 (IIIB)	29 (IIIB)	30 (IIIB)	31 (IIIB)	32 (IIIB)	33 (IIIB)	34 (IIIB)	35 (IIIB)	
K Potasiu 39.098 633.5	Ca Calciu 40.078 842	Sc Scandiu 44.956 1541	Ti Titan 47.88 1361	V Vanadiu 50.942 1600	Cr Crom 52.004 1907	Mn Mangan 54.938 1651	Fe Fier 55.845 1538	Co Cobalt 58.933 1495	Ni Nichel 58.693 1455	Cu Cupru 63.546 1083.62	Zn Zinc 65.38 419.53	Ga Galiu 69.723 2400	Ge Germaniu 72.64 938.23	As Arsen 74.922 2805	Se Seleniu 78.96 2202	Br Brom 79.904 588	
36 (IIB)	37 (IIB)	38 (IIB)	39 (IIB)	40 (IIB)	41 (IIB)	42 (IIB)	43 (IIB)	44 (IIB)	45 (IIB)	46 (IIB)	47 (IIB)	48 (IIB)	49 (IIB)	50 (IIB)	51 (IIB)	52 (IIB)	
Rb Rubidiu 85.468 688	Sr Stronțiu 87.62 777	Y Yttriu 88.906 1222	Zr Zirconiu 91.224 1331	Nb Niobiu 92.906 1361	Mo Molibden 95.94 2610	Tc Technetiu 98.906 2472	Ru Ruteniu 101.07 2440	Rh Rodiu 102.91 2440	Pd Paladiu 106.42 1554.9	Ag Argint 107.87 961.78	Cd Cadmiu 112.41 321.07	Cs Cesiu 132.91 2848	In Indiu 114.82 178	Sn Staniu 118.71 226.5	Sb Antimoniu 121.76 1635	Te Telur 127.6 988	
55 (IIB)	56 (IIB)	57-71 (IIIB)	72 (IIB)	73 (IIB)	74 (IIB)	75 (IIB)	76 (IIB)	77 (IIB)	78 (IIB)	79 (IIB)	80 (IIB)	81 (IIB)	82 (IIB)	83 (IIB)	84 (IIB)	85 (IIB)	
Cs Cesiu 132.91 2848	Ba Bariu 137.33 1845	La-Lu Lantanide	Hf Hafniu 178.49 1361	Ta Tantal 180.95 3017	W Wolfram 183.85 5593	Re Reniu 186.21 5630	Os Osmiu 190.23 5012	Ir Iridiu 192.22 4130	Pt Platină 195.08 3825	Au Aur 196.97 2970	Hg Mercur 200.59 1473	Tl Taluu 204.38 1612	Pb Plumb 207.2 1787	Bi Bismut 208.98 255.5	Po Poloniu 209 209	At Astatin 210 210	
86 (IIB)	87 (IIB)	88 (IIB)	89-103 (IIIB)	104 (IIB)	105 (IIB)	106 (IIB)	107 (IIB)	108 (IIB)	109 (IIB)	110 (IIB)	111 (IIB)	112 (IIB)	113 (IIB)	114 (IIB)	115 (IIB)	116 (IIB)	
Fr Franciu 223 650	Ra Radiu 226 700	Ac-Lr Actinide	Rf Rutherfordiu 261 2100	Db Dubniu 262 5100	Sg Seaborgiu 263 -	Bh Bohriu 264 -	Hs Hassium 265 -	Mt Meitneriu 266 -	Ds Darmstadtiu 267 -	Rg Roentgeniu 268 -	Cn Coperniciu 269 -	Nh Nihoniu 270 -	Fl Fleroviu 271 -	Mc Moscoviu 272 -	Lv Livermoriu 273 -	Ts Tennessiu 274 -	
119 (IIB)	120 (IIB)	121-126 (IIIB)	127 (IIB)	128 (IIB)	129 (IIB)	130 (IIB)	131 (IIB)	132 (IIB)	133 (IIB)	134 (IIB)	135 (IIB)	136 (IIB)	137 (IIB)	138 (IIB)	139 (IIB)	140 (IIB)	
Uue Ununennium 1189 0.36	Ubn Unbinilium 1211 0.31	Ubu-Ubh Unbihexium	Ubu Unbihexium 1241 0.31	Ubb Unbihexium 1241 0.31	Ubt Unbihexium 1241 0.31	Ubu Unbinilium 1241 0.31	Ubp Unbihexium 1241 0.31	Ubh Unbihexium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	
57 (IIIB)	58 (IIIB)	59 (IIIB)	60 (IIIB)	61 (IIIB)	62 (IIIB)	63 (IIIB)	64 (IIIB)	65 (IIIB)	66 (IIIB)	67 (IIIB)	68 (IIIB)	69 (IIIB)	70 (IIIB)	71 (IIIB)	72 (IIIB)	73 (IIIB)	
La Lantan 138.905 920	Ce Cetiu 140.12 925	Pr Practiniu 140.908 935	Nd Neodim 144.24 1024	Pm Prometiniu 144.913 1042	Sm Samarium 150.36 1072	Eu Europiu 151.964 826	Gd Gadoliniu 157.25 1312	Tb Terbiniu 158.925 1312	Dy Dysprosium 162.50 1356	Ho Holmiu 164.930 1461	Er Erbiu 167.259 1529	Tm Terbium 168.933 1554	Yb Ytterbiu 173.054 1562	Lu Lutetiu 174.967 1625	Hf Hafniu 178.49 1361	Ta Tantal 180.95 3017	
89 (IIIB)	90 (IIIB)	91 (IIIB)	92 (IIIB)	93 (IIIB)	94 (IIIB)	95 (IIIB)	96 (IIIB)	97 (IIIB)	98 (IIIB)	99 (IIIB)	100 (IIIB)	101 (IIIB)	102 (IIIB)	103 (IIIB)	104 (IIIB)	105 (IIIB)	
Ac Actiniu 227 11227	Th Toriu 232 1227	Pa Protactiniu 231 1227	U Uranu 238 12500	Np Neptuniu 237 11352	Pu Plutoniu 244 693	Am Americiu 243 693	Cm Curciu 247 1136	Bk Berkeliu 247 1136	Cf Californiu 251 986	Es Einsteiniu 252 986	Fm Fermi 257 1000	Md Mendeleviu 258 1000	No Nobeliu 259 1000	Lr Lawrenciu 262 1000	Hf Hafniu 178.49 1361	Ta Tantal 180.95 3017	
121 (IIIB)	122 (IIIB)	123 (IIIB)	124 (IIIB)	125 (IIIB)	126 (IIIB)	127 (IIIB)	128 (IIIB)	129 (IIIB)	130 (IIIB)	131 (IIIB)	132 (IIIB)	133 (IIIB)	134 (IIIB)	135 (IIIB)	136 (IIIB)	137 (IIIB)	
Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	Ubn Unbinilium 1241 0.31	
Gaze nobile Halogeni Alte nemetale Metaloide Metale alcaline Metale alcalino-pământoase Lantanide Metale de tranziție Actinide Necunoscut																	

alți atomi, valorile energiilor corespunzătoare nivelelor energetice din atomul izolat se modifică (tocmai datorită interacțiunii cu ceilalți atomi). Acesta este motivul pentru care, cu excepția atomilor de Helium, Neon, Argon, Kripton, Xenon și Radon, în natură nu există atomi liberi ai celorlalte elemente (cu excepția unor metale – Au, Pt, Hg și, uneori Pb). Trebuie menționat faptul că nucleul atomului de Radon este atât de mare încât se rupe (fisiune nucleară) emițând radiații nucleare dăunătoare pentru organismul uman.

Atomii celorlalte elemente vor evolua spre stări mai stabile (din punct de vedere energetic) prin diverse interacțiuni și formând, în acest mod, molecule sau structuri mai largi. Faptul că aceste interacțiuni conduc la realizarea unor sisteme de mai mulți atomi (molecule) a condus la ideea că aceste interacțiuni *leagă* doi sau mai mulți atomi și putem vorbi despre *legături chimice*.

1.2.3. Legături chimice

Atunci când un atom cedează electroni pentru a atinge o stare energetică mai stabilă se spune că are un caracter electropozitiv. Cedând electroni (fără a ceda și protoni din nucleu) sistemul respectiv va avea, în final, una, două sau trei sarcini electrice elementare necompensate și va fi, din punct de vedere electric, un ion pozitiv (E^{1+} , E^{2+} , E^{3+}). Numerele 1, 2 sau 3 reprezintă numărul de electroni cedați deci numărul de sarcini electrice elementare rămase necompensate și cu E a fost desemnat, în mod generic, simbolul chimic al elementului. În acest mod se comportă, în general, atomii elementelor din grupele 1, 2 și 13 (IA, IIA și IIIA).

1.2.3.1. Legătura ionică

Atunci când un atom acceptă electroni pentru a atinge o stare energetică mai stabilă se spune că are caracter electronegativ. Acceptând electroni (fără posibilitatea de a modifica și numărul de protoni din nucleu) sistemul respectiv va avea, în final, una, două sau trei sarcini electrice electronice necompensate și va fi, din punct de vedere electric, un ion negativ (E^{1-} , E^{2-} , E^{3-}). Numerele 1, 2 sau 3 reprezintă numărul de electroni acceptați. În acest mod se comportă, în general, atomii elementelor din grupele 15, 16 și 17 (VA, VIA, VIIA).

În acest fel se poate vorbi despre *legătura ionică*. Se presupune (este un model care explică cele mai multe proprietăți ale acestor substanțe) că în urma cedării unui electron atomul de sodiu se transformă (fără efecte asupra valorilor energetice permise) într-un ion. Pe de altă parte – să luăm, de exemplu – clorul acceptă un electron devenind ion negativ. Presupunând că un atom de sodiu și unul de clor se află cumva aproape unul de celălalt vor

schimba acest electron (numit electron de valență) devenind ioni. Ionii, după cum este cunoscut din electrostatică, dacă poartă sarcini electrice de semne contrare, se atrag stabilind o legătură între ei, astfel încât ambii atomi să se afle cumva aproape de electronul schimbat. Se formează astfel o legătură ionică (un ansamblu de doi atomi – în acest caz – realizat ca urmare a interacțiunii electrostatice), adică o moleculă, clorura de sodiu (sare de bucătărie).

În fizică se spune că electronul de valență al sodiului este delocalizat pe atomul de clor. În chimie, se știe, că toate combinațiile dintre elemente cu caracter electrochimic opus (electropozitiv și, respectiv, electronegativ) sunt combinații ionice. În fig. 1.3 este reprezentată schematic realizarea legăturii ionice între atomii de cesiu și brom.

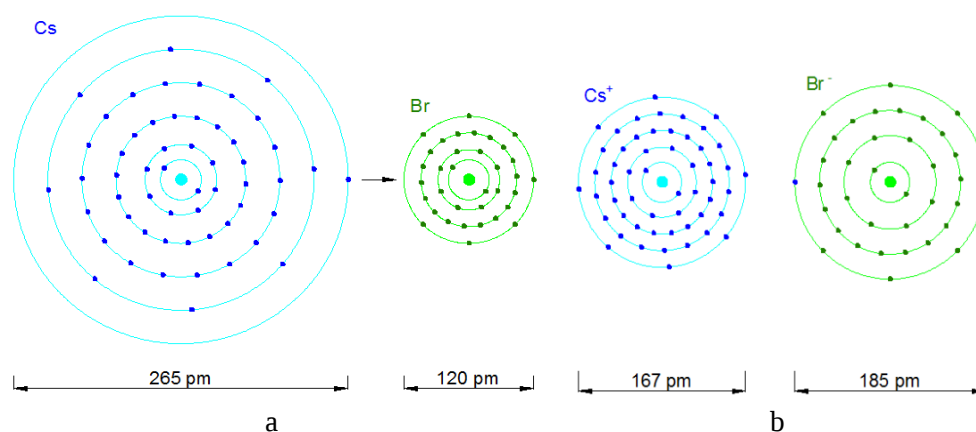


Fig. 1.3. Legătura ionică în structura bromurii de cesiu (CsBr): a) cedarea electronului de către atomul de Cs; b) formarea ionilor de Cs^+ și Br^- .

1.2.3.2. Legătura covalentă

Ce se întâmplă cu atomii elementelor grupei 14 (IVA) și cu atomii elementelor din grupele de 3 la 12 (de la IB la VIIIB)? Pentru primul caz este evident faptul că un astfel de atom ar trebui să cedeze sau să accepte patru electroni pentru a asigura o bandă suficient de largă de nivele energetice libere astfel încât să asigure stabilitatea sistemului atomic. Modelul folosit actualmente pentru a descrie comportamentul chimic al acestor elemente este acela al *legăturii covalente* (legătură ce se stabilește între atomi aparținând grupei 14 (IVA) și atomi cu caracter electronegativ sau între atomi cu caracter electronegativ). În acest model electronii de valență (cei aflați pe ultimul nivel energetic parțial ocupat) sunt puși în comun de doi sau mai mulți atomi astfel încât fiecare dintre atomii participanți să atingă o stare mai stabilă. Un alt model, mai rafinat și care explică diferențe de comportament ale compușilor covalenți, este momentul

hibridizării atomilor. Acest model presupune că, în prezența altor atomi, valorile energiilor electronilor se modifică ușor, pentru fiecare nivel energetic ce caracterizează un electron de valență. Astfel, un atom de carbon se poate afla într-o stare de hibridizare sp^3 permițând patru legături simple, sp^2 permițând o legătură dublă și două simple sau două duble sau sp permițând o legătură triplă și una simplă.

Pentru primul caz modelul descrie foarte bine structura diamantului dar și proprietățile metanului, tetraclorurii de carbon, alcanilor – este ca și cum fiecare electron de valență al carbonului ar fi pus în comun cu câte un electron de valență al fiecăruia dintre ceilalți atomi. În al doilea caz, sunt explicate proprietățile alchenelor dar și proprietățile dioxidului de carbon (fiecare dintre atomi este hibridizat sp^2 astfel că se poate spune că fiecare dintre cei doi atomi de oxigen pune în comun câte doi electroni (cei de valență) cu câte doi (din cei patru) ai atomului de carbon. Dioxidul de carbon este un compus foarte stabil din punct de vedere chimic (el este desfăcut în componente de către plante – în timpul fotosintezei – cu eliberarea oxigenului). Cel de-al treilea caz explică proprietățile alchinelor dar și proprietățile acidului cianhidric HCN (cu o triplă legătură între azot și carbon, ambii hibridizați sp). În fig. 1.4 sunt reprezentate legăturile covalente care se formează într-o moleculă de apă și una de metan.

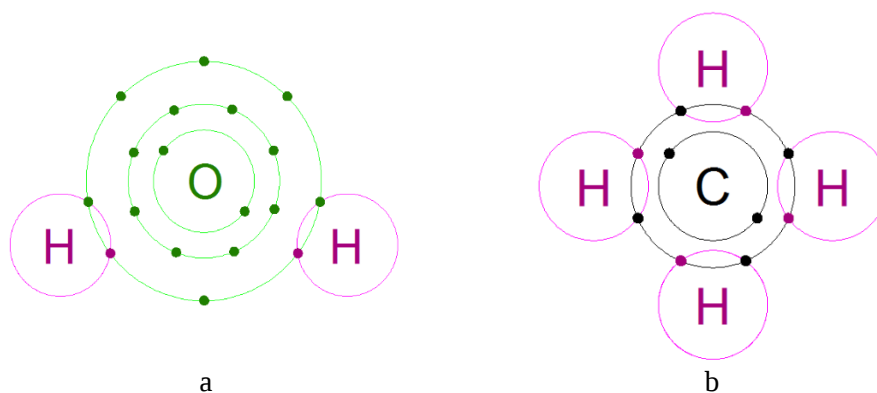


Fig. 1.4. Legăturile covalente ale moleculei de apă (a) și a celei de metan (b).

În esență, se consideră că, în cazul stabilirii legăturilor covalente se formează orbitali moleculari care acoperă moleculele formate. Cu alte cuvinte, la nivelul fiecăruia dintre atomii participanți, datorită interacțiunilor, nivelele energetice libere fuzionează, atingând valori egale ale energiei, pentru fiecare dintre atomii participanți și electronii de valență se mișcă în jurul moleculei. În acest caz se spune că electronii de valență sunt delocalizați pe moleculă. Proprietățile materialelor bazate pe legături

covalente admit că electronii delocalizați nu pot părăsi molecula respectivă migrând la o altă moleculă.

1.2.3.3. Legătura metalică

În cazul celorlalte grupe, comportamentul atomilor elementelor este diferit. Cu excepția atomilor elementelor din grupele 3, 11 și 12 (IB, IIB, IIIB), care se comportă ca atomii elementelor din grupele 1, 2 și 13 (IA, IIA și IIIA), atomii celorlalte elemente au un comportament care nu se poate încadra într-un tipar. Din acest motiv elementele de *tip d* sunt dintre cele mai interesante din punctul de vedere al materialelor ceramice. Și, în aceeași situație, dar cu o complexitate mult mai mare se regăsesc și elementele de tip *f*. Toate elementele prezentate mai sus se numesc, generic, metale.

În ceea ce privește metalele situația nu este foarte simplă, deoarece într-un cristal metalic toți atomii au caracter electronegativ – adică toți atomii evoluează spre stări mai stabile cedând electroni. Proprietățile cristalelor metalice (luciu metalic, opacitate, bună conductivitate electrică, bună conductivitate termică) permit construirea unui model – relativ simplu de înțeles – acest model poartă denumirea de modelul *legăturii metalice* (fig. 1.5). Toți atomii din volumul cristalului cedează electronii de valență, iar ionii rămași ocupă poziții oarecum fixe într-o rețea geometrică stabilită ca urmare a stabilirii unor echilibre rezultate în urma interacțiunilor electrostatice (ceea ce explică faptul că metalele sunt, în general, solide elastice). În același timp, toți electronii de valență sunt delocalizați pe tot cristalul, adică aparțin în egală măsură oricărui atom din rețea și în plus, acești electroni formează un nor ai cărui constituenți se mișcă liber în spațiile interatomice (aceasta explică opacitatea metalelor și foarte buna conductivitate termică).

Din perspectiva nivelelor energetice este acceptat faptul că fiecare nivel energetic din atomul izolat se transformă (în cristalul metalic) într-o bandă de nivele energetice (care conține atâtea subnivele câți atomi se află în cristal). În acest context avem, pe de o parte, benzi energetice corespunzătoare nivelelor energetice ocupate de electroni (benzi energetice de valență) și benzi energetice corespunzătoare nivelelor energetice libere (benzi energetice de conducție). În mod evident există mai multe benzi de valență și mai multe benzi de conducție dar cele mai importante sunt banda de valență corespunzătoare ultimelor nivele energetice ocupate în atomul izolat (și este desemnată ca *banda de valență*) și banda corespunzătoare primului nivel energetic liber din atomul izolat (și este desemnată ca *banda de conducție*). În cazul metalelor aceste benzi se suprapun permițând o mare libertate de mișcare a electronilor în condițiile în care există dezechilibre în exteriorul metalului. Există substanțe în cazul cărora cele două benzi sunt

separate de o bandă cuprinzând nivele energetice interzise (corespunzătoare zonelor albe prezentate în figura de la pagina 14). În funcție de lărgimea benzii interzise, solidele sunt clasificate în: conductori, semiconductori și izolatori, cu referire la comportamentul lor atunci când în două puncte ale lor sunt aplicate diferențe de potențial electric. Ceea ce este important de reținut este faptul că, în cazul legăturii metalice, se consideră că toți electronii de valență sunt *delocalizați pe cristal*.

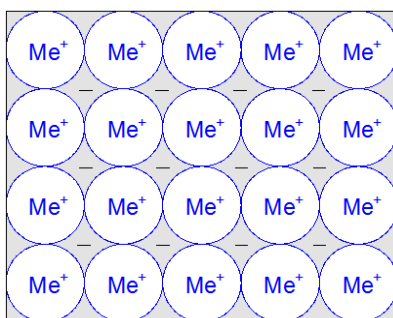


Fig. 1.5. Reprezentare schematică a legăturii metalice.

1.2.3.4. Legătura Van der Waals

Legăturile Van der Waals sunt mai greu de explicat pornind de la modelele atomice, deoarece ele corespund unor interacțiuni dipolare (un dipol este un ansamblu alcătuit dintr-un purtător de sarcină electrică negativă și un purtător de sarcină electrică pozitivă care se află la o distanță fixă unul față de celălalt). Astfel de structuri (molecule dipolare) prezintă apa (ca cel mai reprezentativ exemplu). Atunci când o cantitate oarecare de sare (moleculă bazată pe legătura ionică) este pusă în apă, dipolii apei se vor orienta cu polul pozitiv spre ionul negativ și cu polul negativ spre ionul pozitiv. Aceste interacțiuni sunt mult mai slabe decât interacțiunea care ține ionii împreună dar, atunci când un ion este înconjurat de suficiente molecule de apă el poate fi scos din legătura chimică, modificând, astfel, și echilibrul vecinilor săi ionici. Acesta este modul în care poate fi explicată solubilitatea în apă a sărurilor, proces care se numește hidroliza sărurilor. Un alt aspect interesant este acela că există săruri care nu cristalizează în absența apei (săruri hidrate).

Dacă am reușit să creăm un model intuitiv al interacțiunii cu un dipol putem spune că așa numita *legătură Van der Waals* este o interacțiune de tip dipolar (interacțiune între dipoli), quadrupolar sau multipolar (un quadrupol este o structură care, la un moment dat poate avea patru poli electrici, în timp ce, un multipol este o structură care la un moment dat poate avea mai mulți poli electrici). De cele mai multe ori o moleculă cu mulți atomi este o moleculă multipolară permanentă. Existența polilor

înseamnă aglomerări de sarcină negativă sau pozitivă într-o anumită parte a moleculei, nu înseamnă că sarcina electrică este uniform distribuită în moleculă. Nucleele atomilor care alcătuiesc molecula reprezintă, în mod evident poli pozitivi. Polii negativi sunt reprezentați fie de electronii (alții decât cei de valență) care sunt concentrați în jurul nucleelor respective sau, datorită mișcării electronilor de valență (multipoli momentani) care, în mișcarea lor, pot conduce la densități mai mari de sarcină în anumite puncte din moleculă. În fig. 1.6 este reprezentată schematic realizarea legăturii van der Waals între molecule de clorura de hidrogen (HCl), în care dipolul pozitiv este hidrogenul, iar dipolul negativ este clorul.

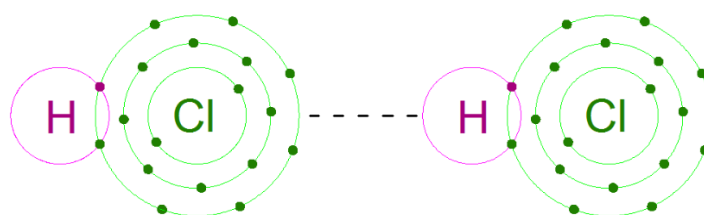


Fig. 1.6. Reprezentare schematică a legăturii van der Waals între molecule de HCl.

Legătura Van der Waals este o legătură mult mai slabă decât legătura ionică sau decât legătura covalentă, având în vedere numărul foarte mare de sisteme participante, poate conduce la formarea unor structuri solide. Trebuie precizat și faptul că legăturile Van der Waals sunt legături care se stabilesc pe distanțe foarte scurte și, în general, interacțiunile dintre molecule pot fi de tip atractiv sau de tip repulsiv (în acest din urmă caz asigură dispersia).

1.2.3.5. Legătura de hidrogen

Legătura de hidrogen reprezintă un tip de legătură observată între substanțele în care există atomi de hidrogen legați de atomi ai elementelor foarte electronegative (azot, oxigen, fluor și, uneori, carbon). Sunt legături foarte slabe. Astfel se presupune că legătura de hidrogen apare ca efect al interacțiunii electrostatice dintre un atom de hidrogen legat covalent și al cărui electron este oarecum delocalizat pe moleculă și un alt atom (sau ansamblu de atomi) electronegativ care atrage nucleul de hidrogen al cărui electron este delocalizat pe molecula covalentă și deci este, de fapt, un ion pozitiv. Aceste legături pot apărea în interiorul aceleiași molecule (legături de hidrogen intra-moleculare) sau între molecule diferite (legături de hidrogen inter-moleculare). Acest tip de legătură poate explica, pe de o parte hidroliza apei și, pe de altă parte, structura proteinelor care alcătuiesc acidul dezoxiribonucleic. Acum este momentul în care putem completa exemplul

interacțiunii dintre dipolii apei și moleculele de apă spunând că legăturile de hidrogen asigură izolarea ionilor de clor și sodiu. Mai mult decât atât, se consideră că legăturile de hidrogen sunt foarte importante în cazul polimerilor explicând modul în care lanțurile polimerice se cuplează între ele. În fig. 1.7 este reprezentată schematic legătura de hidrogen formată între o moleculă de amoniac (NH_3) și o moleculă de apă.

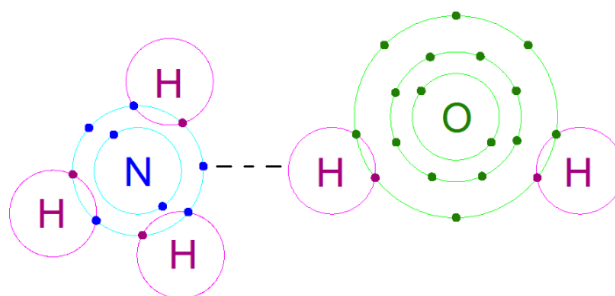


Fig. 1.7. Reprezentare schematică a legăturii de hidrogen.

1.2.4. Energii de legătură

Din cele prezentate până acum s-ar putea spune că folosind modelul interacțiunii electrostatice se poate explica oricare dintre tipurile de legături chimice. Nu este adevărat. Un ion pozitiv și un ion negativ se atrag și, mai devreme sau mai târziu se vor uni sistemul redevenind neutru din punct de vedere electric. Atunci de ce există sarea de bucătărie? Este simplu, dacă nu uităm ce am discutat la structura atomului. Într-un sistem, sau sistem atomic, nu pot exista doi electroni caracterizați de aceeași valoare a energiei. În mecanica cuantică se poate arăta că la o distanță mică între doi atomi apar interacțiuni de tip repulsiv așa încât molecula de clorură de sodiu se poate forma numai dacă distanța dintre cei doi ioni asigură anularea reciprocă a efectului repulsiv al interacțiunilor cuantice cu efectul atractiv al interacțiunii electrostatice dintre cei doi ioni.

Încă odată, se dovedește faptul că ceea ce ne înconjoară arată, așa cum arată, pentru că foarte jos, la nivel atomic, se stabilesc echilibre în situații dintre cele mai diverse și totul pentru că orice sistem (inclusiv un atom) tinde spre echilibru. Dacă vom spune că în stări de echilibru energia atinge valoarea minimă, atunci am mai făcut un pas înainte spre a înțelege lumea în care trăim.

Există, așadar, interacțiunea electrostatică (atractivă sau repulsivă și dependentă de distanță), interacțiuni de origine cuantică (repulsive și dependente de distanță), interacțiuni multipolare – incluzând toate interacțiunile dipol-dipol, dipol-quadrupol, dipol-multipol, quadrupol-

quadrupol, quadrupol multipol și multipol-multipol – (attractive sau repulsive, dependente de distanță). Dacă toate sunt dependente de distanță, ce le face diferite? Interacțiunea electrostatică se manifestă la orice distanță (fiind cu atât mai intensă cu cât distanța este mai mică), iar celelalte se manifestă numai la distanțe mici.

Este greu de determinat energia pe legătură (câtă energie se eliberează la formarea moleculei) dar, se poate lucra, cu energia de legătură, definită ca acea cantitate de energie ce trebuie furnizată unui mol de substanță pentru a distruge o anumită legătură. Unitatea de măsură a acestei mărimi, în chimie, este 1 kJ/mol sau 1 kcal/mol . Din acest punct de vedere legătura ionică ocupă primul loc (fiind considerată cea mai tare legătură chimică) valorile energiei de legătură situându-se între 4 și 4000 kJ/mol . În cazul legăturilor covalente energia de legătură are valori cuprinse între 200 și 1000 kJ/mol .

Trebuie menționat faptul că, așa după cum a fost arătat, legăturile covalente pot fi simple, duble sau, uneori, triple și, din acest punct de vedere energiile de legătură sunt 200 până la 500 kJ/mol pentru legătura covalentă simplă, 500 până la 700 kJ/mol pentru legătura covalentă dublă și, în final, 800 până la 1000 kJ/mol pentru legătura covalentă triplă. Să observăm că nu sunt specificați atomii care formează legăturile covalente respective dar este de așteptat ca legăturile simple dintre carbon și hidrogen să nu aibă aceeași valoare a energiei de legătură ca și legăturile simple carbon-clor.

În cazul legăturilor Van der Waals energia de legătură are valori cuprinse între 40 kJ/mol și 400 kJ/mol , dar aceste valori caracterizează numai legăturile dipolare (nu sunt luate în calcul celelalte interacțiuni amintite mai sus). Legăturile de hidrogen sunt legături slabe (cele mai slabe legături chimice) și valorile energiei de legătură sunt situate între 5 kJ/mol și 40 kJ/mol . Se poate observa că nu există o evaluare a energiei de legătură pentru metale și aceasta deoarece legătura metalică nu este considerată o legătură chimică.

După cum a fost deja precizat că între constituenții substanței se manifestă atât interacțiuni de tip atractiv (care ar conduce la colapsul substanței) cât și legături de tip repulsiv. Între efectele acestor interacțiuni se stabilesc echilibre (adică efectele repulsiei sunt anulate de efectele atracției) dar numai atunci când distanțele dintre atomi (sau molecule) au anumite valori. Valorile distanțelor depind de foarte mulți parametri dar, în primul rând, de temperatură. În plus, pentru toate solidele se poate presupune că, într-o stare ideală, constituenții ar fi imobili – de fapt, datorită interacțiunilor, constituenții efectuează mici oscilații în jurul unor poziții de echilibru.

1.3. Structura cristalină

Marea majoritate a metalelor, un număr mare de materiale ceramice și sărurile, după solidificare, prezintă *structură cristalină*, în care atomii se autoorganizează (prin stabilirea echilibrului repulsiv-atractiv), formând un aranjament spațial ordonat al atomilor sau ionilor în structura materialelor în stare solidă. Exemple, în acest sens, sunt oțelurile, fontele, aliajele de aluminiu, aliajele de cupru, diamantul, gheața, alumina, grafitul, sarea de bucătărie etc. Aceste solide se numesc solide cristaline.

Există și solide în cazul cărora nu există o distribuție ordonată a constituenților, deoarece echilibrele se stabilesc în urma interacțiunilor slabe (Van der Waals sau de hidrogen) și astfel de solide se numesc *amorfe* (*structură amorfă*). Materiale cu structură amorfă sunt aliajele formate din componente precum fier, nichel și cobalt, aliajele pe bază de zirconiu, sticla, carbonul amorf, siliciul amorf, borul, polimetacrilatul de metil, policlorura de vinil etc.

Există două tipuri de structuri cristaline:

➤ *Monocristalină*, care prezintă o singură geometrie regulată a rețelei cristaline în tot volumul și deci, solidul însuși este un cristal (monocristal);

➤ *Policristalină*, care este formată din mai multe monocristale denumite *grăunți cristalini* cu forme, dimensiuni și orientări diferite.

Unele materiale pot prezenta o structură mixtă alcătuită din zone cristaline și zone amorfe, fiind denumită *mezomorfă* sau *semicristalină*. Această structură, în general, reprezintă o stare de tranziție de la structura cristalină la structura amorfă și poate fi întâlnită în structura topiturilor metalice, unor tipuri de materiale ceramice și materiale polimerice.

Structurile cristaline variază într-un număr foarte mare, începând de la structuri relativ simple caracteristice metalelor și până la structuri foarte complexe caracteristice unor polimeri sau ceramice. Structura cristalină reprezintă o *rețea cristalină spațială*, iar punctele rețelei în care sunt poziționați atomii sau ionii se numesc *nodurile rețelei*. De obicei, rețelele cristaline sunt formate din entități mici repetabile (sisteme cristaline) denumite *celule unitare* sau *elementare*, în funcție de care se definește geometria rețelei structurii cristaline respective.

Elementele componente ale structurii cristaline sunt:

➤ *Șirul reticular*, care este o rețea unidimensională și reprezintă una dintre cele trei direcții ale rețelei spațiale, de-a lungul cărora sunt situați atomii la distanțe egale (fig. 1.8a). Distanța dintre centrele atomilor se numește *constantă reticulară*. Sunt trei constante reticulare *a*, *b* și *c*, care reprezintă distanțele egale dintre atomii dispuși pe cele trei axe arbitrare *Ox*, *Oy* și *Oz*.

➤ *Rețeaua cristalină plană*, care este o rețea bidimensională și se formează prin translația șirurilor reticulare de-a lungul a două direcții ale rețelei spațiale la distanțe egale (fig. 1.8b). Constantele reticulare ale rețelei plane sunt a și b . Punctele de intersecție ale șirurilor reticulare formează nodurile rețelei, în care sunt poziționați atomii.

➤ *Celula cristalină elementară*, care este cea mai mică entitate de formă paralelipipedică formată dintr-un anumit număr de atomi, care reprezintă un sistem cristalin (fig. 1.8c). Prin translația celulelor elementare de-a lungul celor trei axe de coordonate se formează rețeaua cristalină spațială (fig. 1.8d).

Elementele caracteristice ale celulei elementare sunt :

- Tipurile de atomi și razele atomice R ale acestora;
- Parametrii liniari a , b și c și parametri unghiulari α , β și γ ai celulei;
- Numărul de atomi ai unei celule $N = \frac{N_C}{8} + \frac{N_F}{2} + N_V$, unde N_C este numărul de atomi situați în colțurile celulei, N_F este numărul de atomi poziționați pe fețele celulei și N_V este numărul de atomi poziționați în interiorul celulei;
- Numărul de coordinație NC , care reprezintă numărul atomilor vecini a unui atom cu care formează legături directe;
- Coeficientul de compactitate $\eta = \frac{N \cdot V_a}{V_c}$, unde N este numărul de atomi al celulei, V_a este volumul unui atom și V_c este volumul celulei.

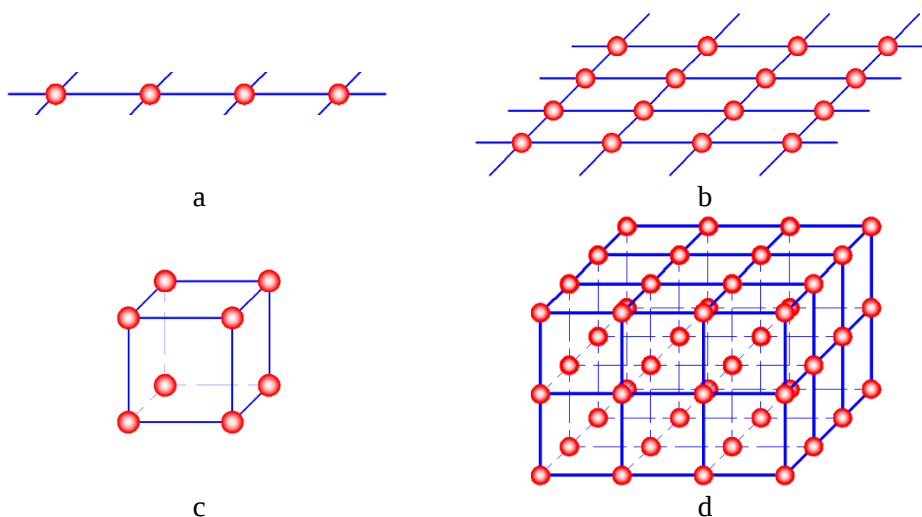


Fig. 1.8. Structura cristalină: a) șirul reticular; b) rețeaua cristalină plană; c) celula cristalină elementară și d) rețeaua cristalină spațială.

Există 7 tipuri de sisteme cristaline, care diferă în funcție de parametri liniari și unghiulari și sunt repartizate în 14 moduri de organizare

repetabilă, simetrică și periodică atomilor în rețeaua cristalină spațială a materialelor solide, numite rețele Bravais (tabelul 1.1).

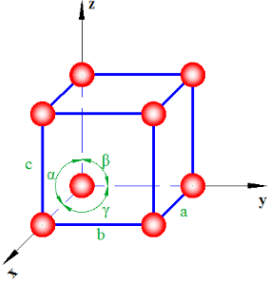
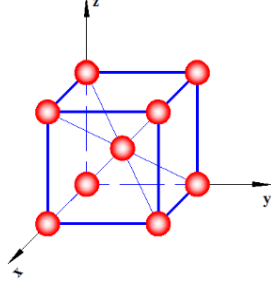
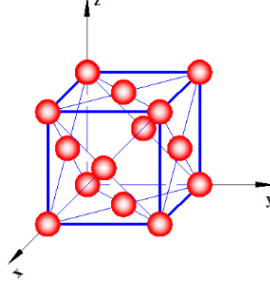
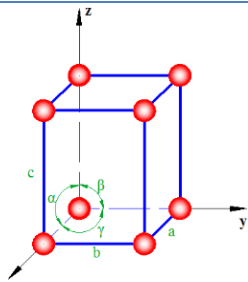
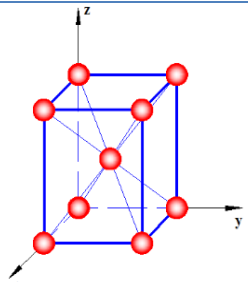
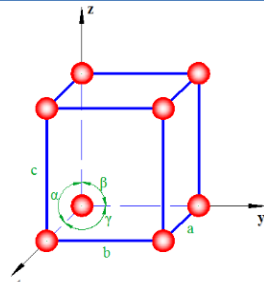
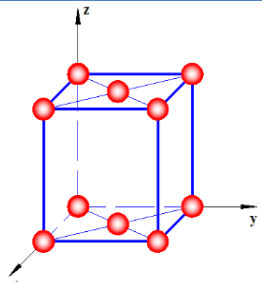
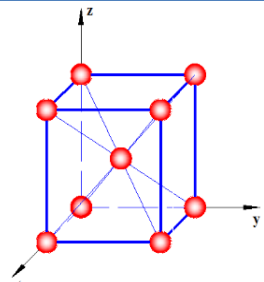
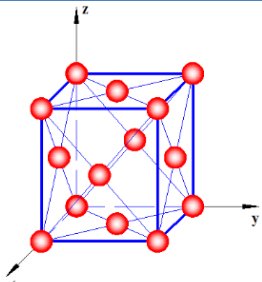
În cazul metalelor se observă o dependență a distribuției regulate a constituenților (atomi) de valoarea temperaturii la care are loc cristalizarea. Acest fenomen poartă denumirea de *alotropie*. Deși sunt alcătuite, fundamental, din aceiași constituenți formele alotropice prezintă proprietăți mecanice diferite. În acest context s-ar putea discuta despre distanțele interatomice (adică cele trei constante ale rețelei cristaline). Cele trei constante ale unei rețele cristaline reprezintă o consecință a stabilirii unor echilibre între interacțiunile de tip atractiv și cele de tip repulsiv dintre atomii constituenți, dar acestea sunt puternic influențate de valoarea temperaturii sistemului. Cu cât valoarea temperaturii este mai mare cu atât agitația termică este mai mare iar echilibrele dintre cele două tipuri de interacțiuni se stabilesc la distanțe mai mari. La acest nivel, agitația termică se manifestă prin două aspecte: pe de o parte crește viteza cu care se deplasează electronii liberi și, pe de altă parte, crește amplitudinea vibrațiilor atomilor plasați în nodurile rețelei cristaline. Odată cu scăderea valorii temperaturii (fenomenul de solidificare) intensitatea agitației termice scade, permițând realizarea echilibrului menționat mai sus. Odată cu apariția unui germen de cristalizare (o mică zonă din volumul materialului în care atomii au fost ordonați) cristalizarea continuă prin asocierea la structura germenului a din ce în ce mai mulți atomi. Acest proces poate avea loc în același timp, în mai multe puncte din volumul lichid al metalului.

La o analiză microscopică a solidului obținut (orice metal) se poate observa că sistemul nu este un monocristal ci este un agregat policristalin alcătuit din așa numiți grăunți metalografici. Se pot crește, totuși, monocristale metalice dar condițiile de cristalizare trebuie menținute cu mai multă strictețe. Una dintre condiții este legată de menținerea constantă a valorii temperaturii în tot volumul lichid ceea ce, evident, este aproape imposibil pentru volume mari. Monocristalele metalice au aplicații în electronică, în industria senzorilor și detectoarelor unde prețurile sunt acceptate. Pentru aplicații uzuale ale metalelor nu se justifică investiții masive pentru a obține monocristale de dimensiuni mari.

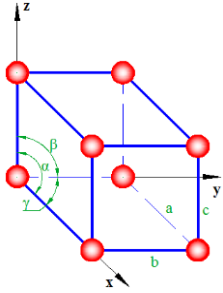
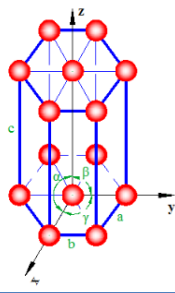
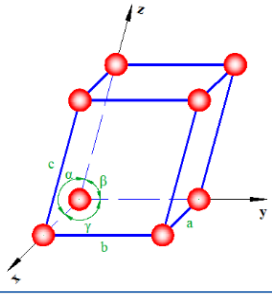
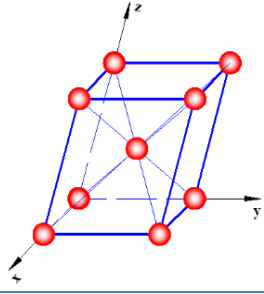
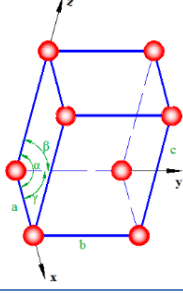
La nivel macroscopic, după cum aminteam, formele alotropice au proprietăți diferite și, din acest motiv, pentru foarte multe metale și aliaje se aplică tratamente termice speciale care să permită extinderea fazei alotropice mai importante pentru o anumită aplicație (tehnicele de călire ale oțelurilor).

În afara solidelor cristaline – formate fie pe baza legăturilor ionice, fie pe baza legăturilor metalice – se constată că există și solide cristaline formate pe baza legăturilor covalente. În această categorie se încadrează diamantul, silicații, carburile metalice.

Tabelul 1.1. Tipuri de sisteme cristaline

1. Sistem cubic: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
Cubic primitiv (CP)	Cubic cu volum centrat (CVC)	Cubic cu fețe centrate (CFC)
		
2. Sistem tetragonal: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
Tetragonal primitiv (TeP)	Tetragonal cu volum centrat (TeVC)	
		
3. Sistem ortorombic: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		
Ortorombic primitiv (OP)	Ortorombic cu baze centrate (OBC)	
		
Ortorombic cu volum centrat (OVC)	Ortorombic cu fețe centrate (OFC)	
		

Tabelul 1.1. Tipuri de sisteme cristaline

4. Sistemul trigonal (romboedric): $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Trigonal primitiv (TP)	
	
5. Sistemul hexagonal: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ$ și $\gamma = 120^\circ$	
Hexagonal primitiv (HP)	
	
6. Sistemul monoclinic: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Monoclinic primitiv (MP)	Monoclinic cu volum centrat (MVC)
	
7. Sistemul triclinic: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	
Triclinic primitiv (TrP)	
	

Toate aceste materiale au durități mari și puncte de topire înalte (valorii ridicate ale temperaturii de topire). Așadar, s-ar putea spune că aceste cristale sunt mai *bine legate* decât cele ionice sau metalice. Răspunsul este dat de configurația în care sunt delocalizați electronii: în cazul metalelor electronii de valență sunt delocalizați pe cristalul metalic iar creșterea valorii temperaturii conduce la creșterea energiei lor cinetice și deci la probabilitatea ca mișcarea lor să contribuie la destabilizarea rețelei, în care atomii din noduri efectuează mișcări de vibrație cu amplitudine din ce în ce mai mare; în cazul cristalelor ionice, electronii de valență ai atomului donor sunt delocalizați pe atomul acceptor și, la creșterea valorii temperaturii, crește amplitudinea oscilațiilor ionilor în nodurile rețelei care poate conduce la eliberarea unui ion din rețea, urmată de dezechilibrarea acesteia și de eliberarea altui ion și așa mai departe; în cazul cristalelor covalente, electronii de valență ai atomilor constituenți ai moleculei sunt delocalizați pe moleculă, adică sunt mult mai bine legați ceea ce conduce la legături puternice, care explică proprietățile macroscopice ale acestor cristale.

Distribuții regulate ale constituenților unui sistem se regăsesc și în faza lichidă numai că aceste distribuții regulate sunt observate numai pe distanțe foarte mici (spre deosebire de cristale unde sunt observate pe distanțe mari). Când facem referire la distanțe mici și la distanțe mari comparația se face cu dimensiunile atomilor. Distanțe mici înseamnă 100-1000 de diametre atomice, distanțe mari înseamnă peste 10^4 diametre atomice. Modelul ordinii locale în lichid poate fi utilizat pentru a explica solidificarea materialelor.

Există sisteme solide în care, chiar dacă există mici zone caracterizate de ordine locală, acest lucru nu este observabil în tot volumul sistemului - aceste sisteme se numesc amorse și din această categorie fac parte sticla, ceara, parafina, polimerii. Pentru a nu genera confuzii precizăm că în cazul metalelor grăunții metalografici sunt adiacenți astfel încât volumul policristalului prezintă structură cristalină în toate punctele lui (chiar dacă este vorba de grăunți metalografici diferiți). În cazul solidelor amorse chiar dacă există zone de ordine locală (mici zone în care există o distribuție ordonată spațial a atomilor) acestea sunt separate de zone extinse în care nu se poate evidenția nicio ordine.

Pentru majoritatea solidelor amorse sunt valabile două observații: nu prezintă punct de topire (adică nu există o valoare a temperaturii de topire) ci sunt caracterizate de o valoare a temperaturii la care începe topirea, dar valoarea temperaturii sistemului crește și, dacă sunt răcite (unele mai mult, unele mai puțin) se cristalizează, dar cristalele sunt foarte slabe (de cele mai multe ori devin casante).

1.4. Defectele structurii cristaline

Materialele cu structură cristalină în realitate nu prezintă un aranjament ideal al atomilor (perfect ordonat și periodic), dar este însoțit de diverse imperfecțiuni sau devieri, numite *defecte*. Aceste defecte pot să apară în structura materialelor cristaline datorită aplicării diverselor procedee tehnologice de formare (turnare, injectare, presare, sinterizare, depunere etc.), prelucrare prin deformare plastică (forjare, laminare, tragere, extrudare, ambutisare etc.) a materialelor și prin aplicarea tratamentelor termice (călire, recoacere, termomecanice, termochimice ș.a.).

Proprietățile electrice, magnetice și mecanice ale diverselor tipuri de materiale depind de structura acestora și adeseori de prezența defectelor rețelilor cristaline, care influențează comportamentul lor (rezistența mecanică la diverse solicitări statice și dinamice, difuzia, conductivitatea electrică, permitivitatea dielectrică, permeabilitatea magnetică etc.). Astfel, pentru studiul comportamentului materialelor supuse la solicitări mecanice, în anumite condiții, este necesară stabilirea corelației *structură material ↔ proprietăți material ↔ mediu de exploatare a materialului*, deoarece ruperea materialului începe exact din zona în care există un defect fie în interiorul materialului, fie la suprafață, iar comportamentul acestuia depinde de temperatura și umiditatea mediului, în care se realizează solicitarea mecanică. Defectele din structura materialelor cristaline, după forma geometrică pot fi:

- *punctiforme* (zero-dimensionale): vacanțe sau lacune, atomi interstițiali și atomi de substituție;
- *liniare* (unidimensionale): dislocații marginale, elicoidale și mixte;
- de *suprafață* (bidimensionale): limita de grăunte, limita de maclă, structură de blocuri în mozaic, defecte de împachetare etc.;
- de *volum* (tridimensionale): incluziuni, fisuri și pori.

Din punct de vedere tehnologic un material a cărui structură prezintă defecte nu este considerat un material deteriorat, inutil sau inutilizabil. Acest material poate fi util în anumite aplicații. Există și posibilități de reducere a defectelor prin aplicarea unor metode tehnologice de prelucrare sau prin aplicarea tratamentelor termice. De exemplu, siliciul monocristalin este utilizat pentru formarea anumitor dispozitive electronice pentru calculatoare, laptopuri, tablete, telefoane inteligente, și altele [1]. Pentru anumite aplicații, în care sunt necesare anumite proprietăți mecanice, electrice sau magnetice, defectele materialelor sunt create în mod intenționat, adăugând o cantitate foarte mică de impurități. Rezistența la coroziune fontelor cenușii poate fi îmbunătățită prin adăugarea nichelului (Ni) în structura acestora. Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice și rezistenței la șoc termic în structura sticlelor poate fi utilizat oxidul de

magneziu (MgO). Conductivitatea electrică a polimerilor poate fi îmbunătățită prin adăugarea nanotuburilor de carbon. În funcție de stabilitatea termodinamică defectele materialelor pot fi [2]:

➤ *termodinamic instabilă*, cum ar fi limitele de grăunți, dislocații, fisuri, incluziuni etc., care provoacă creșterea energiei libere în structura cristalină, iar numărul acestora depinde de procesul tehnologic de formare;

➤ *termodinamic stabilă*, cum ar fi vacanțele care măresc entropia structurii și stopează creșterea energiei libere, iar numărul acestora depinde de temperatură.

1.4.1. Defecte punctiforme

Defectele punctiforme prezintă imperfecțiuni sub formă de puncte în diverse regiuni ale rețelei cristaline a materialelor. Toate materialele cristaline prezintă defecte punctiforme ale structurii. Mărimile tipice ale defectelor punctiforme sunt de aproximativ 1-2 diametre atomice. În fig. 1.9 sunt prezentate tipurile de defecte punctiforme, care apar în structura materialelor sub formă de *vacanțe (lacună)*, *atomi interstițiali* sau *atomi de substituție*.

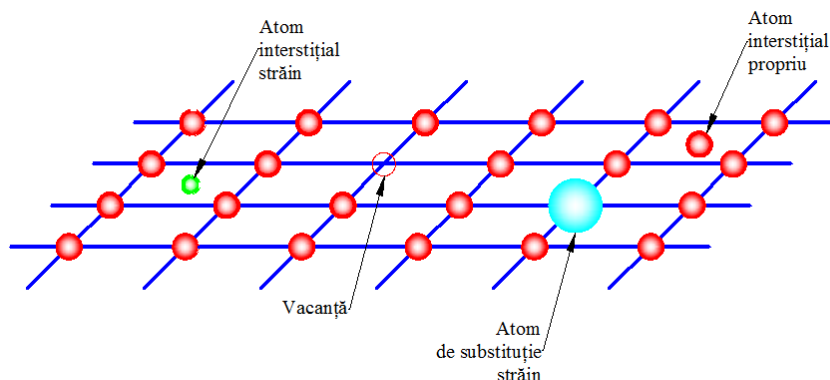


Fig. 1.9. Tipuri de defecte punctiforme ale structurii cristaline.

Vacanțele sau *lacunele* prezintă lipsa atomilor în pozițiile unor noduri ale rețelei cristaline. Aceste defecte pot să apară în structura materialelor (metale pure, aliaje, ceramice și zone cristaline ale polimerilor) pe parcursul solidificării fie în mod controlat în condiții de laborator, fie în mod natural prin excitație termică la temperaturi mai mari de zero. Creșterea numărului de vacanțe duce la creșterea entropiei materialului (dezordinii totale în structura materialului), rezultând creșterea stabilității termodinamice [3]. La temperatura camerei, numărul defectelor punctiforme este redus, dar cu creșterea temperaturii, numărul acestora crește exponențial, astfel încât numărul maxim de vacanțe în structura unui material cristalin apare în

aproprierea temperaturii de topire. Numărul de vacanțe la o anumită temperatură poate fi determinat cu relația lui Arrhenius [3]:

$$n_v = N \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (1.7)$$

unde n_v este numărul de vacanțe pe cm^3 , N – numărul de atomi pe cm^3 , E_a – energia de activare a reacției necesară pentru formarea unui mol de vacanțe, k – constanta lui Boltzmann, iar T este temperatura.

Calculul numărului de vacanțe este necesar pentru determinarea vitezei de deplasare sau de difuziune a atomilor sau ionilor într-un material cristalin, deoarece deplasarea atomilor sau ionilor se realizează în funcție de disponibilitatea locurilor libere (vacanțelor) în rețeaua cristalină prin salturi aleatorii. Dacă se cunoaște tipul de rețea cristalină a unui material și parametri liniari ai rețelei, se poate determina densitatea materialului ρ cu relația:

$$\rho = \frac{N \cdot M}{V_c \cdot N_A}, \quad (1.8)$$

unde N este numărul de atomi ai celulei elementare, M - masa molară a elementului chimic, V_c - volumul celulei elementare, iar N_A este numărul lui Avogadro ($N_A = 6,0220 \times 10^{23}$ atomi/mol).

Atomii interstițiali reprezintă defecte ale rețelei cristaline, care se formează prin deplasarea atomilor proprii sau a atomilor străini (impurități) în interstițiile rețelei. Atomii interstițiali străini pot să apară întâmplător în structura materialelor sau prin introducerea intenționată a unor atomi sau ioni suplimentari în vederea îmbunătățirii unor proprietăți ale materialului. Atomii interstițiali sunt mult mai mici decât atomii poziționați în nodurile rețelei cristaline, dar mai mari decât mărimea zonei interstițiale și din această cauză duce la deformarea regiunii din jurul lui prin comprimare. De exemplu, atomi interstițiali proveniți din impurități în structura materialelor pot fi atomii de hidrogen sau azot. În mod intenționat, pentru îmbunătățirea unor proprietăți a materialelor metalice pot fi adăugate concentrații mici de carbon sau bor. De exemplu, în topitura de fier se adaugă o concentrație mică de carbon pentru a obține oțelul, transformând fierul dintr-un material ductil într-un material foarte rezistent la solicitări mecanice. În cupru, nichel sau aluminiu se adaugă concentrații mici de bor pentru a îmbunătăți calitatea turnării materialului metalic și pentru a reduce bulele de aer.

Numărul de atomi sau ioni interstițiali nu este influențat de variația temperaturii spre deosebire de numărul de vacanțe.

Atomii de substituție sunt defecte apărute prin înlocuirea unor atomi din nodurile rețelei cristaline cu atomi străini. Substituirea atomilor se

realizează în cazul în care razele atomice ale impurităților și cele ale atomilor proprii prezintă diferențe mici ca mărime. Dacă atomii de substituție sunt mai mari decât atomii proprii din structura cristalină, distanțele interatomice din jurul acestora se reduc, provocând o distorsiune a zonei rețelei prin compresiune. Dacă atomii de substituție sunt mai mici decât atomii din structura cristalină, distanțele interatomice din jurul acestora se măresc și în acest caz se realizează o distorsiune a zonei rețelei prin întindere. Atomii de substituție pot fi prezenți în structura cristalină a unui material ca impuritate sau pot fi adăugați în mod intenționat cu rol de element de aliere. Prezența și numărul atomilor de substituție în structura materialelor nu este influențată de temperatură.

În fig. 1.10 este prezentată imaginea cu rezoluție atomică STEM a structurii atomice a unui monostrat de $\text{MoSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$, care prezintă defecte punctiforme de tipul vacanțelor. Pe baza modelului atomic al acestui monostrat construit după imaginea STEM poate fi efectuată analiza acestor defecte punctiforme.

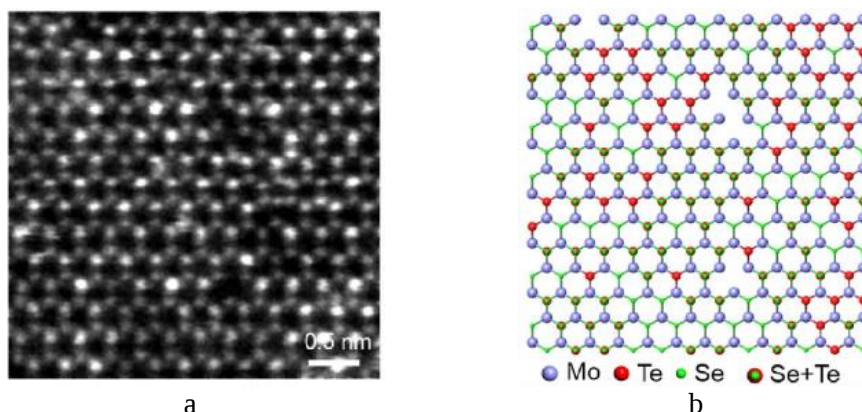


Fig. 1.10. Imagine cu rezoluție atomică STEM ale monostratului $\text{MoSe}_{2x}\text{Te}_{2(1-x)}$ (a) și modelul atomic (b). Reprinted with permission from ([4] J. LIN, J. ZHOU, S. ZULUAGA, P. YU, M. GU, Z. LIU, S.T. PANTELIDES, K. SUENAGA, ANISOTROPIC ORDERING IN 1T' MOLYBDENUM AND TUNGSTEN DITELLURIDE LAYERS ALLOYED WITH SULFUR AND SELENIUM, ACS NANO. 12 (2018) 894–901).

Copyright (2018) American Chemical Society.

De exemplu, în structura oțelurilor rapide pentru scule se adaugă ca element de aliere wolframul (W) pentru a menține duritatea ridicată după tratamente termice de revenire realizată la temperaturi ridicate. Siliciul (Si) este adăugat în structura oțelurilor pentru mărirea rezistenței la rupere, a limitei la curgere și a rezistenței la uzură. În structura sticlelor se adaugă elemente de aliere cu rol de stabilizatori, cum ar fi oxizii de Zn, Ba sau Mg pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice și a rezistenței la șoc termic.

Prin combinarea mai multor tipuri de defecte punctiforme în structura cristalină se pot forma defecte complexe (fig. 1.11), cum ar fi:

- defectele *interstițiale disociate*, care apar prin prezența a unei perechi de atomi în poziția interstițială a rețelei cristaline;
- defectele *crowdion*, care prezintă extinderea densă a unui număr de atomi interstițiali de-a lungul unui șir reticular;
- defectele de tip *cluster*, care prezintă o concentrație discontinuă de vacanțe, atomi interstițiali sau atomi de substituție într-o anumită zonă a rețelei atomice.

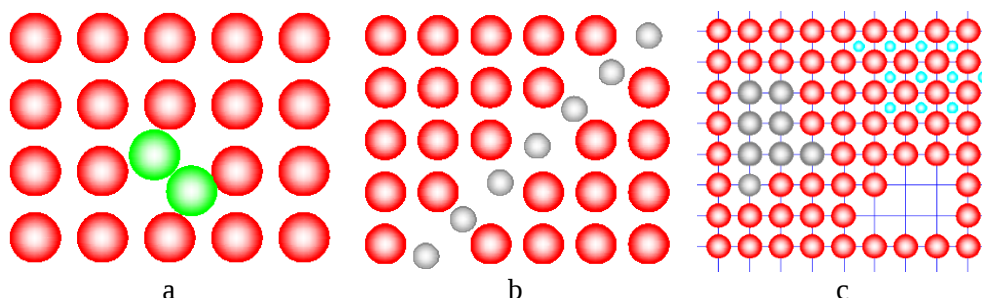


Fig. 1.11 Tipuri de defecte punctiforme complexe ale structurii cristaline:

a) interstițiale disociate; b) crowdion; c) cluster de vacanțe, cluster atomi interstițiali și cluster atomi de substituție.

În *structurile cristaline ionice* caracteristice *materialelor ceramice* defectele punctiforme apar în perechi (fig. 1.12), deoarece atomii din acest tip de structură există sub formă de ioni încărcăți și defectele rețelei depind de *electroneutralitatea* acestora (numărul de cationi este egal cu numărul de anioni). În acest caz se întâlnesc două tipuri de defecte punctiforme: *defecte Frenkel* și *defecte Schottky*. Defectele de tip Frenkel prezintă o poziție vacantă a unui cation și o pereche de cationi într-o poziție interstițială. Cationul din poziția sa interstițială se deplasează în interstițiul cationului vecin astfel încât condițiile de electroneutralitate să fie păstrate. Defectul de tip Schottky prezintă o pereche de locuri vacante formată din locul vacant al unui cation și locul vacant al unui anion.

În cazul *materialelor polimerice* defectele punctiforme diferă de defectele materialelor metalice și ceramice datorită structurii acestora, care este alcătuită din lanțuri macromoleculare (vezi § 5). Structura polimerilor poate fi amorfă sau semicristalină. Astfel, în zonele cristaline au fost detectate defecte punctiforme similare materialelor metalice precum vacanțele, atomii interstițiali și atomii de substituție [5], însă vacanțele în cazul materialelor polimerice sunt asociate cu capetele lanțurilor macromoleculare întrerupte și capetele ramurilor. Atomii interstițiali și atomii de substituție sunt atomi străini sau grupuri de atomi străini

(impurități) încorporați în structura polimerului fie întâmplător, fie în mod intenționat și pot forma lanțuri principale sau ramuri laterale scurte.

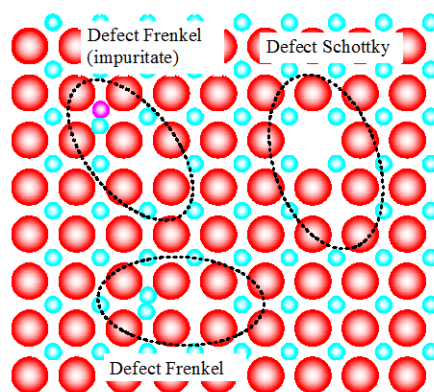


Fig. 1.12. Tipuri de defecte punctiforme ale structurii ionice.

1.4.2. Defecte liniare

Defectele liniare (unidimensionale) sau *dislocațiile* sunt modificări bruște ale aranjamentului ordonat și regulat a atomilor de-a lungul unui șir reticular (linia de dislocare) în rețeaua cristalină. Dislocațiile se formează pe parcursul solidificării sau prin alunecarea straturilor atomice în timpul deformării plastice permanente a materialelor și afectează puternic proprietățile mecanice ale acestora. Se cunosc următoarele tipuri de defecte liniare (fig. 1.13):

➤ *dislocații marginale*, care se mai numesc *dislocații de tip pană* sau *dislocații de tip Taylor*. Dislocația marginală reprezintă deformarea rețelei reticulare spațiale după un șir reticular, care limitează un strat de atomi suplimentar numit *extraplan* spre interiorul rețelei. Extraplanul este perpendicular pe un plan de alunecare, pe care realizează o deplasare spre dreapta sau spre stânga.

➤ *dislocații elicoidale*, care mai sunt denumite și *dislocații de tip șurub* sau *dislocații de tip Bürger*. Dislocația elicoidală reprezintă alunecarea parțială a două straturi de atomi prin răsucire la o distanță interatomică, înfășurând elicoidal un șir reticular, care reprezintă linia de intersecție dintre cele două straturi de atomi.

➤ *dislocații mixte*, care sunt formate din defecte marginale și defecte elicoidale, având o regiune de tranziție între ele.

Mărimea, direcția și sensul defectelor liniare sunt caracterizate de vectorul $\vec{b}$ denumit *vectorul Bürger*. Mărimea vectorului Bürger, de obicei, este egală cu mărimea distanței interatomice dintre straturile

atomice. Pentru determinarea direcției vectorului se construiește o buclă în jurul zonei deformate (un circuit închis) și se analizează distanța interatomică suplimentară, care este necesară pentru a închide bucla [6].

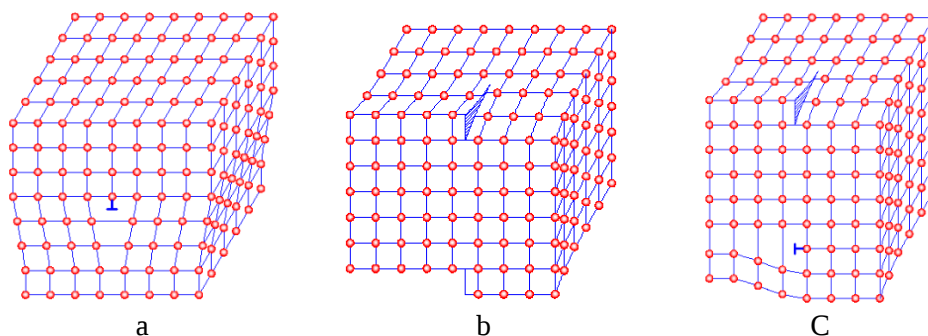


Fig. 1.13. Tipuri de defecte liniare ale structurii cristaline: a) dislocații marginale; b) dislocații elicoidale și c) dislocații mixte.

În cazul dislocațiilor marginale vectorul $\vec{b}$ este orientat perpendicular pe linia de dislocare a extraplanului, iar imperfecțiunea liniară se deplasează spre marginea rețelei. În fig. 1.14 se poate observa modul în care stratul de atomi suplimentar se deplasează spre dreapta până când realizează alunecarea la suprafața solidului.

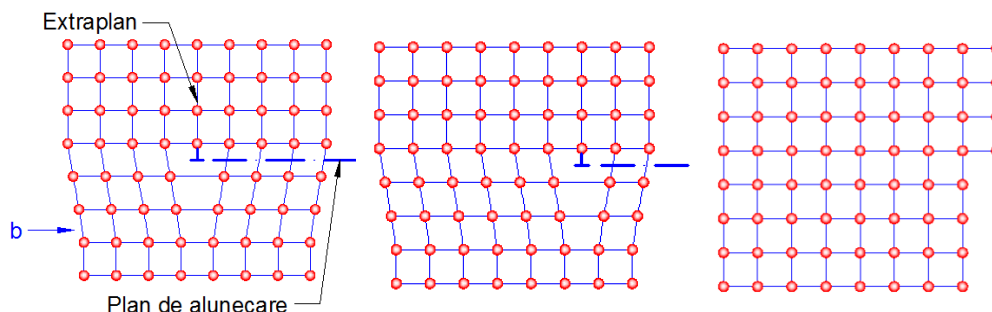


Fig. 1.14. Deplasarea distorsiunii marginale spre suprafața solidului prin alunecare.

Dislocația marginală este pozitivă și se notează simbolic $\perp$, dacă amplasarea extraplanului este deasupra planului de alunecare și realizează o deplasare a dislocației spre dreapta. Dacă extraplanul este amplasat sub planul de alunecare și realizează o deplasare a imperfecțiunii liniare spre stânga, atunci dislocația se consideră a fi negativă și se notează simbolic $\top$ [2]. Dislocațiile marginale se pot deplasa spre suprafața solidului și prin *urcare* sau *coborâre* (fig. 1.15). Acest tip de deplasare se realizează doar la temperaturi ridicate prin deformare plastică la cald [2].

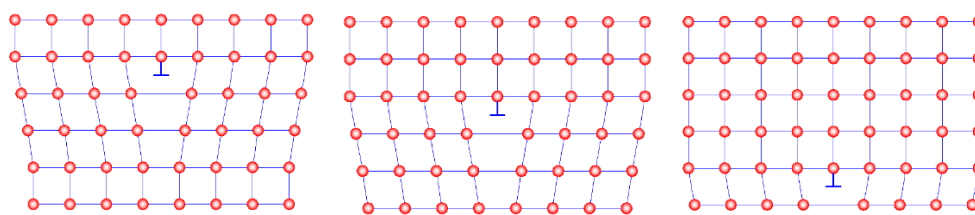


Fig. 1.15. Deplasarea distorsiunii marginale spre suprafața solidului prin coborâre.

În cazul dislocațiilor elicoidale vectorul $\vec{b}$ este orientat paralel cu linia de dislocare a extraplanului, iar distorsiunea rețelei apare prin înfășurarea elicoidală a șirului reticular. Această distorsiune produce deplasarea prin alunecare a două straturi adiacente de atomi prin răsucire și rupe legăturile interatomice dintre straturi prin forfecare. În fig. 1.16 se poate observa modul în care cele două straturi de atomi adiacente se deplasează prin răsucire în sens orar și legăturile interatomice dintre ele se rup prin forfecare până când alunecarea se realizează până la suprafața materialului. Dacă înfășurarea elicoidală a șirului reticular se realizează în sens orar, dislocația elicoidală se numește *dislocație de dreapta* și se notează simbolic $\odot$. Dacă înfășurarea elicoidală se realizează în sens antiorar, dislocația se numește *dislocație de stânga* și se notează simbolic $\ominus$ [7].

Deplasarea dislocațiilor elicoidale se realizează numai prin alunecare și este descrisă de o spirală continuă în jurul liniei de dislocare, realizându-se trecerea de la un plan la altul.

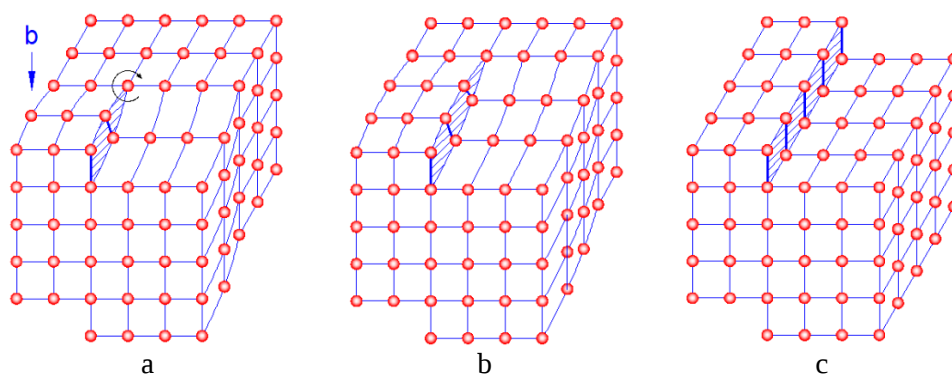


Fig. 1.16. Deplasarea imperfecțiunii liniare elicoidale spre suprafața solidului.

O dislocație elicoidală nu efectuează o mișcare de urcare sau coborâre. Efectele dislocațiilor elicoidale sunt următoarele [8]:

✓ Pentru inițierea și deplasarea unei dislocații elicoidale este necesară aplicarea unei forțe mai mari comparativ cu cea necesară pentru formarea și deplasarea unei dislocații marginale.

✓ Deplasarea discontinuității de tip șurub fără ruperea continuității rețelei cristaline este posibilă prin deformarea plastică sub tensiune scăzută.

✓ Dislocația elicoidală produce distorsionarea rețelei cristaline pe o distanță considerabilă față de centrul șirului reticular și prezintă forma unei distorsiuni în spirală a planurilor.

Distorsiunile mixte se formează prin stoparea deplasării distorsiunii elicoidale în interiorul solidului, făcând legătură cu distorsiunea marginală. Combinațiile distorsiunilor marginale și de tip șurub depind atât de procesul de cristalizare, cât și procesul de deformare. Distorsiunile liniare formate prin deformare plastică pot apărea în cazul materialelor metalice, polimerice și unele materiale ceramice în anumite condiții.

1.4.3. Defecte de suprafață

Defectele de suprafață sunt bidimensionale și reprezintă imperfecțiunile în structura materialelor cristaline precum suprafața exterioară, defecte de împachetare, limitele de grăunți, limitele de subgrăunți și macla. Astfel, imperfecțiunile de suprafață pot fi clasificate în defecte *externe* și *interne*.

Suprafața exterioară a materialelor este formată de extremitățile rețelei cristaline, unde atomii nu mai au numărul de coordinare corespunzător, deoarece nu posedă numărul maxim de legături cu atomii vecini și legăturile atomice sunt perturbate. Din această cauză atomii de la suprafața exterioară posedă o stare energetică mai ridicată comparativ cu cei din interiorul materialului, suprafața materialului devenind foarte rugoasă și mult mai reactivă decât partea interioară a materialului.

Imperfecțiuni de suprafață se consideră și *defectele de împachetare*, care se formează în structura materialelor cu structură cristalină cubică cu fețe centrate (CFC), a căror succesiune normală a planelor atomice este ABC ABC ABC (fig. 1.17). Într-o anumită zonă a acestei structuri poate fi perturbat aranjamentul planelor, fiind exclus stratul C și aranjamentul devenind ABC (AB AB)C ABC similar celui al structurii hexagonale compacte (HC), a cărei succesiune normală a planelor atomice este AB AB AB. De asemenea, poate să apară un strat suplimentar B, aranjamentul devenind ABC BABC ABC sau să lipsească un strat atomic B, rezultând aranjamentul ABC AC ABC [9].

Materialele metalice și ceramice cu structură policristalină sunt formate din grăunți. *Un grăunte* reprezintă un cristal din structura policristalină a materialului, în care atomii sunt aranjați aproape identic, însă mărimea grăuntelui respectiv și orientarea rețelei lui cristaline spațiale diferă de mărimea și orientarea rețelei grăunților învecinați. *Limita de grăunți* reprezintă suprafața, care separă grăunții, și este o zonă îngustă în care

distanța interatomică este necorespunzătoare. Astfel, în unele regiuni ale limitelor dintre grăunți datorită distanțelor foarte mici dintre atomi apar tensiuni de compresiune, iar în regiunile în care distanța dintre atomi este foarte mare apar tensiuni de întindere [3].

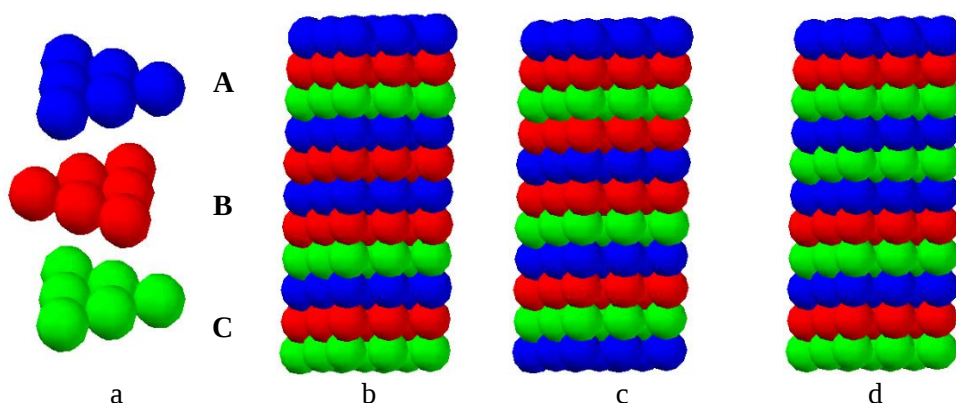


Fig. 1.17. Defecte de împachetare: a) straturile atomice ABC; b) defectul ABC (AB AB)C ABC; c) defectul ABC BAB ABC și d) defectul ABC AC ABC.

Deviația aranjamentelor atomilor ale grăunților se realizează pe durata solidificării la diverse unghiuri. Aceste unghiuri pot avea mărimi mai mici sau mai mari de 30° , limitele dintre grăunți purtând denumirea de *limite la unghiuri mici*, respectiv *limite la unghiuri mari* [10]. În funcție de dislocații, limitele dintre grăunți pot fi: *limite înclinate*, dacă au fost formate din dislocații marginale și *limite răsucite*, dacă au fost formate din dislocații elicoidale [5]. În fig. 1.18 sunt reprezentate schematic defectele la limitele de grăunți, la limitele de subgrăunți și maclă.

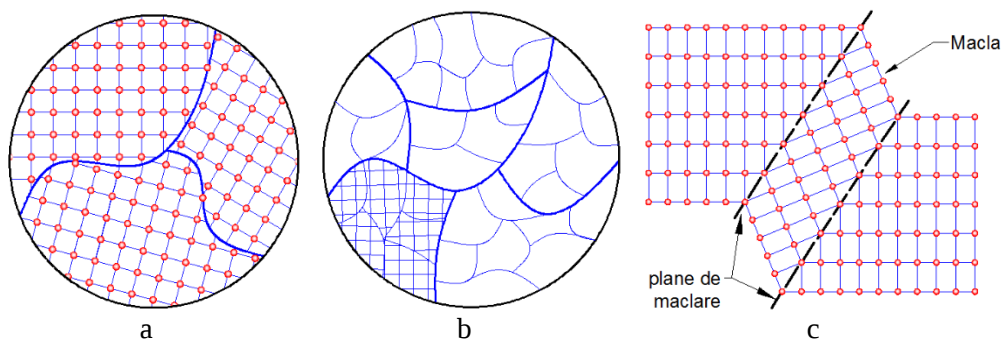


Fig. 1.18. Defecte de suprafață: a) limita de grăunți; b) limita de subgrăunți și c) macla.

Defectele de suprafață a materialelor influențează puternic proprietățile mecanice acestora. Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice,

de obicei, este necesară micșorarea dimensiunilor grăunților, transformând structura grosolană formată din grăunți de dimensiuni mari într-o structură fină formată din grăunți de dimensiuni mici prin aplicarea tratamentelor termice recomandate. Prin reducerea dimensiunilor grăunților crește numărul de grăunți, rezultând mărirea suprafeței limitelor dintre grăunți. Astfel, prin micșorarea grăunților este redusă și distanța de deplasare a dislocațiilor până la limitele acestora, ceea ce duce la creșterea rezistenței mecanice a materialului.

Limita de elasticitate a unui material policristalin poate fi calculată în funcție de mărimea grăunților cu ecuația Hall-Petch:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (1.9)$$

unde σ_y este limita de elasticitate, la care este necesară o anumită tensiune pentru inițierea deformării permanente a materialului, σ_0 și K sunt constante de material, iar d este mărimea medie a diametrelor grăunților.

Fiecare grăunte poate fi format din mai multe cristale mici, care se numesc *subgrăunți*, *subcristale* sau *blocuri cristaline* (fig. 1.18b). Unghiurile de deviație ale aranjamentelor atomice ale subcristalelor prezintă valori mici (sub unghiul de 1°), limitele dintre subgrăunți numindu-se *limite la unghiuri mici*. Astfel, zonele limitelor dintre subcristale prezintă abateri foarte mici de la orientarea rețelei cristaline a grăuntelui și din această cauză aceste limite pot fi considerate defecte.

Într-o structură cristalină, subcristalele orientate simetric față de un plan formează *macla*, iar planul de simetrie se numește *plan de maclare* (fig. 1.18c). Limitele dintre macle și grăunții, în care s-au format, reprezintă un defect de suprafață din cauza abaterii aranjamentului atomic al maclelor în raport cu cel al grăuntelui în care s-au format. Macla se formează prin deplasări ale atomilor în cazul aplicării forțelor mecanice de forfecare sau pe durata recristalizării prin aplicarea tratamentelor termice de recoacere după deformare. Maclarea se realizează într-o anumită direcție în raport cu planul de simetrie în funcție de structura grăuntelui [5].

1.4.4. Defecte de volum

Defecte de volum pot fi *fisurile*, care se apar între planele atomice ale structurii cristaline compacte datorită unei mici disimilarități electrostatice, *golurile* rezultate datorită lipsei unor grupuri mari de atomi, *incluziunile* formate din particule străine, *regiunile necristalizate* cu dimensiuni de ordinul 0,20 nm, *bulele de gaz*, *porii* sau alte faze. Aceste defecte, de obicei, apar în timpul proceselor tehnologice de fabricare și de prelucrare.

În figura 1.19 sunt prezentate imaginile SEM a două tipuri de defecte de volum: incluziuni de atomi de Si în structura unui tip de oțel și prezența porilor în structura unui material ceramic.

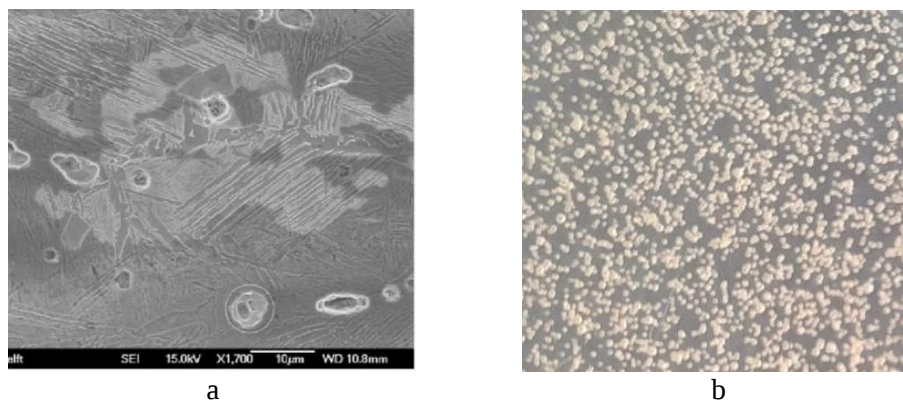


Fig. 1.19. Defecte de volum: a) incluziuni de Si în structura unui tip de oțel [11] și b) pori în structura unui material polimeric. Reprinted with permission from ([11] AMIRTHALINGAM, M., HERMANS, M., RICHARDSON, I.: MICROSTRUCTURAL DEVELOPMENT DURING WELDING OF SILICON- AND ALUMINUM-BASED TRANSFORMATION-INDUCED PLASTICITY STEELS—INCLUSION AND ELEMENTAL PARTITIONING ANALYSIS. METALL AND MAT TRANS A. 40, (2009) 901–909). Copyright (2009) The Author(s).

Defectele de volum reduc rezistența la rupere a materialelor supuse la solicitări mecanice statice sau dinamice, ruperea materialelor inițiindu-se de la defectul existent fie la suprafața exterioară, fie în interiorul acestuia. De exemplu, în cazul solicitărilor la tracțiune ruperea ductilă a materialelor se inițiază prin formarea golurilor, care apar cu creșterea încărcării sub formă de mici cavități sau găuri în zonele interfețelor interne slabe. Aceste zone pot prezenta defecte precum prezența unor goluri, particule străine, incluziuni, clustere de vacanțe sau atomi străini sau o fisură apărută datorită slabei aderențe dintre matrice și particule în cazul materialelor compozite. Golurile inițiate prin deformare plastică se măresc până când se unesc și formează o fisură. Aceasta se extinde spre suprafața exterioară până când materialul cedează și se realizează ruperea finală a materialului.

1.5. Difuzia

1.5.1. Noțiuni generale

Pentru a înțelege comportamentul materialelor la temperaturi ridicate este necesar să se cunoască mecanismul și legile difuziei, care sunt importante pentru procesele precum tratamentele termice aplicate pentru

îmbunătățirea proprietăților materialelor, în special a rezistenței mecanice, de mărire a durității suprafețelor, sinterizare, fluaj și oxidare.

Difuzia atomică reprezintă modificarea poziției unui grup de atomi în interiorul sau la suprafața unui material la temperaturi ridicate. În cazul metalelor pure deplasarea atomilor dintr-o zonă în alta se realizează din cauza unor modificări ale concentrației de atomi în anumite zone ale materialului, acest proces fiind numit **autodifuzie**. În acest caz migrarea atomilor se realizează aleatoriu în volumul materialului și apare în zonele, în care nu se produce nici un transfer de substanță.

Dacă concentrația atomilor unui material format din mai multe elemente chimice se modifică în anumite zone datorită deplasării atomilor, acest proces se numește **heterodifuzie**. Acest proces de difuzie se realizează în zonele de transfer de substanță pentru minimizarea diferențelor de concentrație a elementelor chimice componente.

Dacă aducem în contact suprafețele capetelor a două bare de Cu și Ni și le încălzim câteva ore la o temperatură ridicată (sub temperaturile de topire ale acestora), după un interval de timp se poate observa migrarea atomilor de la o bară la alta prin formarea unei zone aliate între cele două bare. În general, migrarea atomilor se realizează dintr-o zonă cu concentrație ridicată spre cea cu o concentrație scăzută. Concentrațiile de Cu și Ni în zona aliată formată între cele două bare depinde de mărimea suprafeței de separare a barelor la momentul inițial. Acest proces de deplasare a atomilor de Cu în bara de Ni și, respectiv atomilor de Ni în bara de Cu se numește **interdifuzie**. În figura 1.20 este reprezentat grafic procesul de realizare a interdifuziei celor două bare.

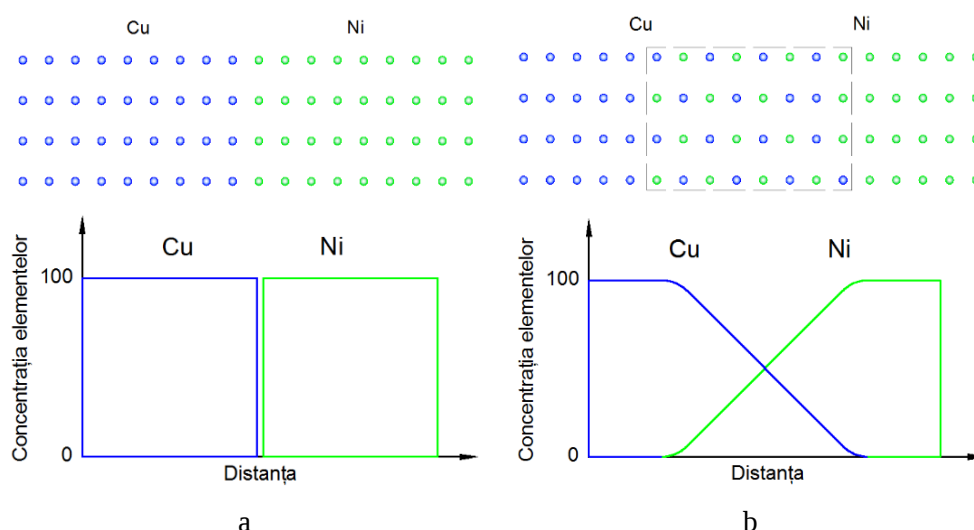


Fig. 1.20. Interdifuzia barelor de Cu și Ni: a) înainte procesul de difuzie și b) după procesul de difuzie.

1.5.2. Mecanismul difuziei

Migrarea atomilor dintr-o zonă cu concentrație ridicată spre o zonă cu concentrație redusă se activează prin creșterea temperaturii. Pentru modificarea poziției unui atom trebuie să fie îndeplinite două condiții:

- ✓ în vecinătatea atomului trebuie să existe o vacanță;
- ✓ energia atomului trebuie să fie suficient de mare ca să poată să rupă legăturile formate cu atomii vecini și să deformeze rețeaua cristalină pe parcursul deplasării.

Procesul de difuzie se poate realiza prin mai multe mecanisme:

1. mecanisme de substituție:

➤ *de schimb direct* a pozițiilor dintre doi atomi (fig. 1.21a), care este foarte puțin probabil să se realizeze, deoarece acești atomi aflându-se la o distanță mică, apare forța de respingere și pentru activarea acestui mecanism de difuziune este necesară o energie foarte mare ($\approx 10\text{eV}$ pentru Cu).

➤ *ciclică* prin schimbarea pozițiilor într-un grup format din n atomi (fig. 1.21b), în acest caz fiind posibilă deplasarea atomilor datorită forței de respingere, astfel încât fiecare atom împinge atomul vecin, care impune următorul atom să realizeze un salt ș.a.m.d. până când se realizează un ciclu de permutări.

➤ *lacunară* prin schimbul pozițiilor din nodurile rețelei cristaline între atomi și vacanțe (fig. 1.21d).

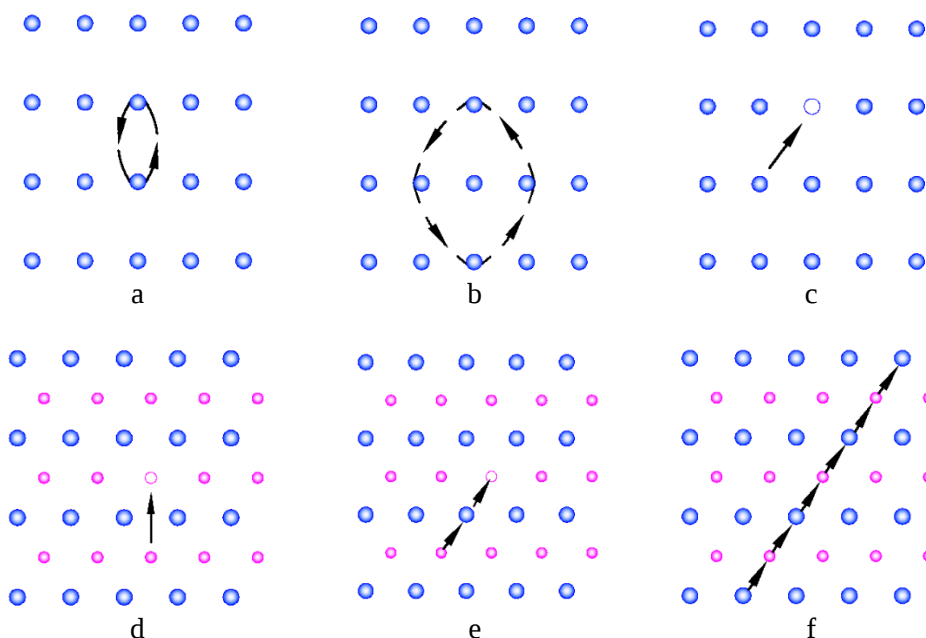


Fig. 1.21. Mecanismele difuziei: a) de schimb direct; b) ciclic; c) lacunar; d) direct; e) indirect și f) extins.

2. mecanisme interstițiale:

➤ *directe* prin schimbul pozițiilor din interstițiile rețelei cristaline între atomi și vacanțe (fig. 1.21d).

➤ *indirecte* prin realizarea unui salt de substituție a unui atom din poziția interstițială a rețelei cristaline în poziția altui atom din nodul rețelei, îndepărtându-l pe acesta în poziție interstițială (fig. 1.21e).

➤ *extinse* sau *crowdion* prin migrarea atomilor în direcția unui șir dens de atomi (fig. 1.21f).

Mecanismele de difuzie cel mai des întâlnite sunt mecanismul de substituție lacunar și mecanismul interstițial direct.

În *volumul materialelor* difuzia se realizează prin deplasarea atomilor dintr-o poziție în alta fie prin substituție, fie interstițial, iar din cauza prezenței atomilor din vecinătate rata de difuzie este lentă, deoarece este necesară o energie de activare mare.

În *zonele limitelor de grăunți* și *interfețelor* rata de difuzie este mare, deoarece aranjamentul atomilor este dezordonat mai puțin dens, ceea ce oferă atomilor posibilitatea de migrare mai ușoară, fiind necesară o energie de activare mai redusă. Difuzia *la suprafața materialelor* se realizează cel mai ușor și rapid, deoarece legăturile atomice sunt perturbate și atomii în acest caz nu posedă numărul maxim de legături cu atomii vecini.

1.5.3. Legile difuziei

Pentru determinarea ratei de migrare a atomilor în interiorul și la suprafața unui material se aplică *legile lui Fick*, a cărei relații de calcul descriu deplasarea unui număr de atomi într-un interval de timp, dintr-o zonă cu concentrație ridicată în altă zonă cu concentrație redusă. Difuzia se poate realiza atât în regim staționar cât și în regim nestaționar (fig. 1.22). Deplasarea unui număr de atomi într-un interval de timp poartă denumirea de *flux de difuzie* notat cu J , unde $J = \frac{dn}{dt}$.

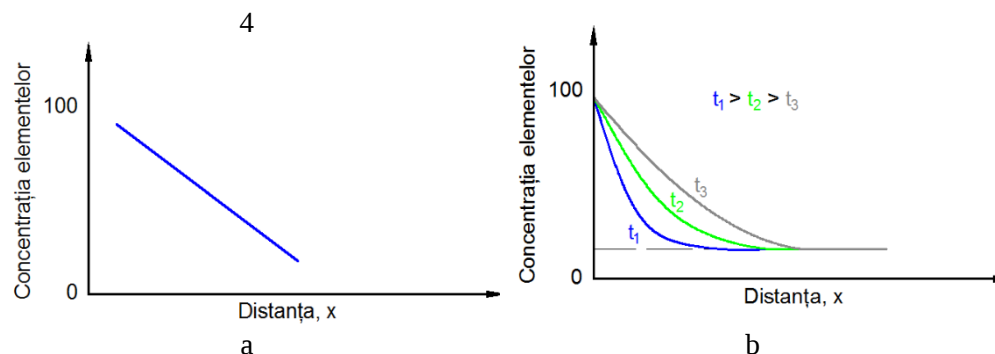


Fig. 1.22. Procesele de difuziune în regim: a) staționar și b) nestaționar.

În **regimul staționar** fluxul de difuziune este constant în timp și se aplică legea I a lui Fick dată de următoarea relație de calcul:

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \quad (1.10)$$

unde J este fluxul de difuziune, D - coeficientul de difuziune sau difuzivitate în m/s^2 , $\frac{dc}{dx}$ - gradientul de concentrație, iar semnul „-” indică migrarea atomilor din zone cu concentrație ridicată în zone cu concentrație redusă.

În **regimul nestaționar** fluxul de difuziune se modifică în timp și se aplică legea a II-a a lui Fick descrisă de relația următoare:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{d}{dx}(J) = \frac{d}{dx}\left(D \frac{dc}{dx}\right). \quad (1.11)$$

În cazul în care coeficientul de difuziune D este constant, relația devine:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2}. \quad (1.12)$$

Soluția ecuației de mai sus se determină în condițiile limită stabilite:

- a) pentru $t = 0$, $c = c_0$ la $0 \leq x \leq \infty$;
- b) pentru $t > 0$, $c = c_s$ la $x = 0$ și $c = c_0$ la $x = \infty$.

Atunci soluția relației va fi:

$$\frac{c_x - c_0}{c_s - c_0} = 1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (1.13)$$

unde c_x reprezintă concentrația la distanța x de la suprafață după o anumită durată de timp t , c_0 - concentrația la momentul inițial, iar c_s este concentrația la suprafață.

Relația (1.12) se utilizează în cazul difuziei interstițiale uniaxiale la temperatură și presiune constante în sisteme binare, monofazice și izotrope [2]. În cazul materialelor anizotrope difuzia se va realiza triaxial, iar relația de calcul va fi de forma:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{d}{dx}\left(D_x \frac{dc}{dx}\right) + \frac{d}{dy}\left(D_y \frac{dc}{dy}\right) + \frac{d}{dz}\left(D_z \frac{dc}{dz}\right), \quad (1.14)$$

unde D_x , D_y și D_z sunt coeficienții de difuziune pe axele x , y și z .

1.5.4. Factorii de influență a procesului de difuzie

Coeficientul de difuziune D reprezintă rapiditatea cu care se realizează procesul de deplasare a atomilor în interiorul și la suprafața materialului și rapiditatea modificării concentrației. Rapiditatea difuziunii este influențată de anumiți factori, după cum urmează:

1. Coeficientul de difuziune variază în funcție de *temperatură* și se determină cu următoarea relație exponențială:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_d}{RT}}, \quad (1.15)$$

unde D este coeficientul de difuziune în m/s^2 , D_0 - factorul de frecvență, în m/s^2 , care depinde de energia de activare și distanța interatomică a sistemului cristalin, E_d - energia de activare pentru deplasarea unui atom, în J/mol , $R = 8,31446 J/(mol \cdot K)$ - constanta universală a gazelor, iar T este temperatura absolută în K . S-a determinat că difuzia atomilor este mai lentă în materialele, a căror *temperatură de topire* este ridicată, deoarece energia de activare depinde de rezistența legăturilor interatomice [3].

2. Mărimile coeficientului de difuziune scad cu creșterea *razei atomice a atomilor* de difuziune. Dacă atomii de difuziune pot să ocupe pozițiile interstițiale atunci se pot deplasa cu ușurință în rețeaua cristalină. Dacă dimensiunea atomilor de difuziune este aproximativ egală cu cea a atomilor de bază atunci va fi mai lesne să se realizeze difuzia de substituție.

3. Coeficientul de difuziune depinde de *compactitatea sistemului cristalin*, deoarece cu cât compactitatea sistemului cristalin se mărește (distanța interatomică a rețelei cristaline scade) difuzia este mai lentă.

4. Prezența *defectelor punctiforme*, *dislocațiilor* și *defectelor de suprafață* a materialelor intensifică procesul de difuziune, deoarece defectele reprezintă trasee de deplasare a atomilor.

5. *Starea de tensiune* prezintă într-o anumită zonă a structurii materialului provoacă migrarea atomilor din zonele supuse comprimării (zone dense de atomi) în zonele supuse întinderii (zone cu distanțe interatomice mari între atomi).

Test de autoevaluare

1. Structura care oferă informații legate de elementele chimice aflate în structura materialului și tipurile de legături chimice stabilite între atomi este:

- structura atomică;
- nanostuctura;
- microstructura;
- macrostructura.

2. Prin specia de atomi identici, care au același număr de protoni în nucleul său, se înțelege _____.
3. Izobarii sunt specii ale aceluiași element care au numere diferite de neutroni în nucleu.
- Adevărat
 - Fals
4. Izotonii sunt _____
- _____
- _____
5. În cazul în care toți atomii din volumul cristalului cedează electronii de valență, iar ionii rămași ocupă poziții oarecum fixe într-o rețea geometrică formează legături:
- ionice;
 - covalente;
 - metalice;
 - de hidrogen.
6. Materialele cu o structură formată dintr-un aranjament ordonat și regulat al particulelor se numesc:
- amorse;
 - semicristaline;
 - cristaline;
 - nici una:_____.
7. Materialele formate dintr-o mulțime de cristale prezintă o structură:
- amorfă;
 - monocristalină;
 - policristalină;
 - nici una:_____.
8. Un agregat format dintr-un aranjament aleatoriu de atomi, ioni sau molecule se numește cristal.
- Adevărat
 - Fals
9. Poliedrul cel mai mic, care reproduce rețeaua spațială prin translatarea acestuia în spațiu după cele trei direcții necoplanare, se numește:
- nod;
 - șir reticular;
 - plan reticular;
 - celulă elementară.
10. Cubul cu volum centrat din structura unui material cristalin prezintă
- un nod;
 - un șir reticular;

- c. un plan reticular;
- d. o celulă elementară.

11. Vacanțele reprezintă _____

_____.

12. Defectele apărute în structura materialelor prin înlocuirea unor atomi din nodurile rețelei cristaline cu atomi străini reprezintă:

- a. lacunele;
- b. atomii interstițiali proprii;
- c. atomii interstițiali străini;
- d. atomii de substituție.

13. Defectele, care prezintă extinderea densă a unui număr de atomi interstițiali de-a lungul unui șir reticular se numesc:

- a. interstițiale disociate;
- b. crowdion;
- c. cluster;
- d. altele:_____.

14. Defectul de tip Frenkel prezintă o pereche de locuri vacante formată din locul vacant al unui cation și locul vacant al unui anion.

- a. Adevărat
- b. Fals

15. Scrieți câteva exemple de defecte, care apar în structura materialelor polimerice. _____

_____.

16. Modificările bruște ale aranjamentului ordonat și regulat a atomilor de-a lungul unui șir reticular în rețeaua cristalină se numesc _____.

17. Dacă extraplanul este amplasat sub planul de alunecare și realizează o deplasare a imperfecțiunii liniare spre stânga, dislocația se notează:

- a. $\perp$;
- b. $\top$;
- c. $\odot$;
- d. $\ominus$.

18. Deplasarea dislocațiilor elicoidale se realizează numai prin alunecare.

- a. Adevărat
- b. Fals

19. Defectele de suprafață, care pot să apară în structura materialelor sunt:

- a. _____;
- b. _____;
- c. _____;
- d. _____.

20. Într-o structură cristalină, subcristalele orientate simetric față de un plan formează _____, iar planul de simetrie se numește _____.

21. Defectele de volum reduc rezistența la rupere a materialelor supuse la solicitări mecanice, ruperea materialelor inițiindu-se de la defectul existent fie la suprafața exterioară, fie în interiorul acestuia.

- a. Adevărat
- b. Fals

22. Difuzia atomică reprezintă _____

_____.

23. Dacă concentrația atomilor unui material format din mai multe elemente chimice se modifică în anumite zone datorită deplasării atomilor, acest proces se numește

- a. autodifuzie;
- b. heterodifuzie;
- c. interdifuzie;
- d. nici una:_____.

24. Schimbul pozițiilor din nodurile rețelei cristaline între atomi și vacanțe reprezintă mecanismul difuziei

- a. de substituție ciclică;
- b. interstițial direct;
- c. de substituție lacunară;
- d. interstițial extins.

25. Difuzia atomilor este mai lentă în materialele, a căror temperatură de topire este ridicată.

- a. Adevărat
- b. Fals

§ 2. PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR

Scopul studiului constă în familiarizarea studenților cu principalele proprietăți ale materialelor și unele metode de determinare a proprietăților termice, electrice și mecanice.

Obiectivele studiului sunt:

- Cunoașterea și distingerea proprietăților materialelor;
- Cunoașterea, distingerea și aplicarea testelor termice, electrice și mecanice pentru determinarea proprietăților materialelor;
- Interpretarea comportamentului termic, electric și mecanic al materialelor în funcție de curbele caracteristice obținute;
- Selectarea unui material în funcție de anumite proprietăți.

2.1. Generalități

Proprietățile unui material se determină pe baza rezultatelor obținute prin aplicarea diferitor teste experimentale și analiza comportamentului materialului respectiv la anumite solicitări. Proprietățile cele mai importante ale materialelor pot fi clasificate în:

➤ **Proprietăți fizice**, care sunt caracteristici intrinseci ale materialelor din punct de vedere fizic și anume:

- *proprietăți termice*

✓ **Conductibilitatea termică** este proprietatea materialului de a permite transferul de căldură (schimbul de căldură cu un mediu, al cărui temperatură este diferită de cea a materialului). **Conductivitatea termică** reprezintă mărimea fizică a capacității unui material de a realiza schimbul de căldură într-un mediu cu temperatură diferită. În funcție de mărimile conductivității termice se poate determina dacă un material este **conductor** termic sau **izolator**.

✓ **Coeficientul de dilatare termic** descrie mărimea fizică a modificării dimensiunilor unui material cu modificarea temperaturii. În funcție de mărimea coeficientului se poate determina comportamentul materialului la creșterea și descreșterea temperaturii, și anume dacă la creșterea temperaturii, de exemplu, acesta se **comprimă** sau se **dilată**.

✓ **Căldura specifică** reprezintă cantitatea de căldură primită sau cedată necesară unei unități de masă de material pentru a-și modifica temperatura cu un grad.

✓ **Refractaritatea** reprezintă proprietatea materialului de a nu-și modifica structura (de a nu se topi) și rezistența mecanică (de a nu se înmuia) sub acțiunea temperaturilor ridicate.

✓ *Rezistența la șoc termic* reprezintă proprietatea materialelor de a nu se deteriora sau sparge la diferențe mari și bruște de temperatură.

- *proprietăți electrice*

✓ *Conductibilitatea electrică* reprezintă proprietatea materialelor, care permit trecerea curentului electric, iar *conductivitatea electrică* este mărimea fizică, care caracterizează această proprietate. Materialele, care permit transportul sarcinilor electrice, fiind plasate într-un câmp electric, se numesc *conductoare electrice*.

✓ *Rezistivitatea electrică* este mărimea fizică a capacității materialelor de a se opune trecerii curentului electric. Materialele, care nu permit transportul sarcinilor electrice, fiind plasate într-un câmp electric, se numesc *izolatoare electrice*.

✓ *Permitivitatea dielectrică* este mărimea fizică, care caracterizează rezistența materialelor dielectrice de a se polariza (distribuirea sarcinilor electrice pozitive și a celor negative în direcții opuse în interiorul unui dielectric prin aplicarea unui câmp electric extern).

- *proprietăți magnetice*

✓ *Permeabilitatea magnetică* reprezintă mărimea fizică, care caracterizează capacitatea unui material de a se magnetiza la aplicarea unui câmp magnetic.

✓ *Paramagnetismul* reprezintă proprietatea materialelor de a se magnetiza în direcția câmpului magnetic aplicat.

✓ *Diamagnetismul* reprezintă proprietatea materialelor de a se magnetiza în direcția opusă a câmpului magnetic aplicat.

- *proprietăți optice*

✓ *Culoarea* caracterizează capacitatea materialelor de a absorbi și a reflecta anumite lungimi de undă ale spectrului electromagnetic vizibil.

✓ *Transparența* reprezintă proprietatea materialelor, care permit trecerea razelor de lumină (undelor electromagnetice ale spectrului vizibil).

✓ *Opacitatea* reprezintă proprietatea materialelor, care nu permit trecerea undelor electromagnetice ale spectrului vizibil.

➤ **Proprietăți chimice:**

- *Temperatura de topire* este temperatura la care materialul trece din starea solidă în cea lichidă și invers.

- *Greutatea specifică*, care este greutatea materialului pe o unitate de volum a acestuia.

- *Densitatea* este mărimea fizică a raportului dintre masa și volumul materialului.

- *Compacitatea* descrie distribuția densă a elementelor chimice componente din structura unui material.

- *Porozitatea* descrie prezența unui volum de goluri în structura unui material.

- *Rezistența la coroziune* prezintă proprietatea materialelor de a nu se deteriora sub acțiunea reacțiilor chimice sau electrochimice în condițiile mediului înconjurător (temperatura, umiditatea, aerul, agenți chimici etc.).

➤ **Proprietăți mecanice** determină comportamentul materialelor supuse la anumite solicitări mecanice statice sau dinamice:

- *Duritatea* reprezintă proprietatea unui material de a nu permite pătrunderea unui obiect rigid în interiorul său prin lovire sau abraziune (zgâriere).

- *Elasticitatea* reprezintă proprietatea unui material de a se deforma sub acțiunea unor sarcini exterioare și de a reveni la forma și dimensiunile inițiale după îndepărtarea acestora.

- *Plasticitatea* reprezintă proprietatea unui material de a se deforma sub acțiunea unor sarcini exterioare și de a nu își recăpăta forma și dimensiunile inițiale după îndepărtarea acestora.

- *Tenacitatea* reprezintă proprietatea materialelor de a se deforma plastic foarte mult înainte de rupere sub acțiunea unor sarcini exterioare.

- *Fragilitatea* reprezintă proprietatea materialelor de a se rupe brusc sub acțiunea unor sarcini exterioare fără a suferi deformări plastice.

- *Rigiditatea* reprezintă proprietatea materialelor de a nu se deforma sub acțiunea unor sarcini exterioare.

- *Flexibilitatea* este proprietatea unui material, care poate fi îndoit și/sau răsucit și de a reveni la forma și dimensiunile inițiale.

- *Modul de elasticitate (modulul lui Young)* este o mărime, care caracterizează rigiditatea unui material. Este direct proporțional cu tensiunea axială și invers proporțional cu deformația axială. Creșterea valorilor modulului de elasticitate indică creșterea rigidității materialului, iar creșterea valorilor deformației axiale caracterizează comportamentul tenace sau elastic al acestuia.

- *Rezistență la rupere* reprezintă proprietatea materialelor de a se opune acțiunii sarcinilor exterioare, care tind să le deterioreze și să le rupă.

- *Reziliență* reprezintă proprietatea materialelor de a se opune acțiunii sarcinilor exterioare dinamice, care tind să le deterioreze și să le rupă.

- *Rezistență la oboseală* reprezintă proprietatea materialelor de a se opune acțiunii sarcinilor exterioare variabile și repetate ciclic, care tind să le deterioreze și să le rupă.

- *Rezistență la uzură* reprezintă proprietatea materialelor de a se opune acțiunii sarcinilor exterioare aplicate pe suprafața acestora, pe care tind să le deterioreze prin frecare.

- *Rezistență la impact* reprezintă proprietatea materialelor de a se opune acțiunii sarcinilor exterioare, care tind să le perforzeze.

- **Rezistență la șoc mecanic** reprezintă proprietatea materialelor de a se opune acțiunii bruște a unei sarcini exterioare foarte mari.

- **Fluajul** reprezintă proprietatea materialelor de a se deforma plastic continuu și lent pe o perioadă îndelungată de timp sub acțiunea unor sarcini exterioare constante.

➤ **Proprietăți tehnologice** descriu comportamentul materialelor prin aplicarea diverselor tratamente termice sau procedee tehnologice de prelucrare:

- **Turnabilitatea** reprezintă proprietatea materialelor de a fi turnate ușor în stare lichidă în matriță pentru a reda configurația fără defecte a componentei.

- **Călibilitatea** reprezintă proprietatea materialelor de fi durificate prin aplicarea tratamentelor termice de călire (încălzirea materialului la o temperatură mai mare decât cea critică și răcirea bruscă a acestuia).

- **Fuzibilitatea** reprezintă proprietatea materialelor de a fi topite ușor.

- **Sudabilitatea** reprezintă proprietatea materialelor de fi îmbinate prin sudură (legături metalice formate prin diverse procedee tehnologice în anumite condiții de temperatură și presiune).

- **Prelucrabilitatea** reprezintă proprietatea materialelor de fi prelucrate ușor prin procedee tehnologice de așchiere.

- **Deformabilitatea plastică la cald** sau **la rece** reprezintă proprietatea materialelor de a-și modifica forma și dimensiunile la cald sau la rece fără a se deteriora prin **forjare** (lovire cu unelte, cum ar fi, de exemplu, ciocanul), **presare**, **laminare** (subțiere și întindere), **extrudare** (presarea unui material pentru a trece printr-o filieră cu un anumit profil și tăiat la dimensiunile prestabilite), **matrițare** (presarea unui material într-o matriță pentru a-i reda forma și dimensiunile componentei), **ambutisare** (modificarea formei unei table sau plăci pentru formarea unor componente de ambalare) etc.

- **Ductilitatea** reprezintă proprietatea materialelor de fi trase în fire subțiri fără a fi deteriorate.

- **Maleabilitatea** reprezintă proprietatea materialelor de fi trase în foi subțiri fără a fi deteriorate.

- **Ecruisarea** reprezintă proprietatea materialelor de a-și îmbunătăți duritatea și reduce deformabilitatea plastică la temperaturi scăzute (la rece).

➤ **Proprietăți de exploatare** descriu comportamentul materialelor pe durata de serviciu a materialelor:

- **Economicitatea** reprezintă proprietatea materialelor de a fi economice (cost redus de achiziție, mentenanță (întreținere și reparație), înlocuire, nu necesită condiții speciale pentru formarea componentelor și prelucrarea acestora etc.).

- *Aspectul estetic* reprezintă proprietatea materialelor de a reda o imagine exterioară frumoasă componentelor formate fără a fi necesară aplicarea procedeelor tehnologice de acoperire, vopsire etc.

- *Durabilitatea* reprezintă durata de utilizare în exploatare sau de funcționare a unui material supus la anumite solicitări fără a-și modifica proprietățile. Această durată este mai mică decât *durata de viață* (durata de rezistență a unui material la anumite solicitări până la rupere).

Proprietățile materiale pot fi clasificate în funcție de dependența acestora de microstructură și defectele existente:

1. *Dependente de microstructură*: conductivitatea termică, plasticitatea, tenacitatea, duritatea, fragilitatea, rezistența mecanică, reziliența, rezistența la oboseală, fluajul etc.

2. *Independente de microstructură*: temperatura de topire, densitatea, coeficientul de dilatare termică, conductivitatea electrică, elasticitatea, rigiditatea etc.

Proprietățile materialelor se determină prin efectuarea testelor experimentale. Toate tipurile de teste se realizează conform anumitor standarde, care se selectează în funcție de categoria materialului și metoda de testare aplicată. Standardele sunt documente stabilite și aprobate de către un organism de standardizare, care pot fi naționale sau internaționale. Standardul reglementează categoria de materiale, pentru care poate fi aplicat, dimensiunile epruvetelor, aparatura, forma și dimensiunile epruvetelor, numărul de epruvete, condițiile și modul de lucru, calculul și interpretarea rezultatelor obținute. Toate testele mecanice, termice și unele electrice reprezintă *metode de investigație distructive* ale materialelor.

În acest capitol vor fi discutate câteva metode de determinare a unor proprietăți termice, electrice și mecanice, precum și modul de interpretare a rezultatelor experimentale obținute pe bază de grafice.

2.2. Proprietățile termice

2.2.1. Conductivitatea termică

Conductivitatea termică reprezintă mărimea capacității unui material de a realiza schimbul de căldură într-un mediu cu temperatură diferită. În funcție de rezultatele măsurărilor termice efectuate în vederea determinării conductivității termice a materialului respectiv, se poate identifica dacă acest material este conductor termic sau izolator termic. Conductoarele termice, cum ar fi metalele, prezintă valori ale conductivității termice de la 10 până la 400 W/°C·m, iar izolatorii termici, cum ar fi polimerii,

ceramicele și sticlele, prezintă valori ale acestui parametru termic de la 0,1 și 2 W/°C·m [12].

Conductivitatea termică se calculează cu ajutorul următoarei relații:

$$\lambda = \frac{\phi}{\Delta T} \frac{h}{A} \quad (2.1)$$

unde λ este conductivitatea termică, în W/(K·m), ϕ - cantitatea de căldură, în W, A - unitatea de arie în m², h - grosimea materialului în m, iar ΔT - diferența de temperatură între fețele materialului în K.

Pentru realizarea măsurărilor conductivității termice pot fi aplicate diverse metode în funcție de tipurile de materiale. Pentru efectuarea acestor măsurători în cazul materialelor cu conductivitate termică redusă, cum ar fi polimerii, ceramicele sau sticlele, se utilizează calorimetrul cu scanare diferențială (DSC – differential scanning calorimeter). Această metodă de analiză termică măsoară fluxul de căldură în funcție de timp sau temperatură. În figura 2.1 este prezentat calorimetrul cu scanare diferențială DSC 1, al cărui producător este Mettler Toledo. DSC-ul conține o celulă de măsurare, în interiorul căreia este plasat senzorul de ceramică FRS5 (un disc termoelectric). Acest senzor are o sensibilitate foarte ridicată, ceea ce permite o monitorizare bună a atmosferei din interiorul celulei și prezintă o simetrie perfectă între poziția epruvetei de analizat (poziția S) și cea a epruvetei de referință (poziția R).



a



b

Fig. 2.1. Calorimetru cu scanare diferențială DSC1 (a) și celula de măsurare (b).

Acest echipament este dotat cu softul STARe utilizat pentru colectarea și evaluarea datelor experimentale pe parcursul măsurărilor și generarea curbelor flux de energie termică vs. temperatură sau timp, care descriu comportamentul materialului respectiv. Pentru realizarea măsurărilor ale conductivității termice cu ajutorul DSC-ului epruvetele și materialele de

referință (introduse în creuzete metalice) sunt plasate pe discul termoelectric în interiorul celulei.

Conductivitatea termică a materialelor măsurată cu ajutorul DSC-ului se determină pe baza analizei curbelor obținute la topirea unui material de referință. Acest material de referință trebuie să fie un metal pur. Cel mai frecvent pentru efectuarea acestor măsurători de utilizează indiu, a cărui temperatură de topire este 156°C.

Pentru măsurarea conductivității termice ale unui material, epruveta se plasează în poziția S a senzorului, între senzor și creuzetul cu materialul topit (indiu). Astfel, pe durata testului se măsoară fluxul de căldură, care trece prin epruvetă de la senzor spre metalul topit în funcție de temperatură sau timp. În figura 2.2 sunt prezentate curbele generate de DSC pentru determinarea conductivității termice a polimetilmetacrilatului (PMMA), unde curba de culoare roșie este curba DSC a fluxului de căldură vs. temperatură, curba de culoare neagră trasată cu linie continuă prezintă temperatura la interfața dintre epruvetă și senzor și curba de culoare neagră trasată cu linie întreruptă indică temperatura programată [13]. Panta (slope) $S = \frac{\phi}{\Delta T}$ și temperatura de debut (onset) se determină prin trasarea tangentei pe curba DSC a epruvetei (de culoare roșie). Curba neagră temperatură vs. timp a epruvetei nu se ia în calcul.

Prin aplicarea relației de calcul (2.1) se calculează valoarea conductivității termice a materialului. În cazul PMMA s-a determinat că valoarea conductivității termice a acestuia este 0,181 W/(K·m).

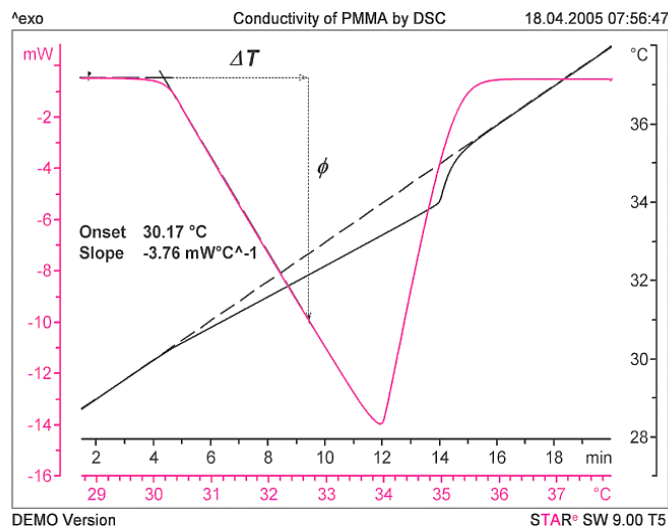


Fig. 2.2. Curbe tipice generate de DSC în cazul măsurării conductivității termice ale materialelor [13].

2.2.2. Coeficientul termic de dilatare liniară

Coeficientul de dilatare termică liniară descrie comportamentul termomecanic al materialelor cu creșterea sau reducerea temperaturii, la care sunt expuse. Astfel, pe baza acestui coeficient se poate determina, dacă materialul își mărește volumul (se dilată) sau își micșorează volumul (se comprimă) sub acțiunea temperaturii. Determinarea coeficientului de dilatare termică liniară este foarte importantă, deoarece stabilitatea dimensională a materialelor depinde de temperatura mediului de lucru, în care acestea sunt utilizate în exploatare.

Pentru determinarea coeficientului de dilatare termică liniară poate fi utilizat analizatorul termomecanic TMA SDTA 840 dotat aplicația de achiziție și evaluare a datelor STARe, al cărui producător este Mettler Toledo (fig. 2.3). În fig. 2.4 este reprezentată schema de principiu a analizatorului termomecanic. Măsurătorile termice se realizează cu ajutorul dilatometrului, care este plasat în interiorul cuptorului aparatului. Acest dilatometru este format dintr-un suport de cuarț, în interiorul căruia este plasat un senzor pentru măsurarea temperaturii epruvetei, și o sondă. Pentru realizarea testelor termice de determinare a coeficientului de dilatare, epruveta se plasează pe suportul de cuarț (fig. 2.3b). Sonda acționează cu o forță mică (1-2 N) pe suprafața epruvetei. Evaluarea coeficientului de dilatare se realizează pe direcție perpendiculară pe suprafața epruvetei. Pe parcursul măsurătorilor termice deplasarea sondei este înregistrată de traductorul de poziție în funcție de comprimarea sau dilatarea epruvetei în intervalul de temperatură setat.



a



b

Fig. 2.3. Analizatorul termomecanic TMA SDTA 840 (a) și epruveta plasată pe suportul analizatorului pentru efectuarea măsurătorilor (b).

Pentru determinarea coeficientului termic al materialelor pot fi utilizate atât epruvete de formă cilindrică cât și de formă paralelipipedică. Condiția principală constă în faptul ca fețele epruvetelor să fie perfect plan-

paralele și să nu prezinte defecte de suprafață (zgârieturi, crăpături etc.). Grosimea epruvetei trebuie să se încadreze între sondă și suport. Numărul de epruvete se determină în funcție de standardul selectat.

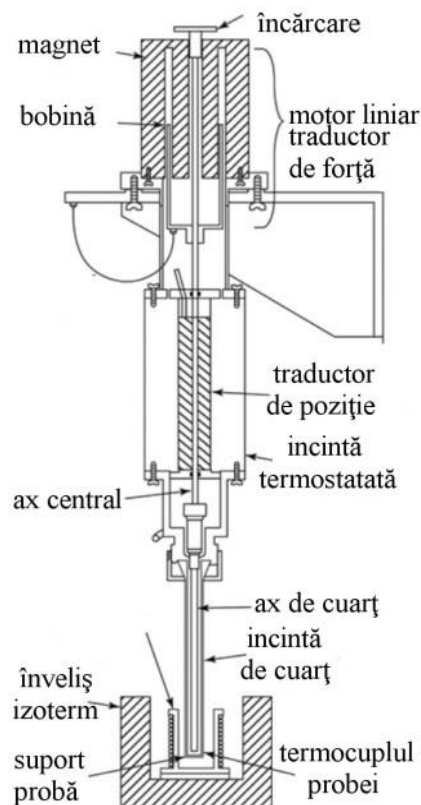


Fig. 2.4. Schema de principiu a analizatorului termomecanic [14].

Coeficientul de dilatare termică liniară se determină în funcție de variația relativă a grosimii epruvetei cu modificarea temperaturii cu un grad și se calculează cu următoarea relație [15]:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0} \frac{1}{\Delta T} \quad (2.2)$$

unde α este coeficientul de dilatare termică liniară, l_0 - mărimea lungimii la momentul inițial, iar Δl - mărimea lungimii de dilatare în intervalul de temperatură ΔT . Pentru măsurarea coeficientului de dilatare a materialului se setează în metoda de testare intervalul de temperatură, în care va fi analizat comportamentul termomecanic al epruvetei, rata de încălzire/răcire cu valori cuprinse între 10 și 20 °C/min și mărimea grosimii inițiale a

epruvetei respective. Prelucrarea datelor experimentale se realizează cu ajutorul softului STARE.

În figura 2.5 sunt prezentate curbele tipice TMA a trei epruvete ale unui material compozit epoxidic armat cu fibre de carbon pentru un ciclu în intervalul de temperatură 30-200°C. Valorile coeficientului de dilatare se determină pe porțiunile liniare ale curbelor dilatare vs. temperatură generate de TMA. În cazul materialului compozit epoxidic armat cu fibre de carbon, valorile medii ale coeficientului de dilatare pot fi determinate în intervalele de temperatură 40-60°C și 80-175°C.

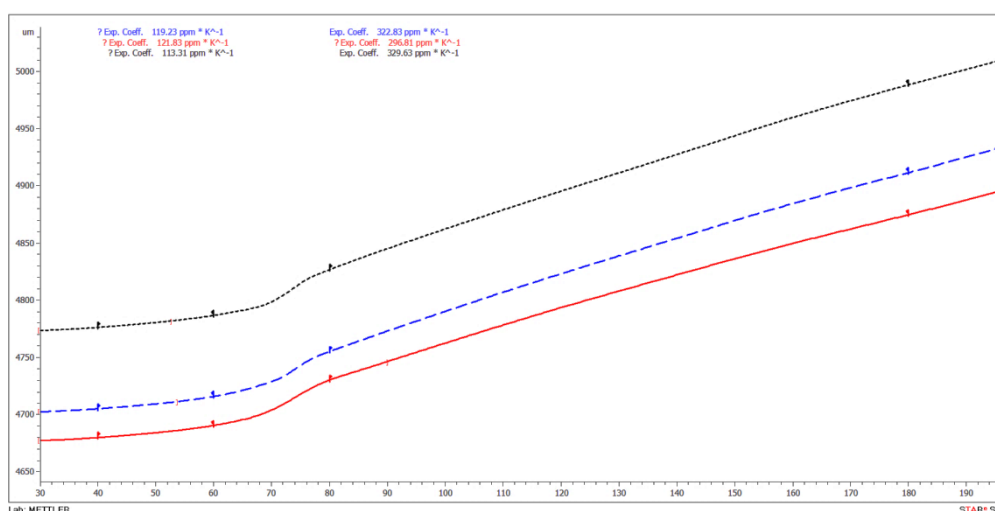


Fig. 2.5. Curbele tipice TMA a trei epruvete ale unui material compozit epoxidic armat cu fibre de carbon.

2.2.3. Căldura specifică

Prin plasarea unui material într-un mediu cu temperatură ridicată sau scăzută, se realizează un schimb de căldură între material și mediul respectiv. Căldura specifică, în general, reprezintă cantitatea de căldură necesară pentru a mări temperatura unei unități de masă a materialului cu 1°C sau 1K. Relația de calcul a căldurii specifice este:

$$c_p = \frac{Q}{m \cdot \Delta T} \quad (2.3)$$

unde c_p este căldura specifică, în $J/(g \cdot ^\circ C)$ sau $J/(g \cdot K)$, Q – cantitatea de căldură în J , m – greutatea materialului în kg , iar ΔT – intervalul de temperatură pentru care s-a determinat căldura specifică.

Această cantitate de căldură nu descrie conductivitatea termică și coeficientul de dilatare termică liniară a materialului, făcând o concluzie eronată precum că un material este mai bun conductor termic comparativ cu altul, dacă pentru mărirea temperaturii acestuia cu 1°C este necesară o cantitate de căldură mai mică, considerând că materialul respectiv se încălzește mai rapid. De exemplu, aurul (Au) și plumbul (Pb) au aceeași valoare a căldurii specifice $0.13 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$, dar valorile conductivității termice și a coeficientului de dilatare a Au sunt $318 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$, respectiv $14.2\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ comparativ cu cele ale Pb, care sunt $35.3 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ și $28.9\cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ respectiv. Relația dintre căldura specifică și conductivitatea electrică depinde de difuzivitatea și densitatea materialelor:

$$\lambda = \rho \cdot \alpha \cdot c_p \quad (2.4)$$

unde λ este conductivitatea termică în $\text{W/(K}\cdot\text{m)}$, ρ - densitatea materialului în kg/m^3 , α - difuzivitatea materialului în m^2/s , iar c_p - căldura specifică în $\text{J/(kg}\cdot\text{K)}$. Căldura specifică se determină cu ajutorul calorimetrului cu scanare diferențială (DSC) și softul STARe pentru colectarea și evaluarea datelor experimentale pe parcursul măsurărilor și generarea curbelor flux de energie termică vs. temperatură sau timp, în mod analog testelor de determinare a conductivității termice.

În figura 2.6 este reprezentată modul de plasare a epruvetelor în interiorul celulei. Pentru realizarea măsurărilor se utilizează 2 creuzete închise de aluminiu cu diametrul de 3 mm, care se plasează pe discul termoelectric în interiorul celulei atât pe poziția epruvetei de referință (poziția R) cât și pe cea a epruvetei de analizat (poziția S). În softul echipamentului se introduc datele metodei de testare, care includ intervalul de temperatură, în care se dorește determinarea căldurii specifice, numărul de cicluri și rata de încălzire/răcire cu valori între 10-20 °C/min. Primul test termic se realizează cu ambele creuzete goale și setează modul de scădere a datelor obținute (subtract blank) din cele ale testelor, care vor fi efectuate pentru determinarea căldurii specifice ale materialelor. În cazul testelor de măsurare a căldurii specifice a materialelor, creuzetele rămân situate în pozițiile similare primului test, doar că epruvetele extrase din material se înlocuiesc succesiv în creuzetul din poziția S.

Prelucrarea datelor experimentale și determinarea căldurii specifice se realizează cu ajutorul softului echipamentului. În figura 2.7 sunt prezentate curbele tipice DSC ale unui material compozit epoxidic pentru un ciclu în intervalul de temperatură 30-330°C: curbele flux de energie termică vs. temperatură și curbele căldură specifică vs. temperatură. Valorile medii ale căldurii specifice se determină pe porțiunile liniare ale curbelor căldură

specifică vs. temperatură obținute prin prelucrarea datelor experimentale în softul echipamentului.

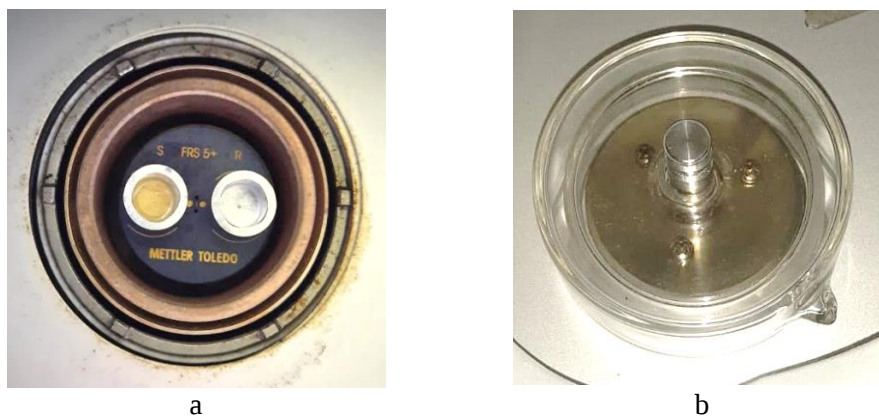


Fig. 2.6. Determinarea căldurii specifice a materialelor: a) modul de plasare a epruvetei și creuzetelor și b) închiderea celulei.

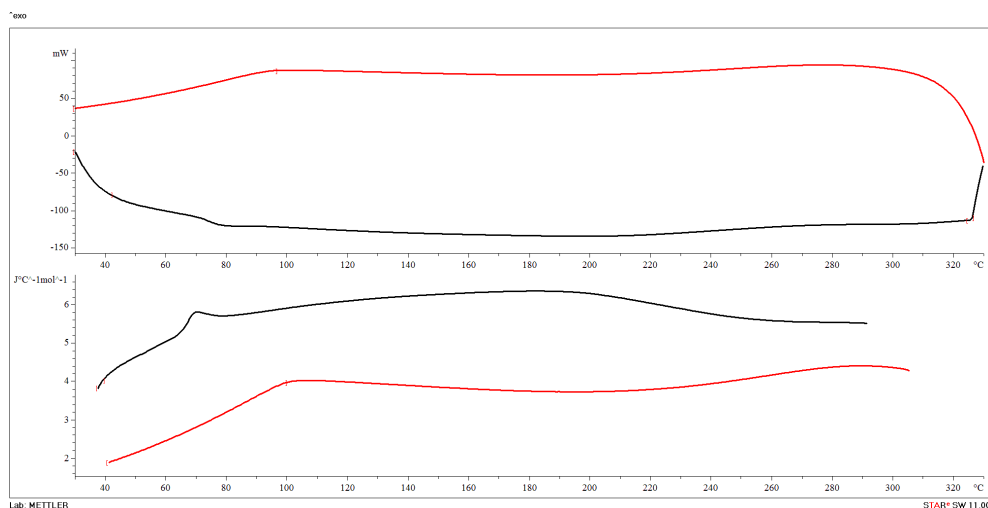


Fig. 2.7. Curbele tipice DSC de încălzire (roșu) și de răcire (negru) ale unui material compozit epoxidic.

În cazul materialului compozit epoxidic ale cărui curbe sunt prezentate în figura 2.7, valorile medii ale căldurii specifice pot fi obținute în intervalele de temperatură comune curbelor de încălzire și răcire 45-60°C, 110-180°C, 230-250°C și 250-270°C. Pentru determinarea pierderii de masă a materialului epruvetele se cântăresc înainte și după testul termic pe balanța electronică setată în *mg*.

2.3. Proprietățile electromagnetice

În acest paragraf este prezentată metoda de determinare a parametrilor electrici și magnetici, care descriu comportamentul materialelor sub acțiunea unui câmp electrostatic la anumite frecvențe ale semnalului de lucru. Comportamentul materialelor se analizează în funcție de conductivitatea electrică, permitivitatea dielectrică și permeabilitatea magnetică. Măsurătorile acestor parametri electromagnetici pot fi efectuate cu ajutorul unui LRC-metru Digital și a unei celule de măsurare. Celula de măsurare reprezintă un condensator plan-paralel, care, de obicei, se utilizează pentru determinarea permitivității materialelor dielectrice de forma unei plăci, a cărei dimensiuni nu trebuie să fie mai mici decât dimensiunile electrodului gardă. Metoda de măsurare cu ajutorul LRC-metrului Digital Protek 9216A și a celulei de măsurare sunt prezentate în figura 2.8, iar geometria celulei de măsurare este reprezentată în figura 2.9.

Parametrii electromagnetici se măsoară cu ajutorul LRC-metrului în patru moduri: R+Q (rezistența + factorul de calitate), L+Q (inductanța + factorul de calitate), C+D (capacitatea + pierderea în dielectric 1/Q) și C+R (capacitatea + rezistența). Modurile de măsurare se realizează în funcție de frecvențele (cinci frecvențe - 100 Hz, 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz și 100 kHz) și tensiunea (0,1 V, 0,25 V și 1 V) pre-setate ale aparatului.



Fig. 2.8. Metoda experimentală de măsurare a parametrilor electromagnetici ale materialelor.

Măsurătorile acestor parametri electromagnetici se efectuează cu o anumită rată de măsurare: lentă (slow – 0,6 măsurători/s la frecvențele de 100 Hz și 120 Hz și 2 măsurători/s la 1–100 kHz), medie (medium – 2,4 măsurători/s la frecvențele de 100 Hz și 120 Hz și 10 măsurători/s la 1–100 kHz) și rapidă (fast – 6 măsurători/s la frecvențele de 100 Hz și 120 Hz și 20

măsurători/s la 1–100 kHz). Electrozii gardat și gardă sunt utilizați pentru a asigura distribuția uniformă și perpendiculară a câmpului electric pe plăci. Pentru obținerea celor mai bune rezultate se recomandă ca grosimea electrodului gardă să fie de cel puțin $2d$, iar dimensiunile plăcii electrodului negardat trebuie să fie mai mare decât raza electrodului gardă.

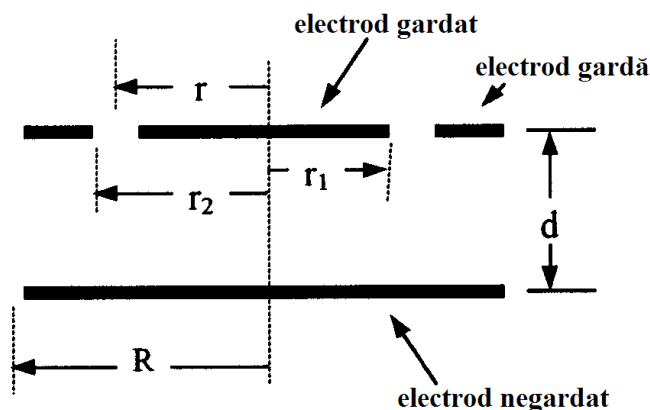


Fig. 2.9. Geometria condensatorului plan-paralel [14], [16].

Raza electrodului gardat este r_1 . Raza interioară a electrodului gardă este r_2 , iar cea exterioară este R . Pentru utilizarea acestui tip de condensator la determinarea permitivității dielectrice se admite condiția $R - r_2 \geq 2d$.

Aria condensatorului plan-paralel este $A = \pi r^2$, iar perimetrul este $P = 2\pi r$, unde $r = r_1 + \Delta$. Parametrul Δ se determină, aplicând relația următoare de calcul:

$$\Delta = \frac{1}{2}(r_2 - r_1) - \frac{2d}{\pi} \ln \left(\cosh \frac{\pi(r_2 - r_1)}{2d} \right). \quad (2.5)$$

Pentru evaluarea conductivității electrice, permitivității dielectrice și permeabilității magnetice se efectuează măsurători pe suprafață și pe volum în mai multe puncte pentru determinarea rezistenței, capacității și inductanței electrice (figura 2.10). Astfel, conductivitatea electrică de suprafață a materialelor se determină cu următoarea relație de calcul:

$$\sigma_s = \frac{g}{R_s \cdot P} \quad (2.6)$$

unde σ_s este conductivitatea electrică de suprafață în S , $g = r_2 - r_1$ (r_1 - raza electrodului gardat și r_2 - raza interioară a electrodului gardă) în mm , R_s - rezistența electrică măsurată pe suprafață în Ohm , iar $P = 2\pi r$ - perimetrul condensatorului plan-paralel în mm .



Fig. 2.10. Măsurători electrice de suprafață (a) și de volum (b).

Pentru calculul conductivității electrice de volum a materialelor se aplică relația de mai jos:

$$\sigma_V = \frac{d}{R_V \cdot A} \quad (2.7)$$

unde σ_V este conductivitatea electrică de volum în S/mm , d - grosimea probei în mm , R_V - rezistența electrică măsurată pe volum în Ohm și $A = \pi r^2$ - aria condensatorului plan-paralel în mm^2 .

Permitivitatea dielectrică de suprafață a materialelor se determină cu relația următoare:

$$\varepsilon_s = \frac{C_s \cdot g}{P} \quad (2.8)$$

unde ε_s este permitivitatea dielectrică de suprafață în F , iar C_s - capacitatea electrică măsurată pe suprafață în F .

Permitivitatea dielectrică de volum a materialelor este descrisă de relația de calcul:

$$\varepsilon_V = \frac{C_V \cdot d}{A} \quad (2.9)$$

unde ε_V este permitivitatea dielectrică de volum în F/mm , iar C_V - capacitatea electrică măsurată pe volum în F .

Prin realizarea măsurătorilor inductanței electrice în mai multe puncte ale materialului poate fi calculată permeabilitatea magnetică a materialului cu formula următoare:

$$\mu = \frac{8 \cdot \pi \cdot L}{g} \quad (2.10)$$

unde μ este permeabilitatea magnetică în H/mm , iar L – inductanța în H .

Aceste teste electrice pot fi realizate manual sau în mod automat prin crearea macrocomenzilor de înregistrare automată a datelor experimentale. Datele experimentale obținute se prelucerează prin înlăturarea erorilor și calculul valorilor medii ale rezistenței, capacității și inductanței electrice pe suprafață și pe volum. Pe baza valorilor medii ale acestor parametri se calculează prin aplicarea relațiilor de mai sus conductivitatea sau rezistivitatea electrică $\rho = 1/\sigma$ în Ohm , permitivitatea dielectrică și permeabilitatea magnetică. Pentru evaluarea răspunsului materialului la aplicarea unui câmp electrostatic se construiesc graficele parametrilor determinați în funcție de frecvența de măsurare (fig. 2.11). Pe baza acestor grafice se analizează, dacă materialul este conductor sau izolator electric, capacitatea acestuia de a acumula energie electrică, rezistența la polarizare și rezistența la formarea câmpului magnetic sau gradul de magnetizare a materialului. Valorile ridicate ale permitivității dielectrice ale materialului investigat indică faptul că capacitatea acestuia de acumulare a energiei electrice este ridicată, deoarece polarizează mai mult la aplicarea unui câmp electrostatic comparativ cu cel a cărui permitivitate este redusă.

De exemplu, în figurile 2.11–2.13 poate fi analizată variația parametrilor electromagnetici măsurați prin aplicarea acestei metode a unui material compozit epoxidic armat cu țesătură de sticlă. Astfel, se poate observa că conductivitatea electrică a materialului determinată pe suprafață crește aproximativ liniar cu mărirea frecvenței de măsurare, iar pe volum o creștere semnificativă a conductivității a fost înregistrată la frecvența de 100 kHz. În cazul permitivității dielectrice se poate observa că valorile acesteia descresc cu creșterea frecvenței de măsurare. Pentru determinarea permeabilității magnetice a compozitului investigat s-au înregistrat valori negative ale inductanței la toate frecvențele de măsurare.

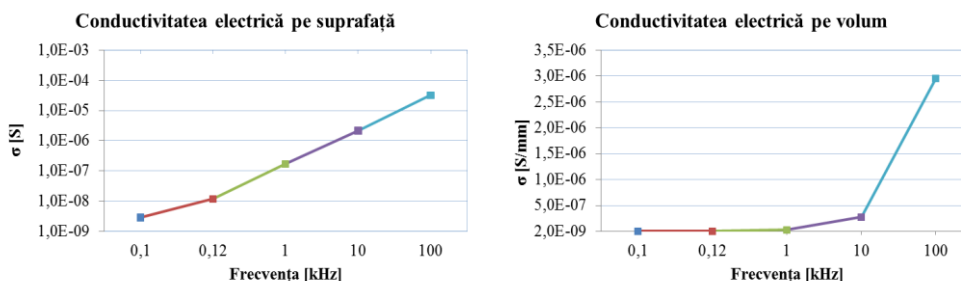


Fig. 2.11. Conductivitatea electrică al unui compozit epoxidic armat cu țesătură de sticlă și orientarea fibrelor la 0°.

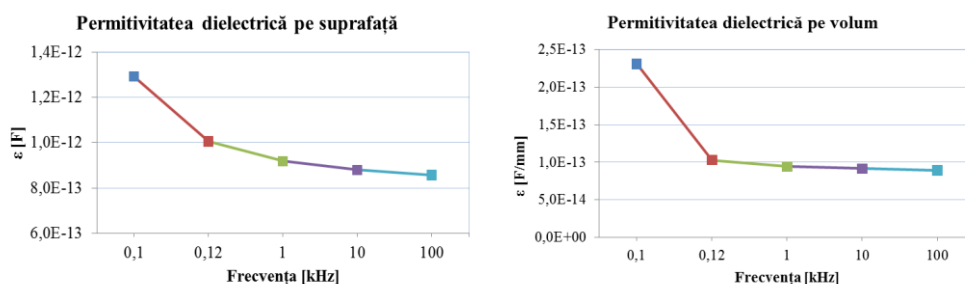


Fig. 2.12. Permitivitatea dielectrică al unui compozit epoxidic armat cu țesătură de sticlă și orientarea fibrelor la 0°.

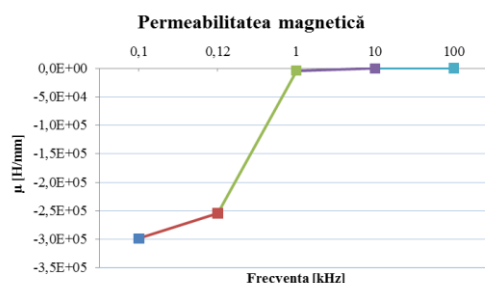


Fig. 2.13. Permeabilitatea magnetică al unui compozit epoxidic armat cu țesătură de sticlă și orientarea fibrelor la 0°.

2.4. Determinarea proprietăților mecanice la solicitări statice

În timpul proceselor tehnologice de prelucrare și în exploatare materialele sunt supuse la diverse solicitări mecanice. Astfel, prin acționarea asupra unui material cu o anumită forță se produce deformarea acestuia. Deformarea materialului poate fi *permanentă*, materialul suferind o deformare plastică, sau poate fi *temporară*, materialul deformându-se elastic. În funcție de modul de deformare și de rupere la solicitările mecanice, se pot determina proprietățile materialelor, cum ar fi elasticitatea, plasticitatea, tenacitatea, fragilitatea, rigiditatea, rezistența mecanică, duritatea etc., în funcție de care se selectează materialele pentru anumite aplicații. Modul de deformare al materialelor depinde de natura materialului, mărimea sarcinii aplicate, condițiile mediului de lucru (temperatura, presiunea și umiditatea) ș.a. În general, sub acțiunea unei sarcini materialele la început se deformează elastic și după o anumită limită de elasticitate se deformează plastic (fig. 2.14).

Proprietățile mecanice ale materialelor se determină pe baza curbelor descrise de datele experimentale obținute pe parcursul testelor. În cazul solicitărilor de tracțiune, compresiune și încovoiere comportamentul

materialelor este descris de curbele caracteristice forță vs. deplasare (fig. 2.14a) sau cele tensiune vs. deformare (fig. 2.14b).

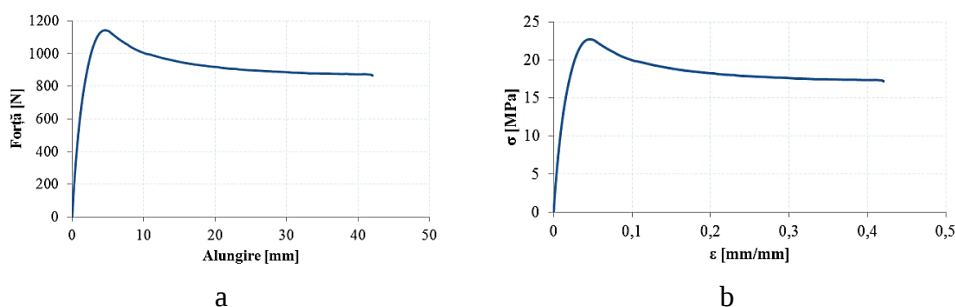


Fig. 2.14. Curbele forță vs. alungire (a) și tensiune vs. deformare (b) ale unui material.

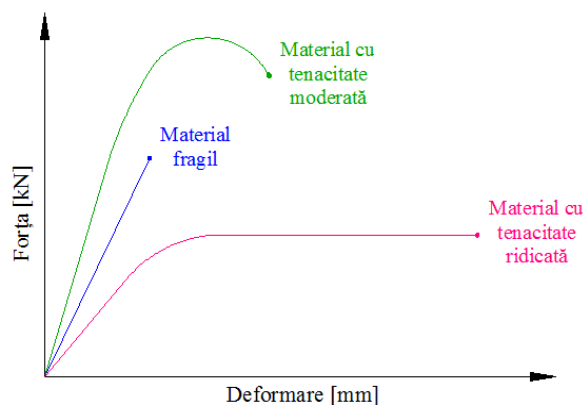


Fig. 2.15. Curbe forță vs. deformare caracteristice materialelor fragile, materialelor cu tenacitate moderată și materialelor cu tenacitate ridicată.

Forma acestor curbe este asemănătoare în cazul acestor trei tipuri de teste mecanice, însă modul de deformare este diferit. În funcție de curbele forță vs. deformare sau tensiune vs. deformare obținute, se poate determina fragilitatea și tenacitatea (ductilitatea) materialelor (fig. 2.15).

Mărimile principale, care caracterizează comportamentul materialului la solicitările statice de tracțiune, compresiune și încovoiere sunt:

- **Tensiunea** sau **efortul**, $\sigma = \frac{F}{A}$, unde F este forța aplicată și A este aria secțiunii transversale a epruvetei;
- **Deformația**, $\epsilon = \frac{L-L_0}{L_0}$, unde L_0 este lungimea epruvetei înainte de începerea solicitării mecanice și L este lungimea epruvetei la un anumit moment pe parcursul testului;

- *Modulul de elasticitate longitudinal* sau *modulul lui Young*, $E = \frac{\sigma}{\epsilon}$, care descrie rigiditatea materialelor;

- *Coefficientul lui Poisson*, $\nu = -\frac{d\epsilon_{transv}}{d\epsilon_{axial}} = -\frac{d\epsilon_y}{d\epsilon_x} = -\frac{d\epsilon_z}{d\epsilon_x}$, unde $d\epsilon_x = \frac{dx}{x}$ este deformația axială a epruvetei în direcția lungimii epruvetei sau în direcția tensiunii aplicate la tracțiune sau compresiune, $d\epsilon_y = \frac{dy}{y}$ este deformația transversală a epruvetei în direcția lățimii epruvetei, $d\epsilon_z = \frac{dz}{z}$ este deformația transversală a epruvetei în direcția înălțimii epruvetei.

Coefficienții lui Poisson se determină în cazul testelor de tracțiune și de compresiune. La aplicarea tensiunilor de tracțiune deformația axială este pozitivă și deformațiile transversale sunt negative, deoarece prin alungirea epruvetei mărimea lungimii acesteia crește, iar mărimile grosimii și lățimii se micșorează. Însă prin aplicarea tensiunilor de compresiune deformația axială este negativă și deformațiile transversale sunt pozitive, deoarece prin comprimarea epruvetei mărimea lungimii acesteia se micșorează, iar mărimile grosimii și lățimii cresc.

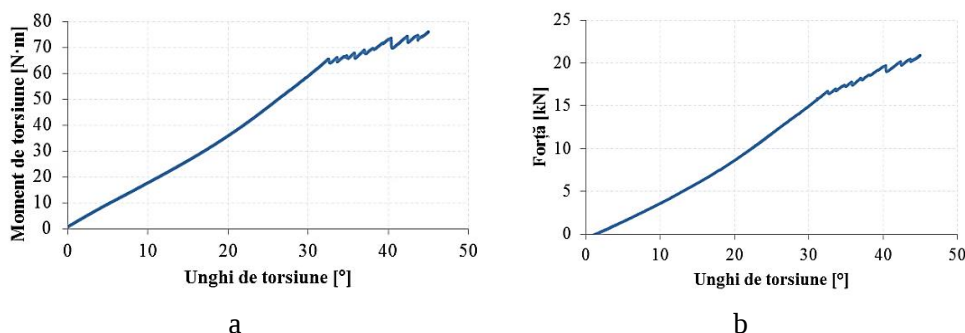


Fig. 2.16. Curbe moment de torsiune vs. unghi (a) și forță vs. unghi (b).

Mărimile, care caracterizează comportamentul materialului la solicitări de torsiune sunt:

- *Tensiunea tangențială*, $\tau = \frac{F}{A}$, unde F este forța aplicată și A este aria secțiunii transversale a epruvetei, care este paralelă cu direcția forței aplicate;

- *Deformația unghiulară*, $\gamma = \frac{\tau}{G}$, unde G este modulul de elasticitate transversal al materialului;

- *Modulul de elasticitate transversal*, $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$, unde E este modulul de elasticitate longitudinal și ν este coeficientul lui Poisson;

Comportamentul materialelor la solicitări de torsiune (răsucire) este determinat pe baza curbelor moment de torsiune (torque) vs. unghi de torsiune (fig. 2.16a) sau cele forță vs. unghi de torsiune (fig. 2.16b).

Momentul forței de torsiune (torque-ul) în $N \cdot m$ reprezintă capacitatea forței, care tinde să rotească aria secțiunii transversale a epruvetei cu anumit unghi față de axa longitudinală în direcția forței aplicate.

2.4.1. Determinarea rezistenței materialelor la tracțiune

Pentru efectuarea testelor de tracțiune epruveta se plasează și se fixează între gripurile mașinii de teste mecanice la ambele capete. În figura 2.17 este prezentată mașina de teste mecanice și sistemul de prindere a epruvetelor pentru testele de tracțiune.

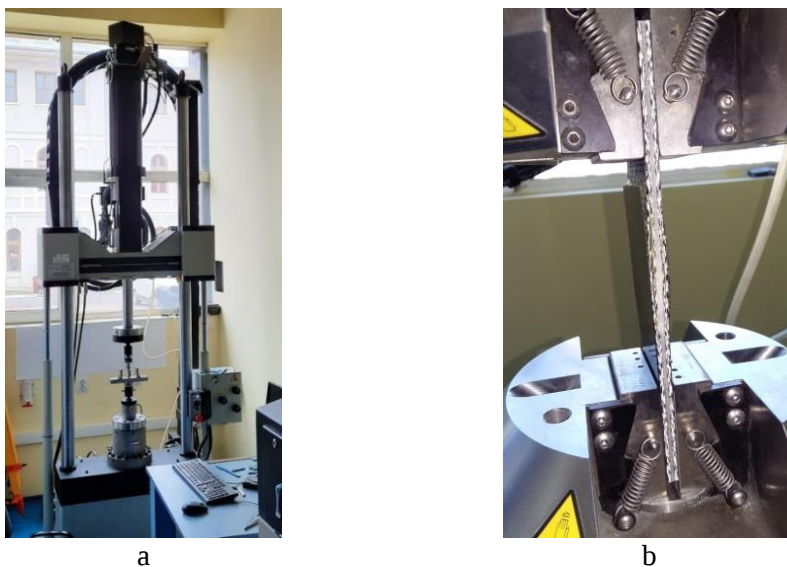


Fig. 2.17. Mașina de teste mecanice utilizată pentru realizarea testelor de tracțiune și sistemul de prindere a epruvetelor.

Pe durata testului de tracțiune, un capăt al epruvetei rămâne fixat, iar celălalt capăt este deplasat cu o forță, care tinde să deformeze epruveta prin alungire cu o viteză constantă presetată în metoda de testare.

Astfel, pe parcursul testului poate fi analizat comportamentul materialului prin monitorizarea curbei forță vs. alungire trasată la fiecare moment de timp cu ajutorul softului de achiziționare și evaluare a datelor experimentale. În timpul solicitării epruvetei la tracțiune pe direcția axială x , aceasta se deformează prin subțiere de-a lungul lățimii și grosimii. Aceste deformații pot fi determinate prin aplicarea relațiilor $\varepsilon_y = -\nu \varepsilon_x$ pentru

contracții în direcția lățimii și $\varepsilon_z = -\nu\varepsilon_x$ pentru contracții în direcția grosimii, unde ν este coeficientul lui Poisson.

Pentru determinarea rezistenței mecanice la solicitările de tracțiune, dar și cazul celorlalte tipuri de teste mecanice (compresiune, încovoiere, torsiune etc.), ale unui material se utilizează mai multe epruvete în funcție de standard, care recomandă, în general, un număr minim de 5 epruvete/material. În fig. 2.18 este reprezentată curba caracteristică tensiune vs. deformație a unui material metalic moale supus la tracțiune. Mărimile caracteristice ale curbei $\sigma - \varepsilon$, cu ajutorul cărora poate fi evaluat comportamentul materialului analizat sunt următoarele:

- *Limita de proporționalitate* σ_p este reprezentată pe porțiunea liniară OP a curbei, pe care se aplică legea lui Hooke ($\sigma = E \cdot \varepsilon$), pentru determinarea modulului de elasticitate.

- *Limita de elasticitate* σ_e este reprezentată de ordonata E , până la care materialul prezintă un comportament perfect elastic, astfel încât la întreruperea solicitării acesta revine la forma și dimensiunile inițiale. Valorile deformației materialului cuprinse între valoarea corespunzătoare originii O și celei a limitei de elasticitate E reprezintă *zona deformației elastice*.

- *Limita de curgere* σ_c este analizată pe porțiunea CC' , semnificând deformarea materialului la o tensiune aproximativ constantă. Această deformare a materialului se mai numește *curgere* a materialului respectiv.

- *Limita la rupere* sau *rezistența la rupere* $\sigma_R = \sigma_{max}$ reprezintă valoarea a tensiunii maxime în punctul M , de la care începe deteriorarea efectivă a materialului. În cazul materialului metalic moale reprezintă fenomenul de *gâtuire*.

- *Tensiunea de rupere* σ_r reprezintă ruperea efectivă a materialului în punctul R . Valorile deformației materialului cuprinse între valoarea corespunzătoare limitei de elasticitate E și celei a tensiunii de rupere R reprezintă *zona deformației plastice*.

Curbele, de obicei, se întrerup în momentul ruperii materialelor. Mărimea tensiunii la rupere descrie *rezistența mecanică* materialului la tracțiune. Deformația materialului la rupere reprezintă elongația la rupere și în funcție de valoarea acesteia se poate determina, dacă materialul este ductil sau fragil. Astfel, la temperatura normală a mediului ambiant materialele ceramice, sticlele, metalele și aliajele dure și polimerii termorigizi prezintă un comportament fragil, iar comportamentul metalelor și aliajelor moi și al polimerilor termoplastici este ductil.

Pentru efectuarea testului de tracțiune în metoda de testare se introduc:

- ✓ *viteza de testare* – viteza de deplasare a unui grip al mașinii în mm/min ;
- ✓ *limita alungirii epruvetei* (în caz de necesitate) – alungirea maximă a epruvetei în mm , dacă se cunoaște că materialul este ductil.

✓ *forma* și *dimensiunile epruvetei* – lungimea, lățimea și grosimea epruvetei paralelipedice sau diametrul epruvetei cilindrice în mm.

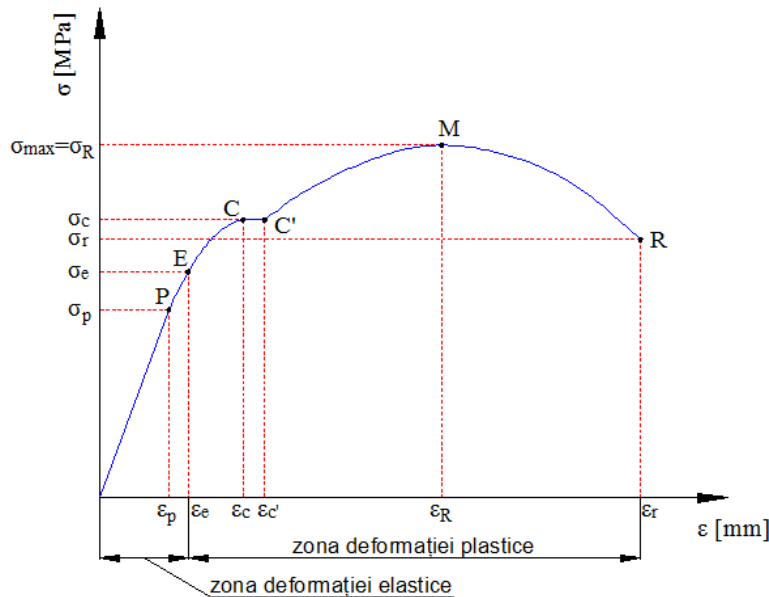


Fig. 2.18. Curba $\sigma - \varepsilon$ a unui material metalic moale supus la tracțiune.

Comportamentul la tracțiune al materialului se evaluează pe baza datelor experimentale obținute:

- *forța aplicată* F în N și *tensiunea la tracțiune* $\sigma = \frac{F}{A}$ în MPa măsurate pe toată durata de desfășurare a testului;
- *forța la curgere* F_c în N și *tensiunea la curgere* σ_c în MPa , care reprezintă prima valoare a forței sau tensiunii la alungirea epruvetei, la care nu se înregistrează o creștere a forței sau a tensiunii;
- *forța la rupere* F_r în N și *tensiunea la rupere* σ_r în MPa , care reprezintă valoarea forței aplicate și a tensiunii în momentul ruperii epruvetei;
- *alungirea* $\Delta L = L - L_0$ în mm și *deformația la tracțiune* $\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$ măsurate pe toată durata de desfășurare a testului;
- *alungirea la curgere* ΔL_c în mm și *deformația la curgere* ε_c reprezintă alungirea și deformația epruvetei corespunzătoare forței la curgere și respectiv tensiunii la curgere;
- *alungirea la rupere* ΔL_r în mm și *deformația la rupere* ε_r reprezintă alungirea și deformația epruvetei corespunzătoare forței la rupere și respectiv tensiunii la rupere;
- *modulul de elasticitate longitudinal (modulul lui Young)* $E = \frac{\sigma}{\varepsilon}$ în MPa ;

➤ *coeficientul lui Poisson* $\nu = -\frac{d\varepsilon_{transv}}{d\varepsilon_{axial}}$, mărime adimensională, care se determină prin utilizarea extensometrelor sau a mărcilor tensiometrice.

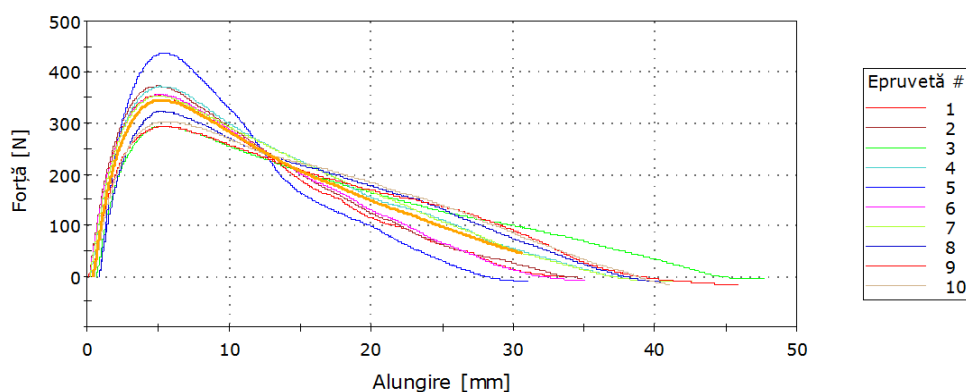


Fig. 2.19. Curbele forță vs. alungire ale laminei din țesătură mixtă aramidă/carbon.

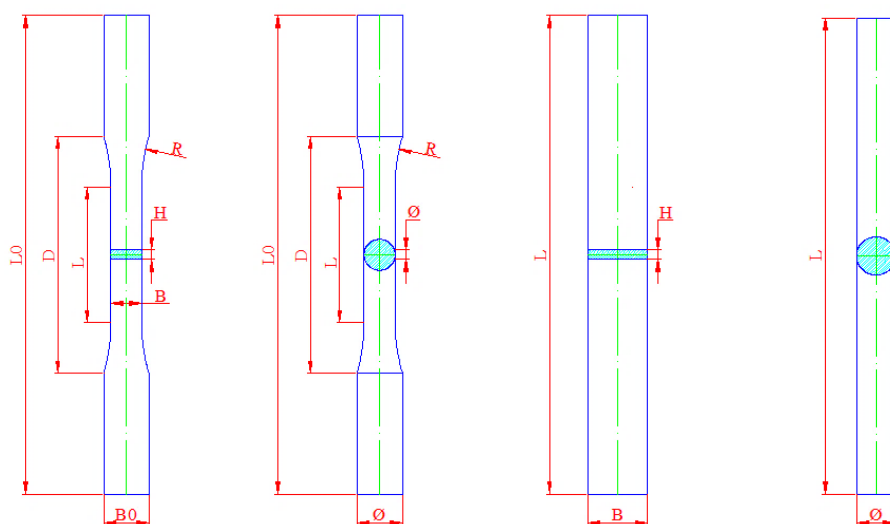


Fig. 2.20. Tipuri de epruvete utilizate pentru efectuarea testelor de tracțiune.

În figura 2.19 sunt prezentate curbele forță vs. alungire a 10 epruvete generate de softul mașinii de teste mecanice, care au fost testate la tracțiune pentru a determina rezistența unei lamine din țesătură mixtă aramidă/carbon.

Unele extensometre și mărci tensiometrice sunt plasate direct pe suprafața epruvetei în zona de angajare, pentru a determina variațiile relative ale dimensiunilor acestei zone pe toată durata de desfășurare a testului. Cu ajutorul acestor instrumente deformațiile, care apar pe durata testului pot fi înregistrate în mod mecanic sau automat. Deformațiile în zona de angajare pot fi măsurate și cu ajutorul extensometrelor video sau cu laser.

Pentru realizarea testelor de tracțiune, în figura 2.20 sunt reprezentate câteva tipuri de epruvete, ale căror dimensiuni se determină în funcție de standard. Forma ariei secțiunii transversale a epruvetei poate fi circulară, pătrată sau dreptunghiulară.

2.4.2. Determinarea rezistenței materialelor la compresiune

Pentru efectuarea testelor de compresiune se utilizează, de obicei, aceleași mașini de teste mecanice, pe care se realizează și testele de tracțiune, diferența constând în sistemul de prindere a epruvetelor și sensul invers de deplasare a acestuia. Astfel, valorile deformării epruvetei prin comprimare vor avea semnele schimbate (valori negative).

Pentru realizarea testelor de compresiune pot fi aplicate două metode. Pentru prima metodă epruvetele se prind în mod similar testelor de tracțiune, unde ambele capete sunt prinse între gripurile de tracțiune ale mașinii de teste mecanice. Pentru a doua metodă se utilizează platane de compresiune. În acest caz epruveta se plasează pe suprafața platanului inferior, astfel încât axa longitudinală a epruvetei să coincidă cu axa centrelor platanelor (fig. 21).

Testul de compresiune pentru ambele cazuri se realizează prin deplasarea gripului sau a platanului superior cu o forță, care tinde să deformeze epruveta prin comprimare cu o viteză constantă prestabilită conform standardului selectat. Analog testelor de tracțiune, comportamentul materialului este analizat prin monitorizarea curbei forță vs. alungire.

În figura 2.22 sunt reprezentate curbele forță vs. deformare a 5 epruvete generate de softul mașinii de teste mecanice, care au fost testate la compresiune pentru a determina rezistența materialului polimeric termorigid format din sistemul epoxidic EPIPHEN 4020.

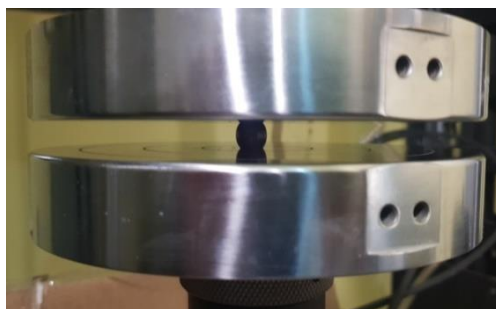


Fig. 2.21. Test de compresiune a unei epruvete plasată între platane.

Modulul de elasticitate longitudinal E , de asemenea, se determină pe panta curbei tensiune vs. deformare în vecinătatea originii, iar rezistența

mecanică la compresiune se determină pe baza valorii tensiunii la rupere. Pentru efectuarea testelor de compresiune se introduc în metoda de testare viteza de testare în mm/min , limita deformării epruvetei prin compresiune epruvetei în mm , forma și dimensiunile epruvetei în mm .

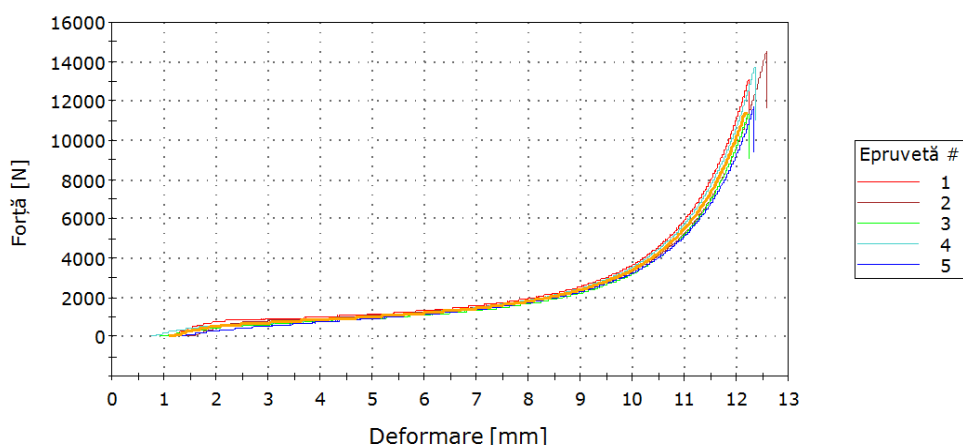


Fig. 2.22. Curbele forță vs. deformare ale materialului epoxidic EPIPHEN 4020.

Comportamentul materialului la compresiune se analizează pe baza forței aplicate F în N și a tensiunii la compresiune σ în MPa , forței la curgere F_c în N și tensiunii la curgere σ_c în MPa , forței la rupere F_r în N și tensiunii la rupere σ_r în MPa , alungirii în mm și deformației la compresiune ε , alungirii la curgere ΔL_c în mm și deformației la curgere ε_c , alungirii la rupere ΔL_r în mm și deformației la rupere ε_r , a modului de elasticitate longitudinal (modulul lui Young) E în MPa și a coeficientului lui Poisson ν .

Pentru determinarea deformațiilor epruvetei pe toată durata de desfășurare a testului, de asemenea, se utilizează extensometre sau mărci tensiometrice.

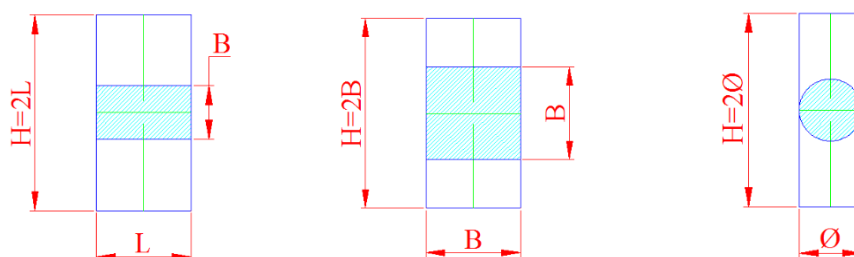


Fig. 2.23. Tipuri de epruvete pentru teste de compresiune.

În figura 2.23 sunt reprezentate unele tipuri de epruvete, care pot fi utilizate pentru realizarea testelor de compresiune prin aplicarea metodei a doua, dimensiunile cărora se determină în funcție de standard. În general,

epruvetele pot avea formă cilindrică sau paralelipipedică, a căror înălțime trebuie să aibă mărimea dublă a celei mai mari laturi a bazei paralelipipedului sau a diametrului cilindrului.

2.4.3. Determinarea rezistenței materialelor la încovoiere

Testele de încovoiere se realizează, de obicei, cu aceleași mașini de teste mecanice, pe care se efectuează testele de tracțiune și de compresiune, diferența constând în sistemul de prindere a epruvetelor și sensul invers de deplasare a poansonului. În cazul acestui tip de teste epruveta este poziționată pe doi suportți, iar deformarea acesteia este realizată prin apăsare la mijlocul distanței dintre cei doi suportți cu ajutorul unui poanson (încovoiere în trei puncte) sau a două poansoane (încovoiere în patru puncte). În figura 2.24 este reprezentată metoda de testare prin încovoiere în trei puncte. În mod analog, testelor de tracțiune și compresiune modulul de elasticitate longitudinal E , se evaluează pe panta curbei tensiune vs. deformare în vecinătatea originii, iar rezistența mecanică la încovoiere se determină pe baza valorii tensiunii la rupere. În figura 2.25 sunt prezentate curbele forță vs. deformare a 4 epruvete generate de softul mașinii de teste mecanice, care au fost testate la încovoiere pentru a determina rezistența unui polimer termorigid.



Fig. 2.24. Metoda de încovoiere în trei puncte.

Pentru realizarea testelor de încovoiere în metoda de testare se introduc viteza de testare în mm/min , limita deformării epruvetei prin compresiune epruvetei în mm , forma și dimensiunile epruvetei în mm .

Performanța materialului la încovoiere se analizează pe baza forței aplicate F în N și a tensiunii la încovoiere σ în MPa , forței la curgere F_c în N și tensiunii la curgere σ_c în MPa , forței la rupere F_r în N și tensiunii la rupere σ_r în MPa , alungirii în mm și deformații la încovoiere ε , alungirii la curgere

ΔL_c în mm și deformației la curgere ε_c , alungirii la rupere ΔL_r în mm și deformației la rupere ε_r și a modulului de elasticitate longitudinal E în MPa.

Pentru realizarea testelor de încovoiere pot fi utilizate epruvete de formă paralelipipedică sau cilindrică, ale căror dimensiuni precum lungimea, lățimea, grosimea, respectiv diametrul epruvetei și distanța dintre reazeme se stabilesc în funcție de standardul selectat.

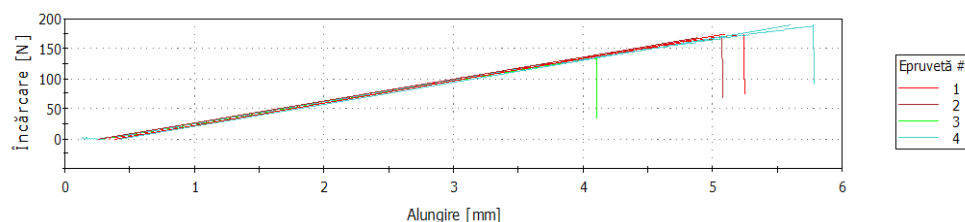


Fig. 2.25. Curbele forță vs. deformare ale unui polimer epoxidic.

2.4.4. Determinarea rezistenței materialelor la torsiune

Testele de torsiune se realizează prin utilizarea mai multor tipuri de echipamente. Rezistența la torsiune a unor materiale, care au un comportament fragil, pot fi realizate cu aceeași mașină de teste mecanice utilizate pentru tracțiune, compresiune și încovoiere pentru un unghi maxim de rotație de aproximativ de 45° . Însă pentru acest tip de test se utilizează bacurile de prindere a epruvetelor în cazul testelor dinamice (de oboseală).

În cazul materialelor ductile se utilizează mașini, care permit răsucirea epruvetei cu unghi φ^n (fig. 2.26). Pentru realizarea testului de torsiune epruveta este fixată între fâlcile mașinii de teste de torsiune la ambele capete. Pe durata testului, un capăt al epruvetei rămâne fixat, iar celălalt capăt se rotește cu o viteză constantă de 1° - 2° /min, deformând astfel epruveta prin răsucire.



Fig. 2.26. Mașină de teste la torsiune. Reprinted with permission from ([17] S.A. TORO, P.M. ARANDA, C.M. GARCÍA-HERRERA, D.J. CELENTANO, ANALYSIS OF THE ELASTOPLASTIC RESPONSE IN THE TORSION TEST APPLIED TO A CYLINDRICAL SAMPLE, MATERIALS. 12 (2019) 3200). Copyright (2019) The Author(s).

Astfel, pe parcursul testului comportamentul materialului este analizat prin monitorizarea curbei forță vs. unghi de torsiune trasată cu ajutorul softului de achiziționare și evaluare a datelor experimentale la fiecare moment de timp. Curba tensiune vs. deformare a materialelor supuse la torsiune prezintă mărimi caracteristice similare celor determinate la tracțiune. În fig. 2.27 sunt reprezentate curbele moment de torsiune (torque) vs. unghi de răsucire obținute pentru un material ductil.

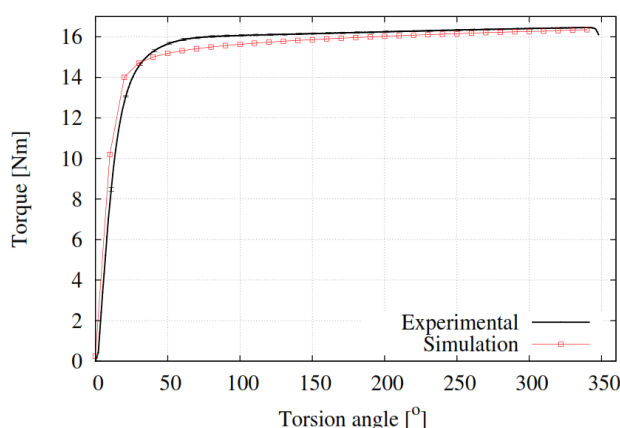


Fig. 2.27. Curbele moment vs. unghi de torsiune ale oțelului SAE 1045. Reprinted with permission from ([17] S.A. TORO, P.M. ARANDA, C.M. GARCÍA-HERRERA, D.J. CELENTANO, ANALYSIS OF THE ELASTOPLASTIC RESPONSE IN THE TORSION TEST APPLIED TO A CYLINDRICAL SAMPLE, MATERIALS. 12 (2019) 3200). Copyright (2019) The Author(s).

Pentru efectuarea testului de tracțiune în metoda de testare se introduc:

- ✓ *viteza de rotație* – viteza de rotație a fălcii mobile în $^{\circ}/min$ sau rad/min ;
- ✓ *forma* și *dimensiunile epruvetei* – lungimea, lățimea și grosimea epruvetei paralelipedice sau diametrul epruvetei cilindrice în mm .

Comportamentul materialului se evaluează pe baza datelor experimentale obținute în urma testului, cum ar fi:

- *forța aplicată* F în N , *moment de torsiune* M_t în $N \cdot m$ și *tensiunea la torsiune* $\tau = \frac{F}{A}$ în M/Wp , măsurate pe toată durata de desfășurare a testului;
- *unghiul de răsucire (rotație)* φ și *deformația unghiulară* $\gamma = \frac{\tau}{G}$ măsurate pe toată durata de desfășurare a testului;
- *unghiul de răsucire (rotație) la curgere* φ_c și *deformația unghiulară la curgere* γ_c reprezintă unghiul și deformația epruvetei corespunzătoare forței sau momentului la curgere și respectiv tensiunii la curgere;
- *unghiul de răsucire (rotație) la rupere* φ_r și *deformația unghiulară la rupere* γ_r reprezintă unghiul și deformația epruvetei corespunzătoare forței sau momentului la rupere și respectiv tensiunii la rupere;

➤ *modulul de elasticitate transversal* G în MPa.

Forma ariei secțiunii transversale a epruvetei poate fi circulară, pătrată sau dreptunghiulară. Conform standardelor se recomandă ca lungimea epruvetelor să fie de 6 – 10 ori mai mare decât lățimea sau diametrul acesteia.

2.5. Determinarea rezistenței mecanice la solicitări variabile

În timpul exploatării materialele nu sunt, de fapt supuse la solicitări statice, ci la diverse solicitări ciclice de tracțiune, compresiune, încovoiere, torsiune, și impact sau prin combinarea acestora. Solicitarea unui material realizată de sarcini, a căror valoare variază în timp în mod periodic sau neperiodic se numește *solicitare variabilă*. În general, cel mai frecvent sunt aplicate solicitările variabile *periodice*. Variația periodică a tensiunii sau deformației în timp se numește *ciclu de solicitare*.

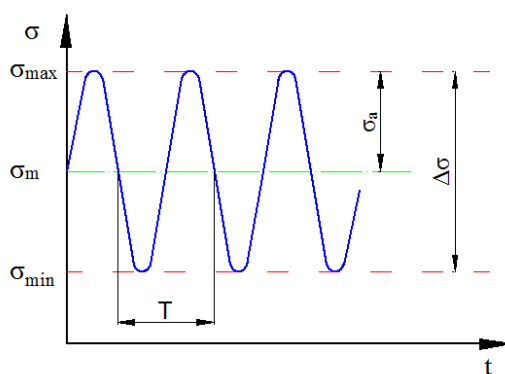


Fig. 2.28. Mărimile caracteristice ale unui ciclu.

Mărimile caracteristice ale unui ciclu, care se determină cu ajutorul curbelor tensiune vs. timp sau deformație vs. timp (figura 2.28), sunt următoarele:

- *perioada*, T ;
- *frecvența*, $f = \frac{1}{T}$;
- *tensiunea maximă*, $\sigma_{max} = \sigma_m + \sigma_a$;
- *tensiunea minimă*, $\sigma_{min} = \sigma_m - \sigma_a$;
- *tensiunea medie*, $\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2}$;
- *amplitudinea tensiunii*, $\sigma_a = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2}$;
- *intervalul de tensiuni*, $\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min} = 2\sigma_a$;
- *coeficientul de asimetrie a ciclului*, $R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}}$;

▪ *caracteristica*, $k = \frac{\sigma_a}{\sigma_m}$;

▪ *forma undeii*, care poate fi sinusoidală, triunghiulară, pătrată și fereastră. Cel mai frecvent pentru analiza la oboseală a unui material se utilizează forma *sinusoidală* a undeii.

Ciclurile solicitărilor variabile periodice se clasifică în:

1. *Cicluri staționare*, a căror tensiune sau deformație variază între limita superioară și cea inferioară a tensiunii sau deformației, generând un număr nelimitat de cicluri;

2. *Cicluri nestaționare*, unde amplitudinea tensiunii sau a deformației variază la fiecare ciclu de solicitare.

În figura 2.29 sunt prezentate ciclurile staționare cu tensiune controlată și deformație controlată.

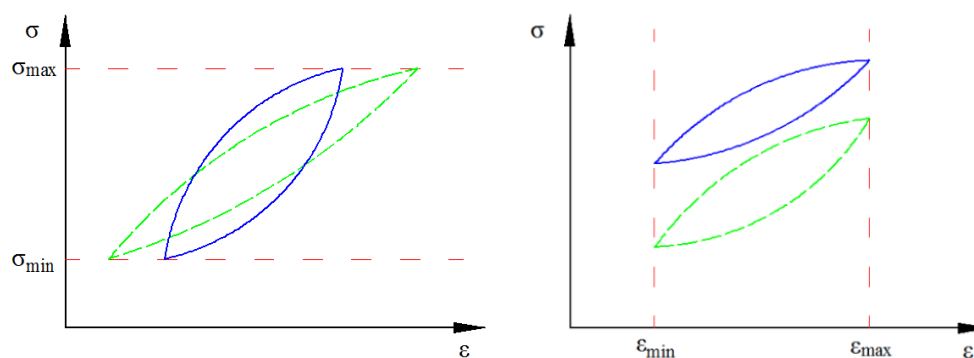


Fig. 2.29. Solicitări variabile cu cicluri staționare cu tensiune controlată (a) și deformație controlată (b) [19].

În general, există patru tipuri de cicluri staționare ale solicitărilor la oboseală a materialelor :

➤ *Stative* (fig. 2.30);

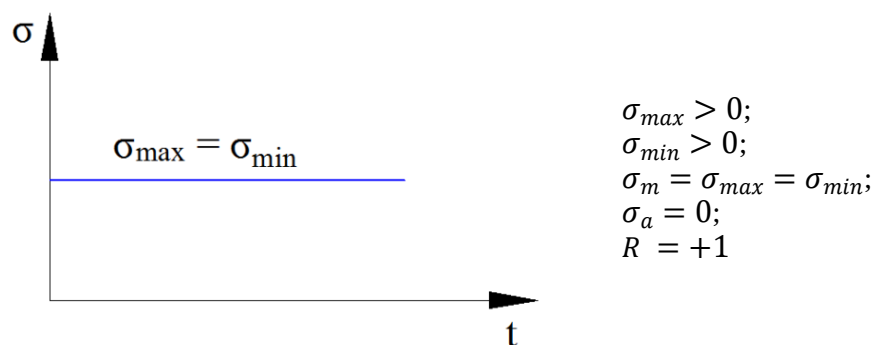
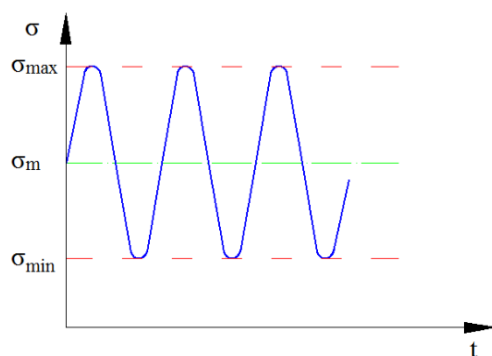


Fig. 2.30. Cicluri staționare statice.

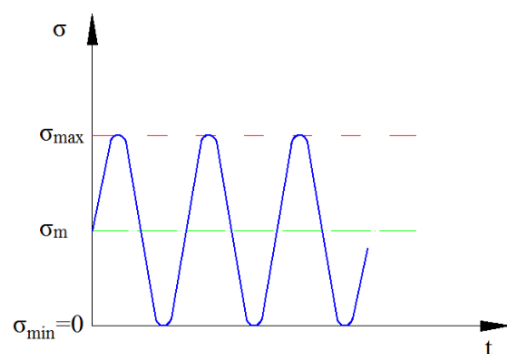
➤ *Oscilante* (fig. 2.31);



$$\begin{aligned}\sigma_{max} &> 0; \\ \sigma_{min} &> 0; \\ \sigma_m &= \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2}; \\ \sigma_a &= \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2}; \\ 0 < R &< +1\end{aligned}$$

Fig. 2.31. Cicluri staționare oscilante.

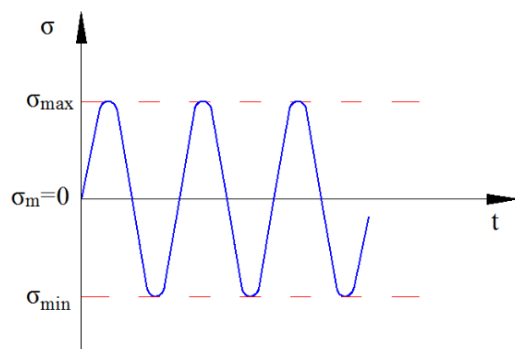
➤ *Pulsatorii* (fig. 2.32);



$$\begin{aligned}\sigma_{max} &> 0; \\ \sigma_{min} &= 0; \\ \sigma_m &= \sigma_a = \frac{\sigma_{max}}{2}; \\ R &= 0\end{aligned}$$

Fig. 2.32. Cicluri staționare pulsatorii.

➤ *Alternant simetrice* (fig. 2.33).



$$\begin{aligned}\sigma_{max} &> 0; \\ \sigma_{min} &< 0; \\ \sigma_m &= 0; \\ \sigma_a &= \sigma_{max}; \\ R &= -1\end{aligned}$$

Fig. 2.33. Cicluri staționare alternant simetrice.

Proprietatea materialelor determinată la solicitările variabile este *rezistența la oboseală*, care se determină cu ajutorul curbei de durabilitate (curba lui Wöhler) reprezentată în figura 2.34. Numărul de cicli determinat la solicitarea materialului la oboseală reprezintă *durata de viață* a acestuia. Înainte studiul comportamentului unui material la oboseală este necesar să se determine tensiunea maximă a acestuia la solicitările statice corespunzătoare.

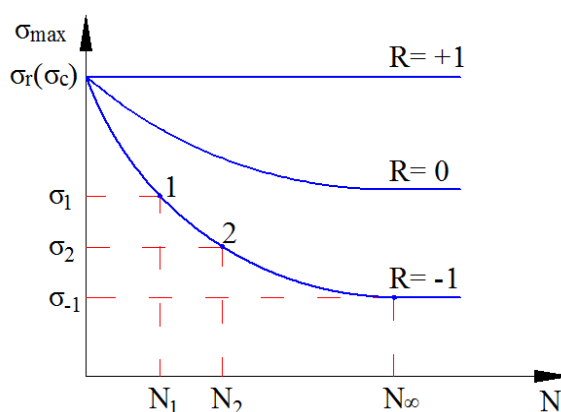


Fig. 2.34. Curba de durabilitate sau curba Wöhler.

Pentru trasarea curbei de durabilitate (tensiune vs. număr cicli) și analiza rezistenței la oboseală a materialului se parcurg următoarele etape:

- ✓ Se stabilește tipul de ciclu staționar și tensiunea maximă, a cărei valoare trebuie să fie mai mică decât cea determinată la solicitarea statică.
- ✓ Se testează prima epruvetă și se înregistrează numărul de cicli N_1 , iar în sistemul de coordonate al graficului σ_{max}, N se marchează punctul 1, care corespunde tensiunii σ_1 și numărului de cicli N_1 .
- ✓ Se testează a doua epruvetă la o tensiune σ_2 mai mică cu 10–20 MPa decât tensiunea σ_1 și se înregistrează numărul de cicli N_2 . Se marchează punctul 2 cu coordonatele σ_2 și N_2 .

Acest procedeu continuă până când se determină tensiunea la care epruveta nu se mai rupe, această tensiune reprezentând rezistența la oboseală a materialului investigat. Materialele cu grosime mică nu pot fi utilizate în cazul aplicațiilor, care implică solicitări ciclice de compresiune sau tracțiune-compresiune, deoarece acestea la solicitările de compresiune se deformează prin flambaj (îndoire).

Comportamentul unui material la oboseală depinde de temperatură și umiditatea mediului de exploatare, structura materialului, mărimea tensiunii aplicate sau a deformării specifice etc. Fiecare ciclu de oboseală poate provoca deformări plastice ale materialului, iar numărul de cicli la care s-a rupt epruveta indică apariția unor schimbări permanente în interiorul

acesteia la fiecare ciclu [20]. Aceste schimbări permanente pot fi determinate prin aplicarea metodelor de analiză nedistructivă a zonei rupte a epruvetei.

2.6. Proprietăți tribologice

Principalul motiv al defecțiunilor mecanismelor este uzura componentelor mobile și a celor de lucru, care se află în contact și sunt sub influența forțelor de frecare în timpul exploatarei. Aceste probleme pot fi rezolvate numai prin aplicarea cu succes a rezultatelor cercetărilor în domeniul frecării, uzurii și lubrifierii. Problemele legate de *frecare*, *uzură* și *lubrifiere* sunt studiate de *tribologie*. *Lubrifiantul* este o substanță interpusă între suprafețele corpurilor solide aflate în contact cu scopul reducerii frecării și/sau uzurii dintre acestea.

Frecarea reprezintă procesul, care apare între suprafețele a două sau mai multe corpuri mobile aflate în contact. Rezistența opusă mișcării relative de către un material față de un corp reprezintă *rezistența la frecare*. Frecarea este însoțită de *uzură*, *încălzire* și *vibrații*, indiferent dacă este utilă (sisteme de fricțiune) sau dăunătoare (scoaterea din funcționare a mecanismelor).

În funcție de caracteristicile cinematice există următoarele tipuri de frecare (fig. 2.35):

- ✓ Frecare de *alunecare*;
- ✓ Frecare de *rostogolire*;
- ✓ Frecare de *rotație* sau de *pivotare*.

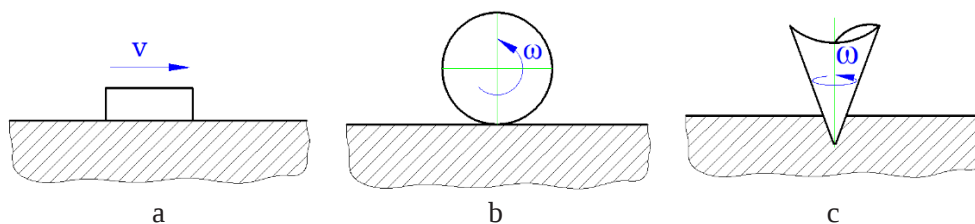


Fig. 2.35. Tipuri de frecare în funcție de caracteristicile cinematice: a) de alunecare; b) de rostogolire și c) de rotație.

În funcție de utilizarea sau nu a lubrifiantului, se deosebesc următoarele tipuri de frecare [21]:

- Frecarea *uscată* reprezintă procesul de frecare dintre două suprafețe în mișcare relativă una față de cealaltă fără prezența lubrifiantului între acestea.

- Frecarea *limită* reprezintă procesul de frecare dintre două suprafețe în mișcare relativă una față de cealaltă în condițiile mediului atmosferic umed, între care se formează o peliculă produsă de interacțiunile fizico-chimice dintre aceste suprafețe și mediu.

- Frecarea *mixtă (semifluidă)* reprezintă procesul de frecare dependent de mărimea rugozității a două suprafețe în mișcare relativă una față de cealaltă în prezența lubrifiantului între acestea. În acest caz pelicula de lubrifiant se rupe și se reface din cauza apariției contactelor directe dintre cele două suprafețe, deși grosimea peliculei corespunde ungerii fluide.

- Frecarea *fluidă* reprezintă procesul de frecare dintre două suprafețe în mișcare relativă una față de cealaltă, între care există un film continuu de lubrifiant, evitându-se astfel contactul direct dintre acestea.

Uzura este procesul de deteriorare a stratului superficial al unui material sub acțiunea unui solid sau a unui fluid, care conține sau nu în suspensie particule solide. Deteriorările componentelor prin uzură se caracterizează prin deformări plastice, detașări de material și modificări structurale și fizico-chimice superficiale.

Există următoarele tipuri de uzură a materialelor:

- uzura *abrazivă* reprezintă deteriorarea superficială a unui corp solid prin aplicarea particulelor solide dure forțate să se miște față de acesta. Acest tip de deteriorare se poate realiza și între două corpuri solide în mișcare relativă, între care există particule solide dure.

- uzura *adezivă* reprezintă deteriorarea prin transfer de material de pe straturile superficiale a două corpuri solide în contact. De obicei, transferul de material se realizează de la suprafața corpului mai moale la cel mai dur. Uzura adezivă apare în cazul unui contact real dintre două suprafețe rugoase. Când sarcina aplicată pe două asperități aflate în contact depășește valoarea limitei de curgere a uneia dintre acestea, se produce ruperea asperității respective prin forfecare. În rezultat pe suprafețele aflate în contact se formează micro-suduri ale particulelor asperităților rupte.

- uzura de *cavitație* reprezintă deteriorarea unui corp solid produsă de impactul unui fluid, care se mișcă pe lângă acesta, asupra suprafeței.

- *eroziunea* reprezintă deteriorarea suprafeței unui corp solid prin impactarea acesteia cu particule solide sau cu un jet de fluid.

- *coroziunea* reprezintă deteriorarea suprafeței unui corp solid sub acțiunea chimică agresivă a apei, a lubrifiantilor în combinație cu apa sau care au suferit modificări structurale, sărurilor, acizilor și a altor agenți chimici.

- uzura prin *oboseală superficială* reprezintă deteriorarea superficială a unui corp solid prin solicitarea ciclică a acestuia prin contact, hidrodinamic, termic sau prin impact.

▪ uzura *fretting* reprezintă deteriorarea prin oboseală superficială a două corpuri solide aflate în contact direct fără mișcare relativă unul față de celălalt, dar care sunt supuse la vibrații.

Echipamentele utilizate pentru investigarea comportamentului unui material din punct de vedere tribologic sunt *tribometrele*. Toate testele tribologice se desfășoară în condiții controlate de laborator.

Testele tribologice pot fi realizate prin aplicarea metodelor: pin-disc (pin on disc), bloc-disc (block on disc) sau bloc-inel (block on ring), bilă-disc (ball on disc) și 4 bile. În figura 2.36 sunt prezentate tribometrul WAZAU TRM 1000 și metoda de testare pin-disc, unde epruveta reprezintă pinul, iar testul se realizează prin rotația discului.

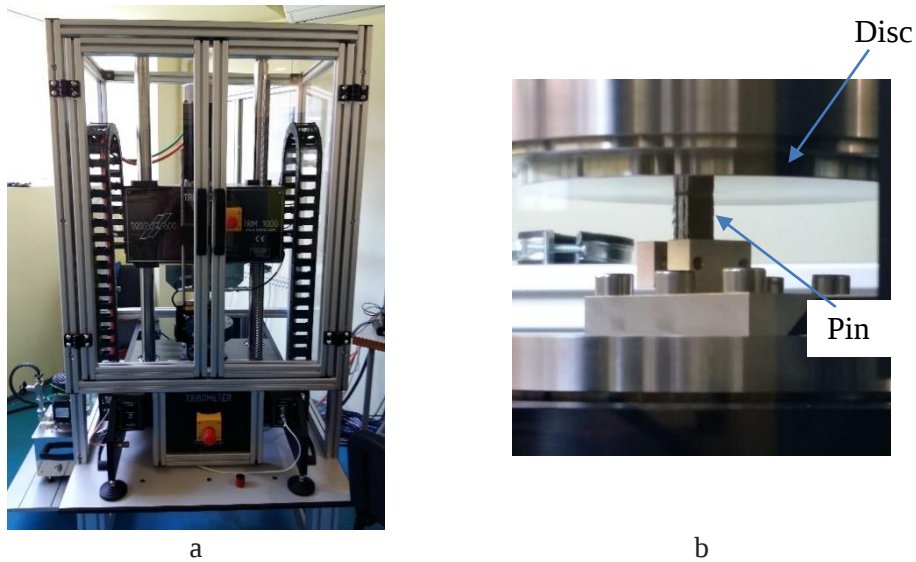


Fig. 2.36. Analiza tribologică: a) tribometrul WAZAU TRM 1000; b) metoda de testare pin-disc.

Pentru realizarea testului de analiză tribologică a unui material se utilizează epruvete de formă cilindrică, sferică, disc, inel sau prismă patrulateră. Se determină masa fiecărei epruvete înainte și după test, în *mg*. În metoda de testare se introduc datele inițiale:

- ✓ *viteza de testare* v este viteza de rotație a discului, în *m/s*;
- ✓ *forța de testare* N este forța normală la suprafață, în *N*;
- ✓ *deplasarea* L este distanța parcursă, în *m*.

Comportamentul materialului se evaluează pe baza datelor experimentale obținute în urma testului, cum ar fi:

- *coeficientul de frecare* $\mu = \frac{F_f}{N}$, unde F_f este forța de frecare, în *N*;

- *pierderea de material* este diferența dintre masele epruvetei măsurate înainte și după test;
- *rata de uzură* $k = \frac{V_u}{N \cdot L}$, unde V_u este volumul de material uzat (pierderea de material), în m^3 ;
- *temperatura* măsurată pe toată durata testului cu ajutorul camerei de termoviziune, în $^{\circ}C$.

Analiza uzurii de abraziune a materialelor se realizează atât pe discuri de oțel cât și pe discuri acoperite cu hârtie abrazivă de diverse granulații. În figura 2.37 sunt prezentate exemple de curbe coeficient de frecare vs. timp și coeficient de frecare vs. distanță ale materialelor polimerice termorigide modificate cu compuși organici și nitrat de nichel testate prin metoda pin-disc [22].

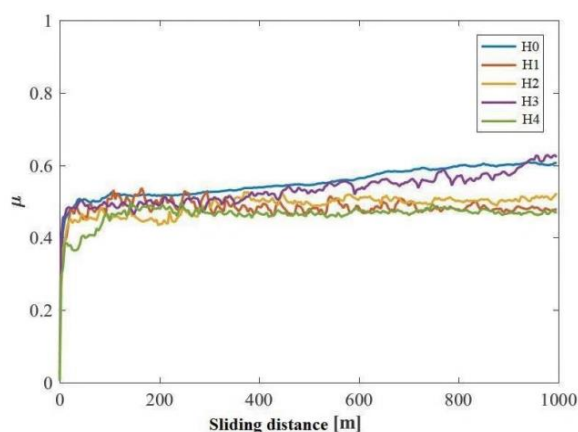


Fig. 2.37. Curbe tipice coeficient de frecare vs. distanță [22].

Test de autoevaluare

1. Proprietatea materialului de a nu-și modifica structura și rezistența mecanică la acțiunea temperaturilor înalte se numește
 - a. Conductibilitate termică;
 - b. Refractaritate;
 - c. Căldură specifică;
 - d. Rezistență la șoc termic.
2. Mărimea fizică, care caracterizează rezistența materialelor dielectrice de a se polariza, reprezintă
 - a. Conductivitatea electrică;
 - b. Rezistivitatea electrică;
 - c. Permitivitatea dielectrică;
 - d. Nici una.

3. Permeabilitatea magnetică reprezintă _____

_____.
4. Transparența reprezintă proprietatea materialelor, care nu permit trecerea undelor electromagnetice ale spectrului vizibil.
a. Adevărat
b. Fals
5. Proprietatea materialelor de a nu se deteriora sub acțiunea reacțiilor chimice sau electrochimice în condițiile mediului înconjurător se numește _____.
6. Plasticitatea reprezintă _____

_____.
7. Proprietatea materialelor de a nu se deforma sub acțiunea unor sarcini exterioare se numește
a. Duritate;
b. Fragilitate;
c. Rigiditate;
d. Rezistența la rupere.
8. Elasticitatea reprezintă proprietatea materialelor de se deforma plastic foarte mult înainte de rupere sub acțiunea unor sarcini exterioare.
a. Adevărat
b. Fals
9. Proprietatea materialelor de fi trase în fire subțiri fără a fi deteriorate sau rupte se numește
a. Maleabilitate;
b. Fuzibilitate;
c. Ductilitate;
d. Ecrusare.
10. Proprietatea materialelor de a fi topite ușor se numește _____
_____.
11. Din ce categorie de proprietăți face parte ductilitatea?

- a. Proprietăți mecanice;
 - b. Proprietăți de exploatare;
 - c. Proprietăți tehnologice;
 - d. Proprietăți fizice.
12. Plasticitatea reprezintă o proprietate, care nu depinde de microstructura materialelor.
- a. Adevărat
 - b. Fals
13. Documentele stabilite și aprobate de către un organism de standardizare național sau internațional se numesc _____.
14. Poziția epruvetei de analizat în interiorul celulei DSC-ului este
- a. Poziția S;
 - b. Poziția R;
 - c. Poziția D;
 - d. Poziția T.
15. Cum se determină valorile coeficientului de dilatare în funcție de curbele tipice TMA? _____
- _____
- _____
- _____
- _____
- _____
- _____
- _____
- _____
16. Pentru desfășurarea testelor de măsurare a căldurii specifice a materialelor, creuzetul din poziția de referință se îndepărtează.
- a. Adevărat
 - b. Fals
17. Conductivitatea electrică a materialelor se notează cu litera grecească _____.
18. Deformarea materialului este permanentă, dacă materialul suferă o deformare elastică.
- a. Adevărat
 - b. Fals
19. Comportamentul materialelor la tracțiune, compresiune sau încovoiere este descris de următoarele curbe:
- a. _____;
 - b. _____.
20. Valoarea a tensiunii maxime a unui material prezentată de curba $\sigma - \epsilon$ la tracțiune indică

- a. Limita de elasticitate;
- b. Limita de curgere;
- c. Rezistența la rupere;
- d. Limita de proporționalitate.

21. Pentru efectuarea unui test de tracțiune, compresiune sau încovoiere în metoda de testare se introduc următoarele date:

- a. _____;
- b. _____;
- c. _____.

22. Solicitarea unui material realizată de sarcini, a căror valoare variază în timp în mod periodic sau neperiodic se numește _____.

23. Numărul de cicli obținut la solicitarea materialului prin oboseală descrie

- a. Duritatea materialului;
- b. Durata de viață a materialului;
- c. Ecruisarea materialului;
- d. Nici una.

24. Materialele cu grosime mică pot fi utilizate în cazul solicitărilor ciclice de compresiune.

- a. Adevărat
- b. Fals

25. Deteriorarea suprafeței unui corp solid prin impactarea acesteia cu particule solide sau cu un jet de fluid reprezintă

- a. Coroziunea;
- b. Uzura adezivă;
- c. Uzura abrazivă;
- d. Eroziunea.

Scopul studiului acestui capitol constă în familiarizarea studenților cu materialele metalice, structura și proprietățile acestora, procesul de solidificare și diagramele de echilibru fazic.

Obiectivele studiului sunt:

- Caracterizarea structurii materialelor metalice;
- Cunoașterea și identificarea tipurilor de defecte, care pot să apară în structura materialelor metalice;
- Cunoașterea proprietăților materialelor metalice;
- Interpretarea diagramelor de echilibru fazic ale acestora;
- Trasarea curbelor de răcire;
- Identificarea constituenților și fazelor din structura aliajelor;
- Interpretarea proprietăților materialelor metalice în funcție de structura acestora pentru stabilirea corelației structură material ↔ proprietăți material ↔ mediu de exploatare;
- Selectarea unui material metalic în funcție de anumite proprietăți.

3.1. Structura și proprietățile materialelor metalice

Marea majoritate a materialelor metalice după solidificare au, de obicei, o *structură policristalină*, fiind astfel constituite dintr-o multitudine de cristale, care se mai numesc *grăunți*. Joncțiunea dintre grăunții materialelor metalice se numește *limită de grăunte*, care descrie forma și dimensiunile acestora. Atomii în structura materialelor metalice formează un aranjament regulat în funcție de tipul celulei elementare, rezultând, de exemplu, aranjamentul cubic cu volum centrat, cubic cu fețe centrate sau hexagonal. Unele metale în stare solidă la anumite temperaturi suferă transformări, în care atomii își modifică aranjamentul, devenind stabile într-un anumit interval de temperaturi. Aceste transformări se numesc *alotropice*. Astfel, fierul prezintă două tipuri de structuri cristaline: cubică cu volum centrat în intervalele de temperatură sub 912°C și 1394-1538°C și cubică cu fețe centrate în intervalul 912-1394°C. Cobaltul suferă o transformare alotropică la temperatura de 417°C, la care structura hexagonală compactă (sub 417°C) se modifică în structură cubică primitivă (deasupra 417°C). În mod asemănător cobaltului, transformarea structurii hexagonale compactă a titanului în structură cubică cu volum centrat se realizează la temperatura de 812°C. În general, aceste transformări sunt reversibile și sunt însoțite de modificări ale volumului metalului și de absorbția sau degajarea energiei termice.

Structura cristalină a materialelor metalice prezintă în realitate discontinuități sau deformări ale rețelei cristaline din cauza defectelor, care apar pe durata solidificării acestora, tratamentelor termice sau prin aplicarea procedeelor tehnologice de prelucrare (vezi § 1.4). Aceste defecte pot fi punctiforme (vacanțe, atomi interstițiali și atomi străini), liniare (dislocații), de suprafață (limita de grăunte, limita de subgrăunte, limita de maclă și defecte de împachetare) sau de volum (pori, cavități, crăpături etc.).

Materialele metalice cu structură amorfă se numesc *sticle metalice* și se obțin prin solidificare rapidă. Aceste materiale metalice sunt *izotrope*, prezentând aceleași proprietăți electrice, termice și constante elastice în toate direcțiile de măsurare, însă materialele cristaline, de obicei, sunt *anizotrope*, prezentând proprietăți electrice, termice și constante elastice dependente de direcția de măsurare.

Proprietățile fizico-chimice, mecanice, tehnologice și de exploatare a materialelor metalice variază în funcție de structura acestora, defectele existente și condițiile mediului de exploatare. Proprietățile cele mai importante în funcție de care se selectează un tip de material metalic pentru o anumită aplicație sunt conductivitatea termică și electrică, rezistența la coroziune, duritatea, rezistența mecanică (tracțiune, compresiune, încovoiere, forfecare, oboseală), rezistența la uzură, plasticitatea, tenacitatea, prelucrabilitatea prin deformare plastică la cald și/sau la rece, sudabilitatea, costul ș.a. Comportamentul mecanic al materialelor metalice este influențat de temperatura mediului de lucru. La creșterea temperaturii mediului scade fragilitatea materialului metalic și se mărește tenacitatea acestuia, iar la scăderea temperaturii se mărește fragilitatea și scade tenacitatea. Plasticitatea materialelor metalice este deosebit de importantă deoarece aceste materiale sunt supuse la diverse procedee de tehnologice de prelucrare prin deformare plastică fie la cald, fie la rece, cum ar fi laminarea, extrudarea, matrițarea, tragerea, forjarea ș.a. Materialele metalice, care nu pot fi deformate plastic sunt fragile și au un domeniu de aplicare restrâns. Deformarea plastică se realizează prin alunecarea de-a lungul unui plan cristalografic sau prin maclare. Alunecarea într-un material metalice policristaline depinde de anizotropia acestora, mărimea și forma grăunților și de natura limitelor grăunților. Plasticitatea materialelor crește în cazul granulației fine și dacă la limitele grăunților nu s-au separat faze fragile (compuși intermetalici).

Pentru analiza comportamentului materialelor metalice în timpul exploatării este necesar să se determine rezistența la rupere a acestora prin aplicarea încercărilor mecanice. Încercările mecanice furnizează informațiile necesare de verificare a proprietăților mecanice ale materialului selectat și de a previziona comportamentul acestuia în timpul proceselor tehnologice de fabricație și a celor de lucru. Cunoașterea proprietăților mecanice permite

o evaluare generală a comportamentului materialului, în funcție de care se determină domeniul de aplicare corespunzător.

3.2. Solidificarea materialelor metalice

3.2.1. Termodinamica solidificării materialelor metalice

Orice substanță poate exista în cele trei stări de agregare în natură: gazoasă, lichidă sau solidă, fiind considerate *sisteme termodinamice*. Starea sistemelor termodinamice, dacă acestea se află în stare de echilibru termodinamic (caracteristicile de stare nu variază în timp), poate fi caracterizat cu ajutorul *parametrilor de stare*, care pot fi *extensivi* (masa, volumul, energia, cantitatea de substanță etc.) și *intensivi* (temperatura, presiunea și densitatea).

Trecerea de la o stare de agregare la alta se numește *transformare de stare* și se realizează la anumite temperaturi în dependență de presiune. Dacă presiunea este constantă, starea de agregare se modifică la o temperatură bine determinată. Astfel, topirea și cristalizarea corpurilor cristaline în stare pură se realizează la o temperatură constantă și la o presiune dată.

În natură trecerea de la o stare de agregare la alta în mod spontan se realizează datorită faptului că noua stare de agregare este din punct de vedere energetic mai stabilă. Pentru caracterizarea stării energetice a unui sistem termodinamic în condiții de echilibru termodinamic cu un număr mare de particule aflate în mișcare termică se utilizează o funcție termodinamică specială G , denumită *energie liberă*, care se definește cu următoarea relație:

$$G = U + pV - TS, \quad (3.1)$$

unde U este energia internă, p – presiunea, V – volumul, T – temperatura, iar S - entropia. Dacă un sistem izolat (nu interacționează cu mediul exterior) suferă o transformare de fază spontană și entropia sistemului se mărește, această transformare este *ireversibilă*. Dacă sistemul izolat suferă o transformare de fază fără variația entropiei sistemului dat, această transformare este *reversibilă*. Starea unui sistem termodinamic cu entropie maximă reprezintă starea de echilibru al sistemului dat. Dacă energia liberă a stării unui sistem termodinamic neizolat este minimă, acest sistem se află în stare de echilibru. Comportamentul materialelor metalice este similar celui al unui sistem termodinamic neizolat, iar starea acestora de echilibru

este importantă pentru formarea diverselor tipuri de materiale metalice, prelucrarea tehnologică a acestora etc.

Datorită faptului că energia variază între starea inițială și cea finală la temperatură și presiune constantă, relația de mai sus poate fi scrisă:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (3.2)$$

unde $H = U + pV$ prezintă entalpia, iar ΔH și ΔS prezintă modificările în entalpie și respectiv entropie. Când variația energiei libere este minimă sau negativă la temperatură și presiune constantă apar reacții spontane, a căror direcții nu depind de semnul parametrului ΔH sau de cel al ΔS în mod individual, dar depind de semnul funcției energiei libere ΔG . În general, cu creșterea energiei libere sistemul devine instabil, iar dacă ΔG va prezenta o valoare negativă, se va realiza o transformare de fază spontană.

În graficul reprezentat în figura 3.1 se poate observa variația energiei libere în dependență de temperatură în starea lichidă și cea solidă. Conform curbelor energia liberă vs. temperatură reprezentate, energiile libere ale ambelor stări sunt egale ($G_l = G_s$) la temperatura T_0 (temperatura de echilibru sau temperatura teoretică de cristalizare) și metalul se află în *stare de echilibru*. Condiția stării de echilibru termodinamic este ca energia liberă să fie minimă. Conform curbelor reprezentate grafic, la temperaturi inferioare celei de topire energia liberă a metalului în stare solidă este mai mică decât energia liberă a metalului dat în stare lichidă ($G_s < G_l$), iar la temperaturi mai mari decât cea de topire energia liberă a metalului în stare solidă este mai mare decât cea a metalului dat în stare lichidă ($G_s > G_l$).

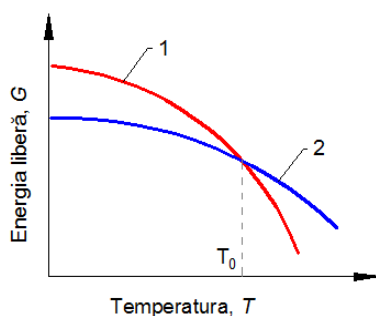


Fig. 3.1. Variația energiei libere a stărilor lichidă (1) și solidă (2) în funcție de temperatură.

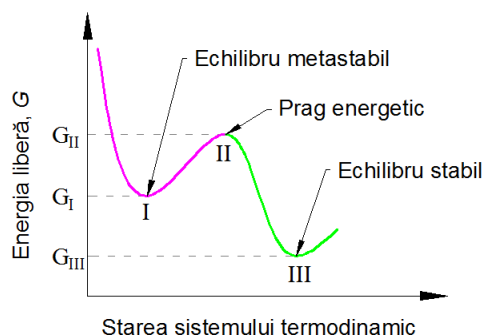


Fig. 3.2. Tipurile de stări de echilibru ale materialelor metalice.

Starea de echilibru a materialelor metalice poate fi *stabilă* (stare de echilibru, care nu suferă schimbări sub influența fluctuațiilor mărimilor de stare și caracteristicile acestuia persistă pe o perioadă nelimitată) sau

metastabilă (stare de echilibru, care devine instabil sub acțiunea celei mai mici fluctuații a unei mărimi de stare și suferă schimbări de stare ușoare și aproape imperceptibile odată cu scurgerea timpului, putând persista pe o perioadă nedeterminată).

Curba energia liberă vs. starea sistemului termodinamic reprezentată grafic în fig. 3.2 descrie tipurile de stări de echilibru ale unui sistem termodinamic, conform căreia pentru trecerea din starea metastabilă (starea I) în starea stabilă (starea II), starea sistemului termodinamic (material metalic) trebuie să depășească pragul energetic (starea III). Pentru depășirea acestui prag energetic este necesar ca sistemul în stare metastabilă să acumuleze *energia de activare* E_a , unde $E_a = G_{II} - G_I$.

Viteza de trecere de la starea metastabilă a sistemului termodinamic la cea stabilă poate fi determinată cu relația lui Arrhenius:

$$v = v_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (3.3)$$

unde E_a este energia de activare, T este temperatura absolută a sistemului, iar R este constanta universală a gazelor perfecte.

3.2.2. Procesul de cristalizare a materialelor metalice

Procesul de topire și cristalizare a materialelor metalice pure se realizează la o temperatură bine determinată și constantă. *Topirea* unui metal pur reprezintă ruperea rețelei cristaline la atingerea temperaturii de topire prin intensificarea agitației termice produsă la creșterea temperaturii. Energia necesară pentru ruperea legăturilor interatomice ale rețelei cristaline se numește *căldură latentă de topire* ΔQ_{lt} , prin absorbția căreia topirea metalului se realizează la temperatură constantă. În stare lichidă atomii metalelor devin dezordonați și prezintă un aranjament aleatoriu datorită agitației termice ridicate, astfel distribuția atomilor metalelor în stare lichidă este asemănătoare cu cea a gazului comprimat. Procesul de trecere din stare lichidă în stare solidă a unui metal pur la o temperatură constantă se numește *solidificare* sau *cristalizare*. Energia necesară pentru formarea legăturilor interatomice ale rețelei cristaline și formarea unei structuri compacte este degajată sub formă de *căldură latentă de solidificare* ΔQ_{ls} .

Procesul de cristalizare a unui metal pur este reprezentat schematic în figura 3.3. La răcirea un metal în stare topită până la atingerea temperaturii de solidificare, va începe procesul de cristalizare prin apariția primelor aglomerații de atomi în mod aleatoriu, care se mai numesc *centri de cristalizare* sau *germeni*. Germenii reprezintă un grup de atomi aranjați ordonat după o anumită direcție. În continuare germenii cresc prin alinierea

altor atomi după direcția inițială a acestora, formând *cristalele* sau *grăunții*. Pe parcursul solidificării apar noi centri de cristalizare și fiecare cristal format are o orientare diferită în spațiu. Creșterea grăunților continuă până la momentul, în care se ating și dezvoltarea acestora încetează, marginile lor se frâng și formează un contur neregulat al grăunților numit *limită de grăunți*. Astfel, la sfârșitul procesului de cristalizare, metalul prezintă o structură policristalină, care poate fi analizată microscopic prin șlefuirea și prelucrarea cu reactiv chimic a unei secțiuni a metalului respectiv. Există următoarele tipuri de cristalizare în funcție de starea din care se produc:

1. *Condensare*, care se realizează din starea gazoasă;
2. *Primară* sau *solidificare*, care se realizează din starea lichidă;
3. *Secundară* sau *recristalizare*, care se realizează doar în starea solidă și se produce la o temperatură inferioară celei de topire. În acest caz cu creșterea temperaturii până la o anumită valoare se formează centre noi de cristalizare, aceștia fiind germenii unei structuri noi cristaline. Se cunosc trei cazuri principale, în care se produce recristalizarea: transformarea alotropică, încălzirea materialelor metalice prelucrate prin deformare plastică la rece, a căror structură a fost afectată și proprietăți au fost modificate, și aplicarea procedeelor de deformare plastică la cald.

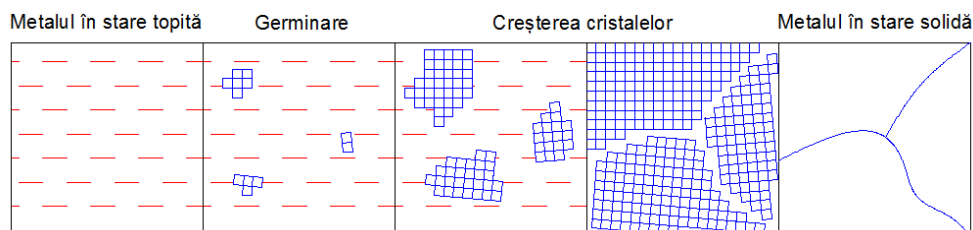


Fig. 3.3. Schema procesului de cristalizare

În general, procesul de solidificare se realizează în două etape:

1. *Germinarea* sau *nucleerea*, care constă în apariția germenilor la răcirea metalului în stare topită. Germinarea poate fi *omogenă* sau *eterogenă*.

- *Germinarea omogenă* constă în formarea sau adăugarea germenilor identici cu baia metalică (germeni proprii). În cazul germinării omogene pentru determinarea mărimii și creșterii germenilor, să presupunem că aglomerațiile de atomi formate în metalul topit au formă sferică de rază r . Procesul de germinare este însoțit de variația energiei libere ΔG (fig. 3.4):

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S. \quad (3.4)$$

Variația energiei libere ΔG se realizează după cum urmează:

- ✓ energia liberă *scade* cu ΔG_V (valori negative), deoarece energia liberă a volumului de fază solidă este mai mică:

$$\Delta G_V = V \cdot \Delta v, \quad (3.5)$$

unde $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ este volumul germenului și $\Delta v = \frac{\Delta Q_{ls}(T_0 - T)}{T_0}$ reprezintă diferența energiei libere dintre faza lichidă și cea solidă.

✓ energia liberă crește cu ΔG_S (valori pozitive) datorită energiei consumate cu formarea interfeței lichid-solid:

$$\Delta G_S = A \cdot \gamma, \quad (3.6)$$

unde $A = 4\pi r^2$ este aria germenului și γ reprezintă energia liberă superficială a interfeței lichid-solid. Astfel, variația energiei libere de formare a germenului este dată de relația de mai jos și este reprezentată grafic în funcție de raza germenului în fig. 3.4:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta v + 4\pi r^2 \cdot \gamma. \quad (3.7)$$

Din reprezentarea grafică a variației energiei libere în funcție de raza germenului, formarea unui germen de rază r este descrisă de curba energie libere ΔG vs. rază germen. Conform acestei curbe se poate observa că energia liberă crește până la atingerea mărimii razei critice r_{cr} , iar apoi descrește. Mărimea razei critice r_{cr} reprezintă soluția diferențialiei relației energiei libere ΔG în funcție de raza germenului r :

$$r_{cr} = -\frac{2\gamma T_0}{\Delta Q_{ls}(T_0 - T)}, \quad (3.8)$$

unde γ – energia liberă a interfeței solid-lichid [J/m^2], T_0 – temperatura de topire [K], T – temperatura [K] și ΔQ_{ls} - căldura latentă de solidificare [J/m^3]. Creșterea germenilor va continua dacă $r \geq r_{cr}$, însă dacă $r \leq r_{cr}$ aglomerațiile de atomi se vor micșora și se vor redizolva în baia metalică. Aglomerațiile de atomi cu $r \leq r_{cr}$ se numesc *embrioni*, iar cele cu $r \geq r_{cr}$ se numesc *germeni stabili*. La atingerea mărimii razei critice r_{cr} apare energia liberă critică ΔG_{cr} , care se calculează cu relația:

$$\Delta G_{cr} = \frac{16\pi\gamma^3 T_0^2}{3\Delta Q_{ls}^2 (T_0 - T)^2}. \quad (3.9)$$

Conform relațiilor de calcul mărimea razei critice r_{cr} și cea a energiei de liberă critice ΔG_{cr} sunt dependente de temperatură, deoarece parametrii γ și ΔQ_{ls} nu depind de variația temperaturii.

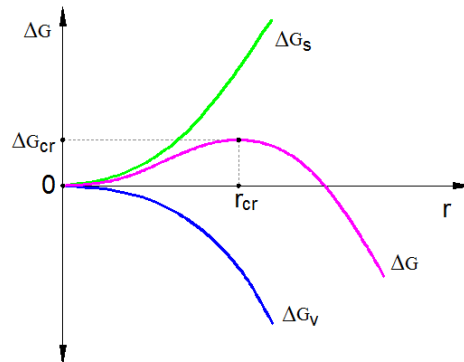


Fig. 3.4. Variația energiei libere în funcție de raza germenului.

• **Germinarea eterogenă** constă în formarea germenilor pe baza unor aglomerații de atomi străini, care se află întâmplător în baia metalică sau au fost adăugați intenționat. Germeii străini pot fi impurități (carburi, oxizi, nitruri ș.a.) sau elemente de aliere. De asemenea, germinarea eterogenă se poate realiza pe suprafețele preexistente cu rol de germene străin (fig. 3.5), cum ar fi, de exemplu, suprafețele matrițelor, suprafața suport pentru acoperire de protecție etc. În acest caz se formează interfețele germene-suprafață, germene-lichid și lichid-suprafață cu energiile libere superficiale γ_{gs} , γ_{gl} și γ_{ls} respectiv.

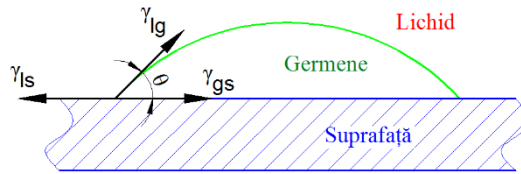


Fig. 3.5. Energiile libere superficiale în cazul germinării eterogene.

Echilibrul energiilor libere superficiale este dată de relația:

$$\gamma_{ls} = \gamma_{gs} + \gamma_{lg} \cos \theta. \quad (3.10)$$

În cazul germinării eterogene relațiile de calcul ale razei critice r_{cr} și energiei libere critică ΔG_{cr} sunt:

$$r_{cr} = -\frac{2\gamma_{lg}T_0}{\Delta Q_{ls}(T_0-T)}, \quad (3.11)$$

$$\Delta G_{cr} = \left(\frac{16\pi\gamma_{lg}^3T_0^2}{3\Delta Q_{ls}^2(T_0-T)^2} \right) S(\theta), \quad (3.12)$$

unde $S(\theta) = (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2/4$ este factorul de formă a germenului, în funcție de care se determină tipul de germinare [2]. Acest factor prezintă valori în intervalul $[0,1]$. Astfel, din relația 3.12 rezultă că pentru germinarea omogenă factorul $S(\theta) = 1$, iar pentru germinarea eterogenă factorul $S(\theta) < 1$.

2. Creșterea cristalelor începe cu depășirea razei critice r_{cr} a germenilor. Acest proces devine stabil și se investighează în funcție de mărimile de calcul:

✓ **Numărul de germeni stabili** N_{gs} formați cu $r \geq r_{cr}$ la o temperatură dată se determină cu relația:

$$n_{gs} = C_1 e^{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}}, \quad (3.13)$$

unde C_1 este o constantă legată de numărul total de centri de germinare.

✓ **Viteza de creștere a germenilor** pe o anumită direcție prin alipirea altor atomi din baia metalică la o temperatură dată depinde de capacitatea de difuzie și este descrisă de relația:

$$v_{cg} = C_2 e^{-\frac{E_d}{kT}}, \quad (3.14)$$

unde C_2 este o constantă independentă de temperatură și E_d este energia de activare pentru difuzie.

✓ **Capacitatea de germinare** într-o unitate de timp și într-o unitate de volum se determină cu următoarea relație, cunoscându-se numărul de germeni stabili și viteza de creștere a acestora:

$$v_g = C_1 C_2 C_3 e^{-\frac{\Delta G_{cr}}{kT}} e^{-\frac{E_d}{kT}}, \quad (3.15)$$

unde C_3 - o constantă legată de numărul de atomi de pe suprafața unui germen.

Grăunții se măresc până când se ating, marginile lor se frâng și formează un contur neregulat. Creșterea grăunților metalelor pure poate fi continuă sau dendritică în funcție de gradientul de temperatură dT/dx . Creșterea continuă a grăunților se realizează în cazul gradientului de temperatură $dT/dx > 0$ și prezintă o interfață plană stabilă. Căldura latentă este degajată continuu și în mod dirijat controlat, astfel încât temperatura de la interfața lichid-solid să fie inferioară celei a lichidului. Cristalele rezultate cu forme regulate se numesc **idiomorfe**, iar cele cu forme neregulate se numesc **alotriomorfe**. Cristalele idiomorfe se întâlnesc rar în cazul materialelor metalice. În general, materialele metalice cu structură policristalină sunt alcătuite din grăunți alotriomorfi.

Creșterea dendritică a cristalelor apare în cazul gradientului de temperatură $dT/dx < 0$ și prezintă o interfață plană instabilă. Acest tip de cristalizare se realizează în cazul aplicării unei viteze de răcire mare, astfel încât căldura latentă de solidificare se acumulează la interfața solid-lichid, temperatura acesteia devenind superioară lichidului. Cristalele cresc în direcția degajării căldurii până la solidificarea întregului lichid și formează o rețea spațială de-a lungul celor trei axe cu ramuri primare, secundare ș.a.m.d. Creșterea dendritică a cristalelor este intermitentă, forma finală a cristalelor fiind arborescentă, iar cristalul format se numește *dendrită*. În fig. 3.6a este prezentată grafic schema cristalizării dendritice, iar în fig. 3.6b este reprezentată imaginea structurii dendritice a aliajului pe bază de nichel MAR-M247 obținută prin prelucrarea cu reactiv de acid molidic.

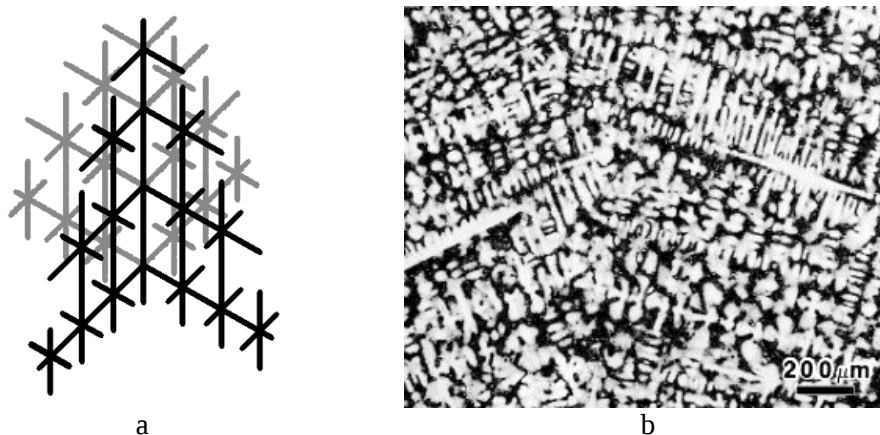


Fig. 3.6. Schema cristalizării dendritice (a) și imaginea structurii dendritice a aliajului pe bază de nichel MAR-M247 (b). "Reprinted (adapted) with permission from ([23] G. VANDER VOORT, E. MANILOVA, METALLOGRAPHIC TECHNIQUES FOR SUPERALLOYS, MICROSCOPY AND MICROANALYSIS. 10 (2004) 690–691). Copyright (2004) Cambridge University Press.

Granulația materialelor metalice depinde viteza de solidificare și de numărul de germeni stabili. Se obțin materiale metalice cu granulație fină, dacă viteza de solidificare este mică și numărul de germeni stabili formați este mare.

3.3. Sisteme de aliaje.

3.3.1. Noțiuni generale

Utilizarea metalelor pure în practică este limitată. Ele sunt folosite în anumite aplicații doar datorită unor proprietăți speciale pe care le au precum

ar fi, de exemplu, utilizarea firelor de aluminiu sau cupru pur în electronică datorită conductivității electrice ridicate. De obicei, metalele sunt utilizate pentru formarea *aliajelor*. Aliajele sunt materiale metalice obținute prin topirea a două sau mai multe metale (Au-Ag, Cu-Zn, Co-Ni-Cr-Mo etc.), sau a unui metal cu nemetal (Fe-C, Al-Si, Cu-Si etc.). Proprietățile principale ale aliajelor sunt luciul metalic, conductivitatea electrică, conductivitatea termică și rezistență mecanică. Proprietățile metalice sunt păstrate de aliaje, dacă în structura acestora cristalină persistă legătura metalică. Pentru obținerea unui material metalic omogen este necesar ca componenții să prezinte solubilitate totală în stare lichidă pentru a forma o topitură omogenă. În general, toate aliajele sunt eterogene la scară atomică, deoarece sunt alcătuite din cel puțin două specii de atomi (elemente). Elementele, care alcătuiesc aliajele, se numesc *componenți*. Componenții materialelor metalice sunt elemente chimice pure (Al, Zn, Cu, Co, Ti etc.), componenții materialelor ceramice sunt compuși chimici (Al_2O_3 , CaO, SiC etc.), iar componenții materialelor polimerice sunt molecule (C_2H_4 , C_3H_6 , $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ etc.).

Totalitatea aliajelor, care sunt alcătuite din aceeași componenți, dar cu concentrații diferite, se numește *sistem de aliaje*. În funcție de numărul de componenți n , sistemele de aliaje se clasifică în:

- *monocomponente*, pentru $n=1$: metalul pur ca Al, Cu, Zn, Ti etc.;
- *binare*, pentru $n=2$: Fe-C, Al-Cu, Ni-Co etc.;
- *ternare*, pentru $n=3$: B-Cr-Fe, Al-Cu-Ti, Cu-Ga-Ni etc.;
- *polinare*, pentru $n>3$: Ti-Zr-V-Mg, Ir-Nb-Ni-Al ș.a.

La elaborarea aliajelor se utilizează o componentă de bază, a cărei rețea cristalină se va menține în structura soluției solide a aliajelor, fiind denumită *solvent* sau *dizolvant*. Componenta adăugată cu o anumită concentrație în componenta de bază se numește *dizolvat*.

La scară microscopică aliajele sunt formate din grăunți cristalini. Grăunții cristalini de natură distinctă se numesc *constituenți structurali*. În funcție de constituenții structurali, aliajele pot fi:

- *omogene*, care sunt alcătuite din aceeași constituenți structurali;
- *eterogene*, care sunt formate constituenți structurali diferiți.

Constituenții structurali pot fi formați din una sau mai multe faze, iar fiecare fază poate alcătui din unul sau mai mulți componenți.

Faza reprezintă partea omogenă a unui sistem de aliaje cu compoziție chimică, aranjament atomic și proprietăți distincte, care este delimitată de o altă parte omogenă printr-o suprafață de separație.

În funcție de numărul de faze φ , sistemele de aliaje se clasifică în:

✓ *monofaze*, pentru $\varphi=1$: soluție lichidă omogenă, soluție solidă omogenă sau compusul chimic intermediar;

✓ **bifazice**, pentru $\varphi=2$: amestec de soluție lichidă și soluție solidă în timpul solidificării, amestec de două tipuri de soluții solide, amestec de soluție solidă și compus chimic intermediar, amestecuri eutectice sau eutectoide;

✓ **trifazice**, pentru $\varphi=3$: transformările din timpul reacției eutectice $L \leftrightarrow E(A + B)$, din timpul reacției peritectice $L + A \leftrightarrow A + B$ ș.a.;

✓ **polifazice**, pentru $\varphi>3$: transformările reacțiilor eutectice, eutectoide sau peritectice, care apar în cazul sistemelor de aliaje ternare și polinare.

3.3.2. Fazele și constituenții sistemelor de aliaje.

Din analiza microstructurii materialelor metalice s-a determinat că acestea sunt formate din patru tipuri de constituenți:

❖ **monofazici** ($\varphi=1$):

➤ **metalul pur** este alcătuit dintr-un singur element chimic și solidificarea se efectuează la temperatura constantă specifică elementului respectiv. Grăunții de metal pur pot să apară în structura unui aliaj în cazul în care unul dintre componenți nu se dizolvă și nu reacționează chimic cu celălalt component, separându-se la solidificare din soluția lichidă. Microstructura metalului pur este constituită din grăunți alotriomorfi.

➤ **soluția solidă** este un amestec alcătuit din două sau mai multe elemente chimice și solidificarea se realizează într-un interval de temperaturi. Soluția solidă se obține în condițiile solubilității componenților în stare solidă și nu se separă din soluția lichidă la solidificare. Acest constituent structural se formează într-un interval de concentrații al componenților. Microstructura acestuia este formată din grăunți alotriomorfi, dar poate avea și structură dendritică în cazul aliajelor turnate în stare brută. Sistemul cristalin al soluției solide este identic cu cel al componente de bază, iar atomii componente dizolvate sunt distribuiți în rețeaua cristalină, ocupând poziții în funcție de raza atomică. Astfel, în funcție de aranjamentul atomilor în rețeaua cristalină se deosebesc două tipuri de soluții solide:

✓ **soluții solide de substituție**, care sunt alcătuite dintr-o rețea cristalină a cărei atomi ai componente de bază sunt înlocuiți aleatoriu cu atomi ai componente dizolvate. Diferența între razelor atomice ale componenților sistemului de aliaje nu trebuie să depășească 15%. Acest tip de soluții solide se formează la sistemele de aliaje, a căror componenți sunt metale, precum Al-Cr, Cu-Zn, Co-Ni, Fe-Mn etc.

✓ **soluții solide interstițiale**, care sunt alcătuite din rețeaua cristalină a componente de bază, în interstițiile căreia sunt poziționați aleatoriu atomii

componentei dizolvate. Acest tip de soluții solide se formează la sistemele de aliaje, a căror componenți de bază sunt metale, iar componenții dizolvați sunt nemetale (H, C, N sau B). Exemple de sisteme de aliaje formate din aceste soluții solide pot fi oțelurile și fontele sistemului Fe-C, Fe-B etc.

În funcție de razele atomice ale componenților variază volumul specific al soluțiilor solide de substituție și cel al soluțiilor solide interstițiale. Dacă raza atomilor dizolvați este mai mare decât raza atomilor solventului, interstiției respectiv, rezultă că volumul soluției solide se va mări. În cazul soluțiilor solide de substituție, dacă raza atomilor dizolvați este mai mică decât cea a atomilor componentei de bază, rezultă că volumul soluției solide se va micșora. În cazul soluțiilor solide de substituție atomii componentei dizolvate prin mărirea concentrației poate înlocui parțial și chiar total atomii solventului. În acest caz componenții pot fi dizolvați total la orice concentrații, obținându-se *soluții solide cu solubilitate nelimitată* sau *totală* (Cu-Ni, Ag-Au ș.a.). Pentru acestor tipuri de soluții solide este necesar ca rețeaua cristalină a componenților să fie identică, diferența între razele lor atomice să fie foarte mici, să fie de aceeași natură și să nu formeze compuși chimici. În cazul sistemelor de aliaje, a căror componenți pot fi dizolvați într-un anumit interval de concentrații, se obțin *soluții solide cu solubilitate limitată* sau *parțială*. Din această categorie fac parte toate soluțiile solide interstițiale și majoritatea soluțiilor solide de substituție (Cu-Zn, Pb-Sn, Ag-Pt etc.).

➤ **compusul chimic intermediar** se formează în structura sistemelor de aliaje, ca fază intermediară în urma reacțiilor chimice dintre componenții sistemelor de aliaje și au formula chimică A_mB_n . Acești compuși au o rețea cristalină proprie diferită de cea a componenților cu un aranjament ordonat al atomilor și cu legături interatomice metalice, covalente, ionice sau mixte. Cristalizarea compușilor se realizează la o temperatură constantă specifică compusului intermediar. Proprietățile compușilor chimici intermediari influențează proprietățile aliajelor. Compușii chimici intermediari sunt duri și fragili și afectează plasticitatea aliajelor, iar prin dispersia fină și uniformă a compusului în structura aliajului se îmbunătățește duritatea și rezistența mecanică a aliajului respectiv.

❖ **polifazici** ($\varphi > 2$):

➤ **amestecul mecanic** se formează atunci când componenții sistemului de aliaje devin insolubili sau parțial solubili în stare solidă la o anumită temperatură și interval de concentrații ale acestora. În timpul solidificării atomii de aceeași specie se separă și formează un amestec din două sau mai multe faze distincte. În funcție de faza din care se produc, amestecurile mecanice sunt *eutectice* și *eutectoide*. Amestecurile mecanice eutectice se produc din faza lichidă prin reacție eutectică: $L \leftrightarrow E(A + B)$, iar amestecurile mecanice eutectoide se produc din faza solidă prin reacție

eutectoidă: $\alpha \leftrightarrow e(\beta + \gamma)$. Structura amestecurilor mecanice poate lamelară sau globulară. Proprietățile amestecurilor mecanice depinde de natura fazelor, concentrația și dispersia acestora. Amestecurile mecanice lamelare sunt dure și prezintă rezistență mecanică ridicată spre deosebire de cele globulare, însă amestecurile mecanice globulare prezintă plasticitate ridicată, putând fi supuse diverselor procedee tehnologice de prelucrare.

3.3.3. Curbe de răcire

Indicii de solidificare și transformările care se realizează în timpul procesului de răcire pot fi urmăriți prin trasarea curbelor de răcire. Curbele de răcire reprezintă variația temperaturii în timp.

În cazul în care materialul metalic nu suferă nici o transformare într-un interval de temperatură prestabilit, variația temperaturii în funcție de timp prezintă o curbă exponențială de răcire continuă (fig. 3.7a).

Curba de răcire este discontinuă în cazul procesului de solidificare al unui metal pur (fig. 3.7b). Pe această curbă de răcire se poate observa că porțiunea 1-2 indică răcirea metalului pur în stare lichidă de la o temperatură oarecare până la temperatura de topire. Răcirea se realizează fără nici o transformare, această porțiune de curbă fiind exponențială. În punctul 2 se atinge temperatura de topire a metalului pur și începe germinarea. Porțiunea 2-3 este liniară și indică izoterma la temperatura de topire T_0 , la care se realizează solidificarea metalului pur. Punctul 3 indică solidificarea în întregime a metalului. Porțiunea 3-4 indică răcirea lentă a metalului pur solidificat până la temperatura mediului ambiant.

Curba de răcire din figura 3.7c indică procesul de răcire și solidificare al aliajelor. Porțiunea 1-2 indică răcirea soluției lichide a aliajului de la o temperatură oarecare până la temperatura de solidificare. În mod analog, răcirea se realizează fără nici o transformare, această porțiune de curbă fiind exponențială continuă. În cazul aliajelor procesul de solidificare se realizează într-un interval de temperaturi. Astfel, punctul 2 prezintă temperatura T_1 , la care începe procesul de solidificare al aliajului și apar primii germeni. Porțiunea 2-3 este exponențială continuă și indică variația temperaturii în funcție de timp pe parcursul solidificării. La temperatura T_2 (punctul 3) se finalizează procesul de solidificare al aliajului și aliajul prezintă o structură policristalină. Porțiunea 3-4 indică răcirea lentă a aliajului solidificat până la temperatura mediului ambiant.

În figura 3.7d este reprezentat un exemplu de curbă de răcire a unui aliaj cu reacție peritectică. În mod asemănător, porțiunea 1-2 indică răcirea soluției lichide a aliajului de la o temperatură oarecare până la temperatura de solidificare. În punctul 2 (temperatura T_1) începe procesul de solidificare al aliajului și apar primele cristale, iar punctul 3 (temperatura T_2) indică

solidificarea parțială a soluției solide suprasaturată de solvent (A). Porțiunea 3-4 indică izoterma de solidificare a soluției lichide rămasă prin reacție eutectică, care este formată din componenta dizolvată (B) și o anumită cantitate de solvent necristalizat (A): $L + A \leftrightarrow A + E(A + B)$. Porțiunea 4-5 indică răcirea lentă a aliajului solidificat până la temperatura mediului ambiant.

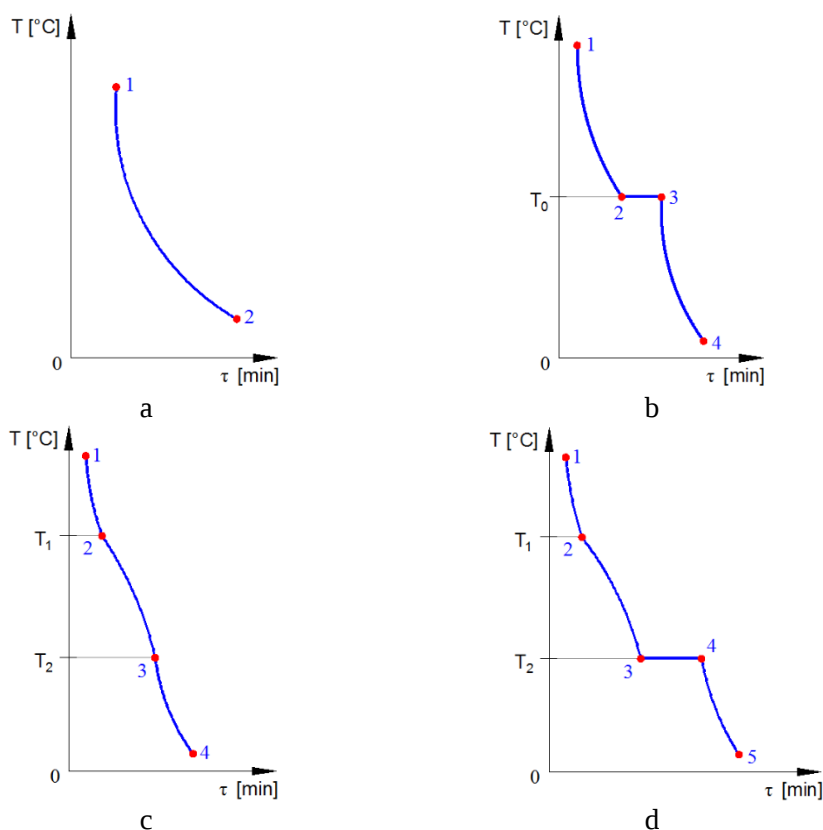


Fig. 3.7. Tipuri de curbe de răcire: a) fără transformări; b) metale pure; c) aliaje fără transformări după solidificare; d) aliaje cu transformări după solidificare.

Pe durata procesului de solidificare a metalului pur temperatura rămâne constantă datorită degajării căldurii latente de solidificare. Solidificarea prezintă trecerea de la o stare cu energie mai mare la o stare cu energie mai mică. Astfel, metalul în stare topită prezintă o energie internă mai mare datorită mișcării termice a atomilor în soluția lichidă, având o stare internă instabilă. În procesul de răcire metalul tinde spre o stare internă mai stabilă, care este obținută în stare solidă. Diferența de energie dintre cele două stări este degajată sub formă de căldură latentă, iar la topire este absorbită prin ruperea legăturilor interatomice ale rețelei cristaline.

Materialele metalice, în general, prezintă la încălzire și la răcire curbe identice, prezentând topirea/solidificarea materialului la aceeași temperatură (fig. 3.8a). Însă în cazul materialelor cu transformări alotropice curbele de răcire prezintă și alte discontinuități corespunzătoare temperaturilor, la care se produc aceste transformări. Temperaturile transformărilor alotropice se numesc *puncte critice*. La încălzire temperatura transformării alotropice poate fi modificată în funcție de structura materialului metalic rezultată după transformarea alotropică în timpul solidificării (fig. 3.8b).

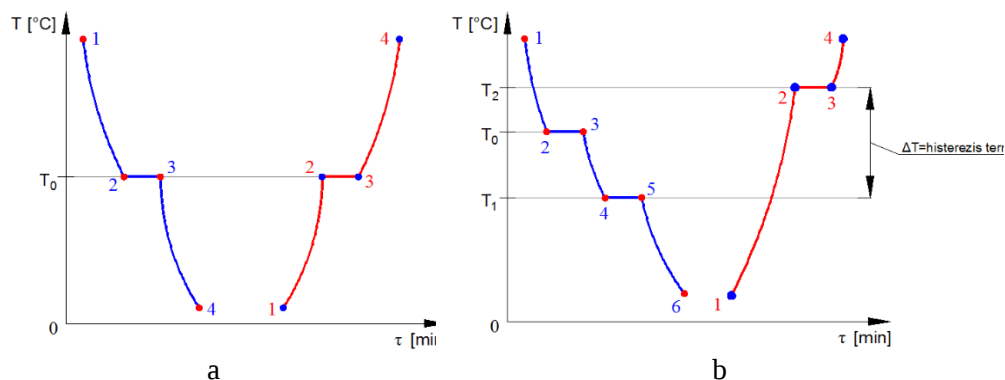


Fig. 3.8. Curbele de răcire și încălzire ale metalelor pure fără transformări alotropice (a) și cu transformări alotropice (b).

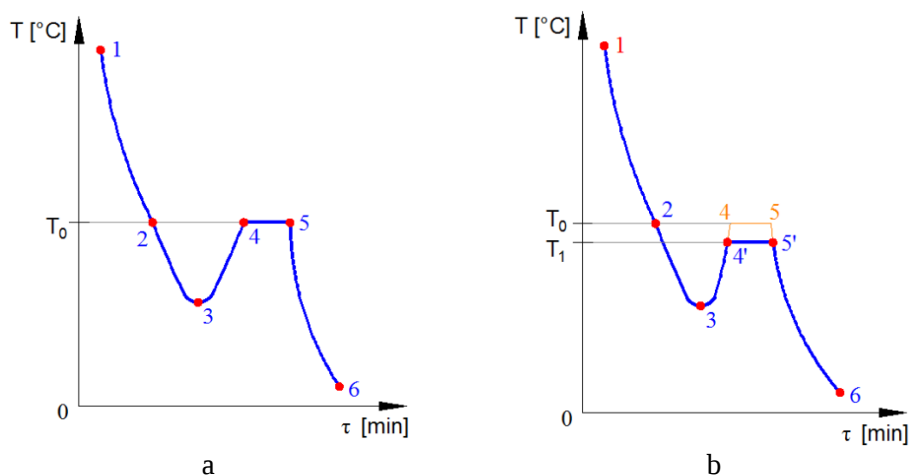


Fig. 3.9. Curbele de răcire și încălzire ale metalelor pure fără transformări alotropice (a) și cu transformări alotropice (b).

În cazul aplicării unei viteze de răcire mare se poate întâmpla ca răcirea metalului să treacă sub punctul temperaturii de cristalizare T_0 fără să înceapă solidificarea acestuia (fig. 3.9). În acest caz porțiunea 2-3 a curbei de răcire indică subrăcirea metalului topit până la temperatura T_{01} . Din

punctul 3 (temperatura T_{01}) începe solidificarea metalului, apar mai mulți centri de cristalizare și prin degajarea căldurii latente se ajunge la temperatura de solidificare T_0 (punctul 4), la care procesul de solidificare continuă în mod obișnuit (fig. 3.9a). La o subrăcire mai accentuată temperatura metalului poate să nu mai urce până la temperatura de topire T_0 , solidificarea continuând la o temperatură constantă $T_1 < T_0$. În acest caz curba răcire prezintă un punct critic corespunzător temperaturii T_1 (figura 3.9b). Astfel, cu mărirea vitezei de răcire temperatura de subrăcire a metalului este mai scăzută.

3.4. Diagrame de echilibru fazic

3.4.1. Starea de echilibru fazic în aliaje. Legea fazelor.

Valoarea minimă a energiei libere a unui aliaj indică *starea de echilibru* a acestuia. În condiții cu valori controlate ale temperaturii și presiunii, valoarea energiei libere a aliajului în stare de echilibru este determinată. Astfel, parametrii stării de echilibru fazic (temperatura, presiunea și concentrația componentelor) a sistemului de aliaje prezintă valori constante în timp. Dacă energia liberă a aliajului nu se modifică în timp, starea de echilibru a aliajului respectiv este *stabilă*. Dacă aliajul își poate modifica echilibrul dintr-o stare în alta sub influența unui factor extern în timp, atunci acest aliaj se află în stare de echilibru *metastabilă*.

Structura, numărul și natura fazelor în echilibru și proprietățile unui aliaj în funcție de temperatură și concentrația componentelor se determină prin analiza *diagramei de echilibru fazic*. Diagrama de echilibru fazic este o reprezentare grafică într-un sistem de coordonate concentrație - temperatură, pe care sunt trasate limitele domeniilor de echilibru ale fazelor într-un sistem de aliaje. Starea de echilibru fazic în sistemele de aliaje sunt descrise de *legea fazelor a lui Gibbs*. Această lege reprezintă *numărul gradelor de libertate sau variația sistemului (V)* și indică numărul de factori interni (numărul componentelor) și externi (temperatura și presiunea), care pot influența starea sistemului de aliaje fără să modifice numărul și natura fazelor aflate în echilibru. Legea fazelor lui Gibbs este dată de relația:

$$V = n - \varphi + 2, \quad (3.16)$$

unde n este numărul de componente, φ – numărul de faze și cifra 2 indică numărul de factori externi (presiunea și concentrația). Presiunea, care ar putea influența starea sistemului de aliaje, se consideră constantă, deoarece

cele mai multe procedee tehnologice de turnare a materialelor metalice și tratamente termice aplicate acestora se realizează la presiunea atmosferică. Astfel, relația de calcul a lui Gibbs devine:

$$V = n - \varphi + 1. \quad (3.17)$$

După valoarea numărului de grade de libertate, variațiile transformărilor unui sistem de aliaje binare poate fi:

✓ *Invariante* pentru $V = 0$. Sistemul de aliaje nu are grade de libertate, iar pentru asigurarea stării de echilibru a fazelor, factorii de influență se mențin constanți.

✓ *Monovariante* pentru $V = 1$. Sistemul de aliaje are un grad de libertate și pentru asigurarea stării de echilibru a fazelor poate varia un factor de influență, iar celălalt se menține constant.

✓ *Bivariate* pentru $V = 2$. Sistemul de aliaje are două grade de libertate și starea de echilibru a fazelor poate fi menținută prin variația ambilor factori de influență.

În funcție de numărul de componenți ale sistemelor de aliaje, diagramele de echilibru fazic sunt:

➤ *Binare*, care sunt reprezentări grafice plane ale sistemelor de aliaje binare;

➤ *Ternare*, care sunt reprezentări grafice spațiale ale sistemelor de aliaje ternare de forma unor prisme triunghiulare drepte, a căror bază este un triunghi echilateral format din axele concentrațiilor componenților, iar muchiile prisme sunt axele temperaturii;

➤ *Cuaternare*, care sunt reprezentări grafice spațiale ale sistemelor de aliaje cuaternare de forma unor tetraedre drepte, a căror vârfuri reprezintă componenții sistemului, muchiile reprezintă aliajele binare, suprafețele laterale reprezintă aliajele ternare, iar interiorul tetraedrului aliajele cuaternare;

➤ *Polinare*, care sunt reprezentări grafice spațiale ale sistemelor de aliaje formate din cinci și mai mulți componenți, a căror studiu este foarte complicat.

3.4.2. Diagrame de echilibru fazic binare

Diagramele de echilibru fazic binare sunt reprezentări grafice plane trasate într-un sistem de coordonate concentrație – temperatură. Prin trasarea acestor diagrame se determină și se analizează toate transformările, care se realizează din stare lichidă în stare solidă și cele în stare solidă în condiții de răcire lentă, pentru întregul sistem de aliaje. Axa orizontală a

diagramelor indică *axa concentrațiilor* componentelor, iar axele verticale reprezintă *axele temperaturilor* componentelor. Se consideră componentii A și B, a căror poziții se indică pe diagramă și se reprezintă direcția de creștere a concentrațiilor componente B. În funcție de condiția $A+B=100$ se determină concentrația componente A. Concentrația componente B poate fi exprimată în *procente de masă* sau *procente atomice*, care revin aliajului $A+B$. Temperatura pe axele verticale pot fi exprimate în K sau $^{\circ}\text{C}$.

Toate limitele domeniilor cu aceeași componență fazică sunt trasate cu *liniile diagramei*. Aceste domenii descriu fazele în stare de echilibru formate la diferite concentrații ale componentelor și temperaturi în condiții de răcire lentă. Reprezintă solubilitatea în stare solidă a unui element sau compus în altul. Liniile diagramei indică temperaturile la care un aliaj începe solidificarea și intervalul de temperaturi de solidificare a acestuia. De asemenea, pe liniile diagramei pot fi determinate temperaturile, la care începe topirea diferitelor faze solide.

Construirea grafică a diagramelor de echilibru fazic pentru un sistem de aliaje se poate realiza pe baza investigațiilor de laborator urmărind rezultatele analizelor termice, dilatometrice, cu raze X și cele ale inspecțiilor metalografice pentru diferite concentrații ale componentelor în condițiile de răcire lentă a aliajelor din starea lichidă până la cea a mediului ambiant [6]. Pentru trasarea diagramelor se utilizează curbele de răcire, care se construiesc pentru fiecare aliaj din sistem. Curbele de răcire ale aliajelor se deosebește de cele ale metalelor pure, deoarece răcirea aliajului se realizează într-un interval de temperaturi $T_1 - T_2$ spre deosebire de metalele pure, care se răcesc la o temperatură constantă. În fig. 3.10 este prezentat modul de construire a diagramei de echilibru fazic cu ajutorul curbelor de răcire determinate prin diferite concentrații ale componente B.

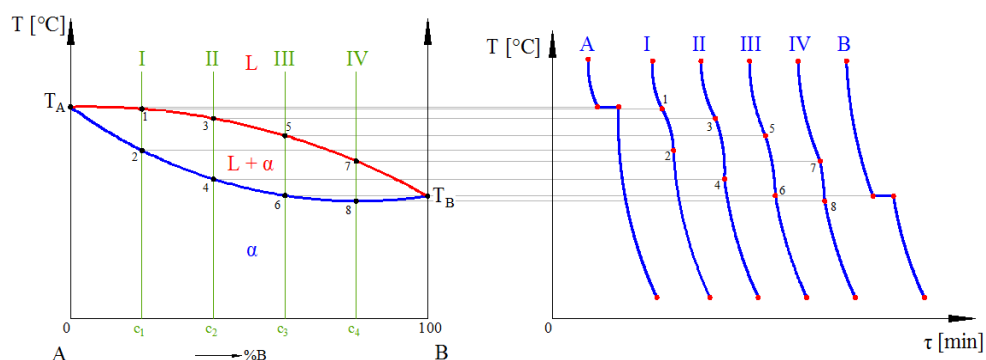


Fig. 3.10. Construirea diagramei de echilibru fazic al unui sistem de aliaje.

Pentru trasarea liniilor diagramei se construiesc verticalele corespunzătoare concentrațiilor componentelor, pentru care s-au determinat

curbele de răcire. Fiecare verticală trasată descrie un aliaj din sistem. Pe fiecare verticală se indică punctele de început și de sfârșit de solidificare a aliajelor. Toate punctele de început și cele de sfârșit de solidificare se unesc prin două curbe. Curba trasată prin toate punctele de început de solidificare se numește *curba lichidus*, iar cea trasată prin toate punctele de sfârșit de solidificare se numește *curba solidus*.

Astfel, în funcție de curbele obținute se poate observa că deasupra curbei lichidus toate aliajele sunt în stare lichidă, notată pe diagramă cu majuscula latină L . Sub curba solidus aliajele sunt în stare solidă notată cu α . Între curbele lichidus și solidus aliajele sunt în curs de solidificare, unde există un amestec al ambelor faze lichidă și solidă, notându-se cu $L + \alpha$. Starea lichidă L și cea solidă α descriu domeniile monofazice, iar domeniul cuprins între curbele lichidus și solidus este bifazic. În funcție de solubilitatea componentelor în stare lichidă și solidă, diagramele de echilibru fazic se clasifică în:

- ✓ Diagrame de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solubilitate totală, parțială sau insolubilitate în stare solidă;
- ✓ Diagrame de echilibru fazic cu solubilitate parțială a componentelor în stare lichidă și solubilitate parțială sau insolubilitate în stare solidă;
- ✓ Diagrame de echilibru fazic cu insolubilitate a componentelor în stare lichidă și în stare solidă.

În funcție de reactivitatea chimică a componentelor diagramele de echilibru fazic pot fi:

- ✓ Diagrame de echilibru fazic fără compuși intermediari;
- ✓ Diagrame de echilibru fazic cu compuși intermediari cu topire congruentă sau incongruentă.

În funcție de tipul transformărilor invariante ($v = 0$), se deosebesc următoarele diagrame de echilibru:

- Diagrame cu *reacție eutectică*. Reacția eutectică este reacția de transformare a fazei lichide L la o temperatură constantă în două faze solide α și β , iar echilibrul fazelor este descris de relația $L \leftrightarrow \alpha + \beta$.
- Diagrame cu *reacție eutectoidă*. Reacția eutectoidă este reacția de transformare la o temperatură constantă a unei faze solide α în două faze solide β și γ , iar echilibrul fazelor este descris de relația $\alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$.
- Diagrame cu *reacție monotectică*. Reacția monotectică este reacția de transformare la o temperatură constantă a unei faze lichide L_1 în două faze: o fază lichidă L_2 și o fază solidă α . Relația echilibrului fazelor în cazul reacției monotectice este $L_1 \leftrightarrow L_2 + \alpha$.
- Diagrame cu *reacție monotectoidă*. Reacția monotectoidă este reacția de transformare la o temperatură constantă a unei faze solide α în alte două faze solide α' și β , iar relația echilibrului fazelor este $\alpha \leftrightarrow \alpha' + \beta$. Această

reacție se obține în cazul sistemelor de aliaje binare, dacă un component prezintă transformări alotropice.

- Diagrame cu *reacție peritectică*. Reacția peritectică este reacția de transformare a unei faze lichide L și a unei faze solide α într-o altă fază solidă β la o temperatură constantă. Relația echilibrului fazelor în cazul reacției peritectice este $L + \alpha \leftrightarrow \beta$.
- Diagrame cu *reacție peritectoidă*. Reacția peritectoidă este reacția de transformare a două faze solide α și β într-o altă fază solidă γ la o temperatură constantă, iar relația echilibrului fazelor este $\alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$.
- Diagrame cu *reacție sintectică*. Reacția sintectică este reacția de transformare la o temperatură constantă a două faze lichide cu compoziție diferită L_1 și L_2 într-o fază solidă β , iar echilibrul fazelor este descris de relația $L_1 + L_2 \leftrightarrow \beta$.

3.4.2.1. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă

Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă este caracteristică sistemelor de aliaje precum Ag-Au, Ag-Pd, Ba-Eu, Cd-Mg, Cu-Ni, W-Mo etc. În fig. 3.11 este reprezentată diagrama echilibru fazic teoretică a unui sistem de aliaje binare format din componentii A și B. Din analiza acestei diagrame se poate observa că se formează două faze omogene cu solubilitate totală a componentelor: soluția lichidă L și soluția solidă α . Liniile diagramei trasate sunt curba lichidus $T_A L T_B$ și curba solidus $T_A \alpha T_B$, care delimitează cele trei domenii: monofazic L , bifazic $L + \alpha$ și monofazic α . Temperaturile T_A și T_B sunt temperaturile de topire ale componentelor A, respectiv B.

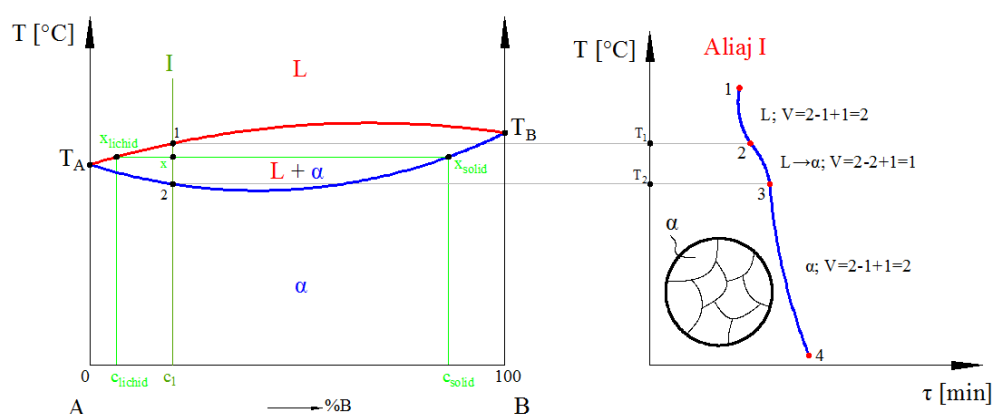


Fig. 3.11. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă.

Curba de răcire a aliajului I cu compoziția c_1 . Pentru a urmări solidificarea acestui aliaj și a construi curba de răcire, se trasează o dreaptă verticală pe diagrama de faze cu compoziția c_1 , care intersectează curbele lichidus și solidus în punctele 1, respectiv 2. Se construiește curba de răcire a aliajului binar:

- Porțiunea curbei 1-2, care prezintă răcirea lentă a soluției lichide L fără transformări până la temperatura T_1 cu variația sistemului $V = 2$.
- Porțiunea curbei 2-3, care indică formarea soluției solide α în intervalul de temperaturi $T_1 - T_2$, iar variația sistemului este $V = 1$.
- Porțiunea curbei 2-3, care prezintă răcirea lentă a soluției solide α fără transformări sub temperatura T_2 cu variația sistemului $V = 2$.

Pentru a determina starea acestui aliaj la temperatura corespunzătoare punctului F din domeniul bifazic se aplică *regula pârgheiei*. Conform acestei reguli se trasează *conoda cd*, care este un segment de izotermă paralel cu axa concentrațiilor și se sprijină pe cele două linii ale diagramei în punctele de intersecție G și H , unde punctul G indică soluția lichidă L și punctul H indică soluția solidă α . În continuare se trasează proiecțiile punctelor g și h pe axa concentrațiilor și se obține compoziția chimică a fazelor. Proiecția g indică compoziția chimică a soluției lichide L cu concentrația punctului G , notată L_g . Proiecția h indică compoziția chimică a soluției solide α cu concentrația punctului H , notată α_h .

Pentru determinarea concentrațiilor masice ale fazelor în echilibru în punctul F al aliajului I se aplică calculul regulii segmentelor inverse, care prezintă raportul dintre lungimea segmentului conodei opus fazei de determinat și lungimea totală a conodei:

$$L_g = \frac{FH}{GH} \cdot 100 (\%) \quad \text{și} \quad \alpha_h = \frac{GF}{GH} \cdot 100 (\%). \quad (3.18)$$

3.4.2.2. Diagrama de echilibru fazic cu insolubilitate a componentelor în stare lichidă și solidă

Diagrama de echilibru fazic teoretică cu insolubilitate a componentelor A și B în starea lichidă și cea solidă este prezentată în fig. 3.12. Acest tip de diagramă se întâlnește în cazul sistemelor de aliaje Ag-Ni, Al-Cd, Al-In, Al-Pb, Bi-Co, Cu-Pb [2], [24], [25], Fe-Pb, K-Mg, Mg-Na, Mg-U etc.

Din analiza acestei diagrame se poate observa că toate domeniile sunt bifazice. Până la temperatura de topire T_A a componentei A, lichidul este format din două soluții lichide formate din cele două componente topite $L(A) + L(B)$, care sunt stratificate în funcție de densitate [2]. Pe curba de răcire se poate observa că porțiunea curbei 1-2 indică răcirea soluțiilor solide fără transformări, unde variația sistemului este $V = 1$. La temperatura

T_A se realizează solidificarea izotermă a componentei A, care este indicată de porțiunea curbei de răcire 2-2, iar variația sistemului este $V = 0$.

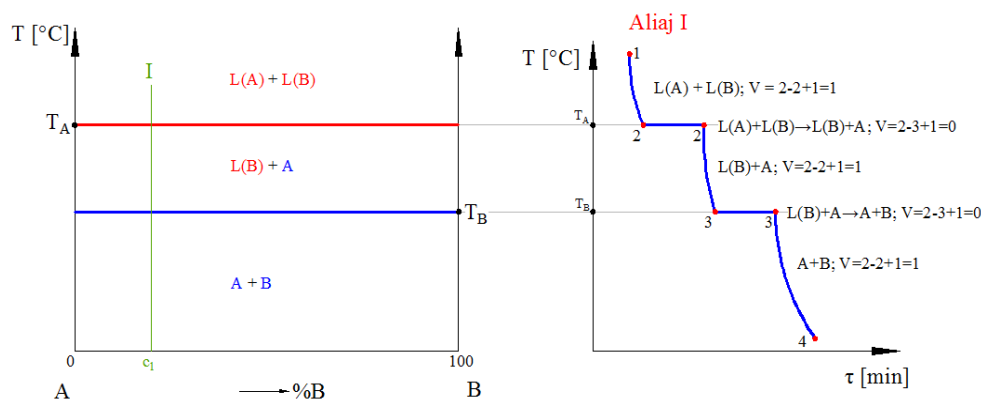


Fig. 3.12. Diagrama de echilibru fazic teoretică cu insolubilitate a componentilor în stare lichidă și solidă.

După solidificarea componentei A, rezultă domeniul bifazic format din soluția solidă A și soluția lichidă $L(B)$. Continuă răcirea aliajului până la temperatura de topire T_B fără transformări variația sistemului fiind $V = 1$, este descrisă de porțiunea curbei de răcire 2-3. La temperatura T_B are loc solidificarea izotermă a componentei B cu variația sistemului $V = 0$, indicată de porțiunea curbei de răcire 3-3, rezultând la sfârșit de solidificare un domeniu bifazic solid format din soluțiile solide A și B. Răcirea aliajului continuă până la temperatura mediului ambiant fără transformări cu variația sistemului $V = 1$, fiind descrisă de porțiunea curbei de răcire 3-4.

În concluzie, rezultă că diverse componente formate din metalul B, care pot fi utilizate în construcțiile sistemelor mecanice, pot fi turnate în matrițe din metal A, deoarece acestea nu interacționează chimic și soluția lichidă de metal B nu va duce la dizolvarea metalului A.

3.4.2.3. Diagrame de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentilor în stare lichidă și reacție eutectică

I. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentilor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică.

În fig. 3.13 este reprezentată diagrama de echilibru fazic teoretică a unui sistem de aliaje A-B cu solubilitate totală a componentilor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică. Sistemele de aliaje Al-Si, Au-Ge, Au-Si, Be-Si, Cd-Bi ș.a. prezintă acest tip de diagramă de echilibru. Analizând diagrama de echilibru fazic, se poate determina:

✓ Un domeniu monofazic în echilibru:

- soluția lichidă L cu solubilitate totală a componentilor A și B;

✓ Trei domenii bifazice în echilibru și anume:

- Amestec de soluție lichidă L și componenta pură A , $L + A$;
- Amestec de soluție lichidă L și componenta pură B , $L + B$;
- Soluția solidă formată din componentele pure $A + B$ pe întregul domeniu de compoziție.

✓ Liniile diagramei, care delimitează domeniile de mai sus:

- Curba lichidus T_AET_B formată din două ramuri. Ramura T_AE este limita de solubilitate a componentei A în L , iar ramura ET_B este limita de solubilitate a componentei B în L .

- Curba solidus corespunde cu transformarea izotermă invariantă eutectică la temperatura T_E , iar punctul E indică punctul de transformare a soluției lichide L în amestec eutectic exprimată cu relația $L \leftrightarrow E(A + B)$. Valoarea temperaturii T_E de transformare eutectică este mai mică decât valorile temperaturilor de topire ale componentelor T_A și T_B .

✓ Trei tipuri de aliaje:

- Aliaje *hipoeutectice* din domeniul de compoziție $0\%B - e$;
- Aliaje *eutectice* cu compoziția corespunzătoare punctului eutectic e ;
- Aliaje *hipereutectice* din domeniul de compoziție $e - 100\%B$.

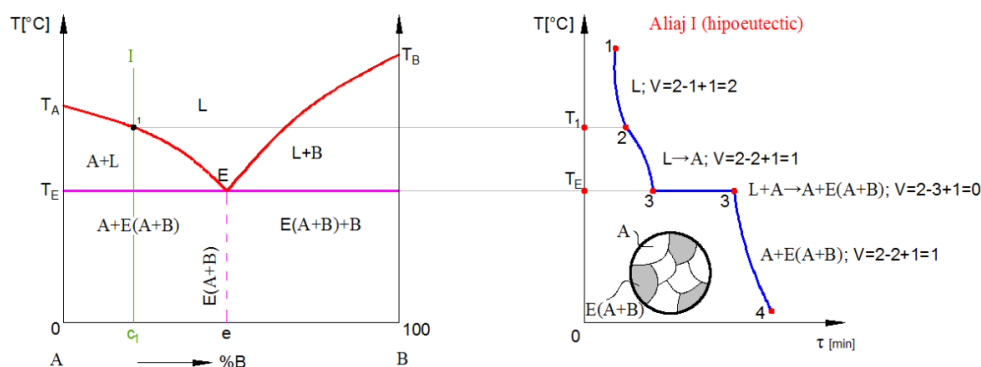


Fig. 3.13. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică.

Curba de răcire a aliajului I (hipoeutectic) cu compoziția c_1 . Pe diagrama de echilibru fazic se trasează verticala de compoziție a aliajului hipoeutectic, care intersectează ramura curbei lichidus T_AE în punctul 1 și linia transformării eutectice la temperatura T_E . Se trasează curba de răcire:

- Porțiunea curbei 1-2, care prezintă răcirea lentă a soluției lichide L fără transformări până la temperatura T_1 cu variația sistemului $V = 2$.
- Porțiunea curbei 2-3, care indică că în intervalul de temperaturi $T_1 - T_E$ se formează cristalele de A pur. Variația sistemului este $V = 1$.
- Porțiunea curbei 3-3, care indică că la atingerea temperaturii reacției eutectice T_E soluția lichidă rămasă formată din componenta B și o

anumită cantitate de componenta A necristalizată se solidifică prin reacția eutectică. Această reacție reprezintă o transformare izotermă invariantă ($V = 0$): $L + A \leftrightarrow A + E(A + B)$.

■ Porțiunea curbei 3-4, care prezintă răcirea lentă a aliajului hipoeutectic până la temperatura mediului ambiant cu variația sistemului $V = 1$. Aliajul prezintă structura $A + E(A + B)$.

Proporția fazelor și a constituenților structurali la temperatura mediului ambiant se determină cu ajutorul *diagramelor Tamman* (fig. 3.14), care sunt reprezentări grafice plane a două dreptunghiuri, a căror lungime este egală cu mărimea axei concentrațiilor diagramei de echilibru fazic. Aceste diagrame se trasează în sistemele concentrație – cantitate de faze (%F) și concentrație – cantitate de constituenți structurali (%C). Pe aceste diagrame domeniile fazelor și a constituenților structurali se delimitează prin segmente de dreaptă.

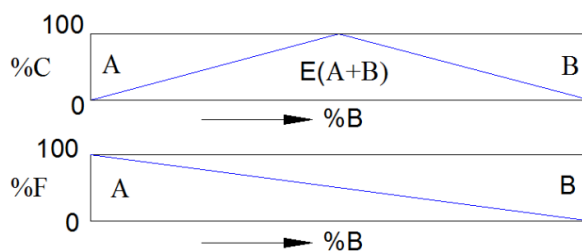


Fig. 3.14. Diagramele Tamman sistemelor de aliaje cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică.

II. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială în stare solidă și reacție eutectică

În fig. 3.15 este reprezentată diagrama de echilibru fazic teoretică a unui sistem de aliaje A-B. Din analiza diagramei de echilibru fazic și a diagramelor Tamman se poate determina:

- ✓ Trei domenii monofazice în echilibru, dintre care:
 - soluția lichidă L cu solubilitate totală a componentelor A și B;
 - soluția solidă α cu cantitate parțial dizolvată a componentei B în A;
 - soluția solidă β cu cantitate parțial dizolvată a componentei A în B.
- ✓ Trei domenii bifazice în echilibru și anume:
 - Amestec de soluție lichidă L și soluție solidă α ($L + \alpha$);
 - Amestec de soluție lichidă L și soluție solidă β ($L + \beta$);
 - Amestecul $\alpha + \beta$ din domeniul de compoziție $f - g$.
- ✓ Liniile diagramei, care delimitează domeniile de mai sus:
 - Curba lichidus T_AET_B formată din două ramuri. Ramura T_AE este limita de solubilitate a componentei A în L , iar ramura ET_B este limita de solubilitate a componentei B în L .

- Curba solidus $T_A F E G T_B$ formată din ramura $T_A F$, segmentul de dreaptă $F G$ și ramura $G T_B$. Segmentul de dreaptă $F G$ indică transformarea izotermă invariantă eutectică la temperatura T_E , iar punctul E indică punctul de transformare a soluției lichide L în amestec eutectic, care poate fi exprimată cu relația $L \leftrightarrow E(\alpha + \beta)$. Valoarea temperaturii T_E de transformare eutectică este mai mică decât valorile temperaturilor de topire ale componentelor T_A și T_B .

- Linia verticală $F f$ indică limita de solubilitate a componentei B în A, unde soluția solidă α este 100%, soluția solidă β este 0% și amestecul eutectic $E(\alpha + \beta)$ este 0%.

- Linia verticală $E e$ indică amestecul eutectic $E(\alpha + \beta)$ de 100%.

- Linia verticală $G g$ reprezintă limita de solubilitate a componentei A în B, unde soluția solidă β este 100%, soluția solidă α este 0% și amestecul eutectic $E(\alpha + \beta)$ este 0%.

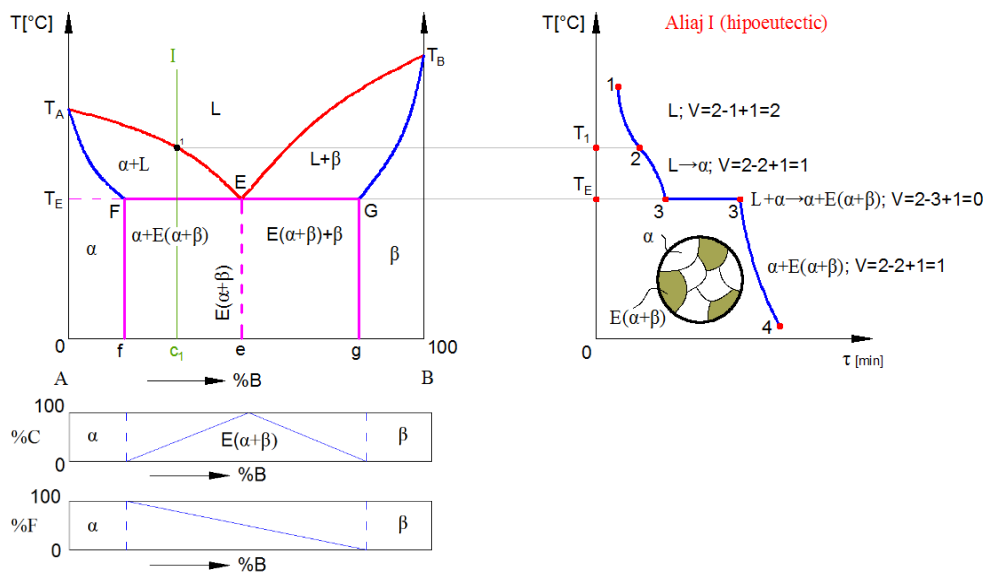


Fig. 3.15. Diagrama de echilibru fazic cu insolubilitate a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială în stare solidă și reacție eutectică.

✓ Cinci tipuri de aliaje:

- Aliaje α din domeniul de compoziție $0\%B - f$;
- Aliaje *hipoeutectice* din domeniul de compoziție $f - e$;
- Aliaje *eutectice* cu compoziția corespunzătoare punctului eutectic e ;
- Aliaje *hipereutectice* din domeniul de compoziție $e - g$;
- Aliaje β din domeniul de compoziție $g - 100\%B$.

Curba de răcire a aliajului I (hipoeutectic) cu compoziția c_1 . Pe diagrama de echilibru fazic se trasează verticala de compoziție a aliajului

hipoeutectic, care intersectează ramura curbei lichidus T_AE în punctul 1 și linia transformării eutectice FG . Se trasează curba de răcire:

- Porțiunea curbei 1-2, care prezintă o răcire a soluției lichide L fără transformări până la temperatura T_1 , iar variația sistemului este $V = 2$.

- Porțiunea curbei 2-3, care indică formarea soluției solide α în intervalul de temperaturi $T_1 - T_E$ cu variația sistemului $V = 1$.

- Porțiunea curbei 3-3, care indică că la atingerea temperaturii reacției eutectice T_E lichidul rămas se solidifică prin reacția izotermă eutectică invariantă ($V = 0$), exprimată prin relația $L + \alpha \leftrightarrow \alpha + E(\alpha + \beta)$.

- Porțiunea curbei 3-4, care prezintă răcirea lentă a aliajului hipoeutectic până la temperatura mediului ambiant cu variația sistemului $V = 1$. Aliajul prezintă structura $\alpha + E(\alpha + \beta)$.

Prin aplicarea regulii segmentelor inverse se calculează fazele, care intră în reacția eutectică la T_E pe conoda fe :

$$L_I = \frac{c_{1e}}{f_e} \cdot 100 (\%) \text{ și } \alpha_I = \frac{fc_1}{fe} \cdot 100 (\%). \quad (3.19)$$

Se determină și cantitatea fazelor, care rezultă din transformarea eutectică la temperatura $T_2 = T_E$ pe conoda fg , prin aplicarea aceleași reguli:

$$\alpha_I = \frac{c_{1g}}{fg} \cdot 100 (\%) \text{ și } \beta_I = \frac{fc_1}{fg} \cdot 100 (\%). \quad (3.20)$$

III. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială și variabilă cu temperatura în stare solidă și reacție eutectică.

Acest tip de diagramă se întâlnește în cazul sistemelor de aliaje Cu-Ag, Pb-Sn, Sn-Bi, Ge-Ag etc. În fig. 3.16 este reprezentată diagrama de echilibru fazic teoretică a sistemului de aliaje binar A-B. Din analiza acestei diagrame se pot determina toate liniile diagramei de echilibru fazic cu solubilitate parțială în stare solidă cât și domeniile fazelor în echilibru și aliajele acesteia, dar și alte caracteristici:

✓ Două domenii bifazice în echilibru și anume:

- Soluție solidă α cu precipitat de β în domeniul de compoziție $f' - f$;
- Soluție solidă β cu precipitat de α în domeniul de compoziție $g - g'$.

✓ *Curbele solvus* sau *van't Hoff*, care delimitează domeniile monofazice de cele bifazice cu precipitare:

- Curba solvus Ff' , care indică limita de solubilitate a componentei B în α și de separare a fazei secundare β'' .
- Curba solvus Gg' , care indică limita de solubilitate a componentei A în β și de separare a fazei secundare α'' .

✓ Două tipuri de aliaje:

- Aliaje α cu precipitare de β'' din domeniul de compoziție $f' - f$;
- Aliaje β cu precipitare de α'' din domeniul de compoziție $g - g'$.

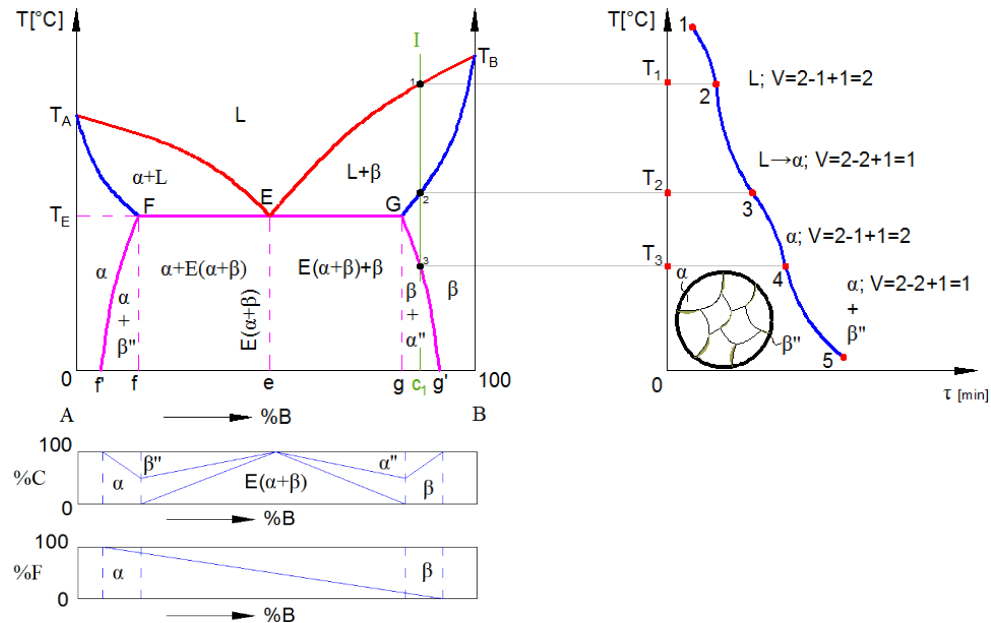


Fig. 3.16. Diagrama de echilibru fazic cu insolubilitate în stare lichidă, solubilitate parțială și variabilă cu temperatura în stare solidă și reacție eutectică.

Curba de răcire a aliajului III (aliaj β cu precipitare de α'') cu compoziția c_3 a componentei B. Pe diagrama de echilibru fazic se trasează verticala de compoziție a aliajului II, care intersectează ramura curbei lichidus ET_B în punctul 1, ramura curbei solidus GT_B în punctul 2 și curba solvus Gg' în punctul 3. Se trasează curba de răcire:

- Porțiunea curbei 1-2, care prezintă răcirea soluției lichide L până la temperatura T_1 fără transformări cu variația sistemului $V = 2$.
- Porțiunea curbei 2-3, care indică formarea soluției solide β în intervalul de temperaturi $T_1 - T_2$ cu variația sistemului $V = 1$.
- Porțiunea curbei 3-4, care prezintă răcirea soluției solide β fără transformări în intervalul de temperaturi $T_2 - T_3$ cu variația $V = 2$.
- Porțiunea curbei 4-5, care indică că prin răcirea lentă a aliajului sub T_3 și până la temperatura mediului ambiant cu variația sistemului $V = 1$, în soluția solidă β se formează și se separară faza secundară α'' .

Cantitatea fazelor în echilibru se determină pe conoda $f'g'$, aplicând segmentelor inverse (regula pârgheii):

$$\beta = \frac{f'c_3}{f'g'} \cdot 100 (\%) \text{ și } \alpha'' = \frac{c_3g'}{f'g'} \cdot 100 (\%). \quad (3.21)$$

3.4.2.4. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială în stare solidă și reacție peritectică

Acest tip de diagramă este caracteristică sistemelor de aliaje Ag-Sn, Ag-Zn, Au-Cr, Pu-Ti ș.a. În fig. 3.17 este reprezentată diagrama teoretică de echilibru fazic sistemului de aliaje A-B.

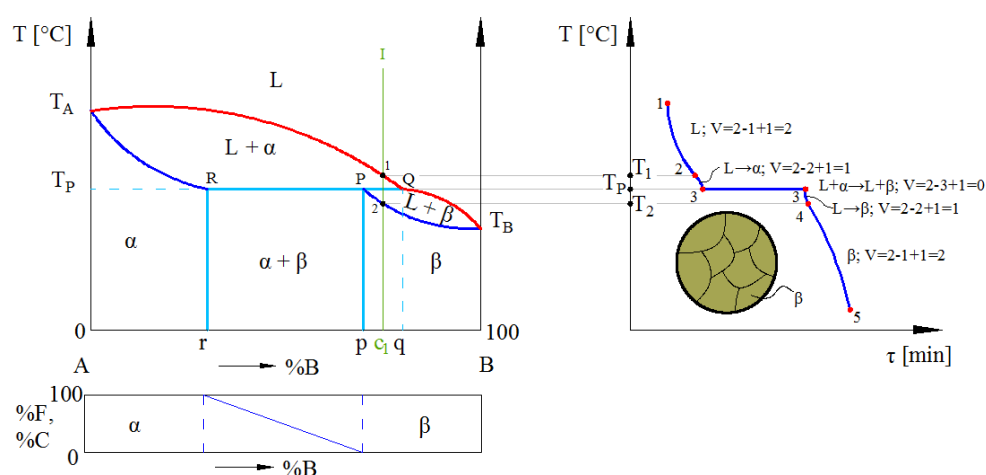


Fig. 3.17. Diagrama de echilibru fazic cu insolubilitate a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială în stare solidă și reacție peritectică.

Din analiza diagramei de echilibru fazic cu reacție peritectică și a diagramelor Tamman se pot observa:

- ✓ Trei domenii monofazice în echilibru:
 - soluția lichidă L cu solubilitate totală a componentelor A și B;
 - soluția solidă α cu cantitate parțial dizolvată a componentei B în A;
 - soluția solidă β cu cantitate parțial dizolvată a componentei A în B.
- ✓ Trei domenii bifazice în echilibru:
 - Amestec de soluție lichidă L și soluție solidă α : $L + \alpha$;
 - Amestec de soluție lichidă L și soluție solidă β : $L + \beta$;
 - Transformarea peritectică din domeniul de compoziție $r - q$, unde soluția solidă β apare la limita de separare dintre soluția lichidă L și soluție solidă α și acționează ca un perete despărțitor între cele două faze, care se mărește cu avansarea reacției. În structura aliajelor din domeniul de compoziție $r - p$ rămâne o parte din soluția solidă α . Aliajul cu compoziția p prezintă o reacție peritectică totală, iar în domeniul de compoziție $p - q$ rămâne un exces de soluție lichidă.

✓ Liniile diagramei, care delimitează domeniile de mai sus:

- Curba lichidus T_AQT_B formată din două ramuri. Ramura T_AQ este limita de solubilitate a componentei A în soluția lichidă L , iar ramura QT_B este limita de solubilitate a componentei B în soluția lichidă L .

- Curba solidus T_ARPT_B formată din ramura T_AR , segmentul de dreaptă RQ și ramura PT_B . Segmentul de dreaptă RQ indică transformarea izotermă invariantă peritectică la temperatura T_p , iar punctul P indică punctul peritectic. Valoarea temperaturii T_p de transformare peritectică este cuprinsă între valorile temperaturilor de topire ale componentelor T_A și T_B .

- Linia verticală Rr indică limita de solubilitate a componentei B în A, unde soluția solidă α este 100% și soluția solidă β este 0%.

- Linia verticală Qq reprezintă limita de solubilitate a componentei A în B, unde soluția solidă β este 100%, iar soluția solidă α este 0%.

✓ Se deosebesc patru tipuri de aliaje:

- Aliaje α din domeniul de compoziție $0\%B - r$;
- Aliaje *hiperperitectice* din domeniul de compoziție $r - p$;
- Aliaj *peritectic* cu compoziția corespunzătoare punctului p ;
- Aliaje *hiperperitectice* din domeniul de compoziție $p - q$;
- Aliaje β din domeniul de compoziție $q - 100\%B$.

Curba de răcire a aliajului I (hiperperitectic) cu compoziția c_1 . Pe diagrama de echilibru fazic se trasează verticala de compoziție a aliajului hiperperitectic cu concentrația c_1 , care intersectează ramura curbei lichidus T_AQ în punctul 1, linia reacției peritectice RQ la temperatura T_p și ramura curbei solidus PT_B în punctul 2. Se trasează curba de răcire:

- Porțiunea curbei 1-2, care prezintă răcirea lentă a soluției lichide L fără transformări până la temperatura T_1 cu variația sistemului $V = 2$.

- Porțiunea curbei 2-3, care prezintă cristalizarea fazei α în intervalul de temperaturi $T_1 - T_p$, iar variația sistemului este $V = 1$.

- Porțiunea curbei 3-3, care indică reacția izotermă invariantă peritectică ($V = 0$) cu soluție lichidă în exces. La temperatura T_p faza α se redizolvă și cristalizează în faza β : $L + \alpha \leftrightarrow L + \beta$.

- Porțiunea curbei 3-4, care prezintă solidificarea aliajului hiperperitectic în intervalul de temperaturi $T_p - T_2$ cu variația $V = 1$;

- Porțiunea curbei 4-5, care prezintă răcirea lentă a aliajului fără transformări până la temperatura mediului ambiant cu variația $V = 1$. Sub temperatura T_2 aliajul este monofazic format din soluția solidă β .

Determinarea cantității fazelor se realizează similar diagramelor de echilibru fazic 3.5.2.3.

3.4.2.5. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială și variabilă cu temperatura în stare solidă și reacție eutectoidă

Acest tip de diagramă este caracteristică sistemelor de aliaje precum Cr-Ti, Mo-Ti, Ti-W etc. Analiza și interpretarea acestei diagrame se realizează similar diagramelor cu reacție eutectică 3.5.2.3.

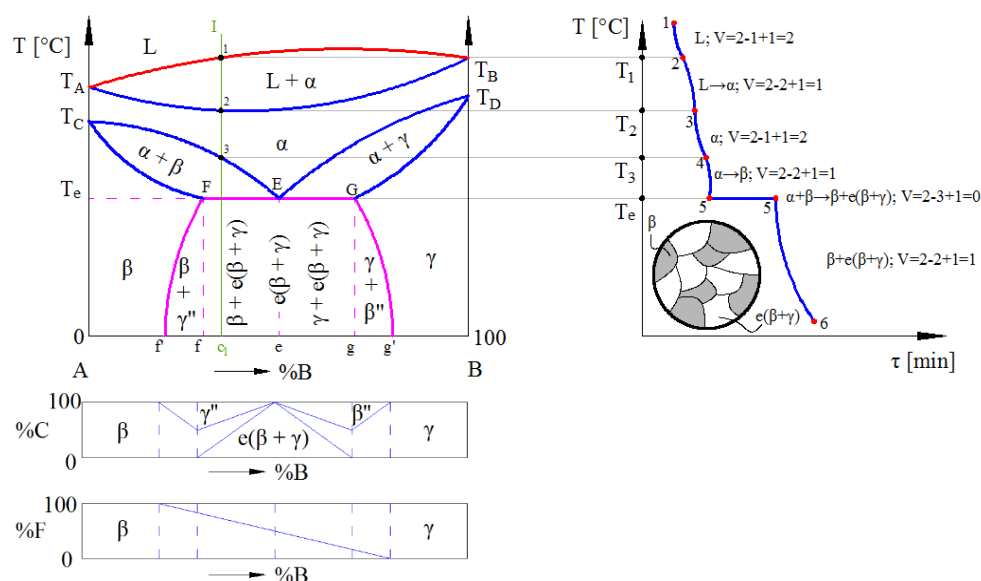


Fig. 3.18. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală în stare lichidă, solubilitate parțială și variabilă cu temperatura în stare solidă și reacție eutectoidă.

Transformarea izotermă eutectoidă se realizează în stare solidă asemănător reacției eutectice. În fig. 3.18 este reprezentată diagrama de echilibru fazic teoretică a unui sistem de aliaje binar A-B cu reacție eutectoidă. Temperaturile T_C și T_D sunt punctele de transformare alotropică a celor două componente A, respectiv B. Din analiza acestei diagrame se poate observa că prin reacția eutectoidă soluția solidă α formează un amestec mecanic eutectoid din două faze solide β și γ . În acest caz segmentul de dreaptă FG indică transformarea izotermă invariantă eutectoidă, iar punctul e indică punctul de transformare a soluției solide α în amestec mecanic eutectoid: $\alpha \leftrightarrow e(\beta + \gamma)$.

Pe diagramă se deosebesc următoarele tipuri de aliaje:

- Aliaje β din domeniul de compoziție $0\%B - f'$;
- Aliaje β cu precipitare de γ'' din domeniul de compoziție $f' - f$;
- Aliaje *hipoeutectoide* din domeniul de compoziție $f - e'$;
- Aliaje *eutectoide* cu compoziție corespunzătoare punctului e' ;
- Aliaje *hipereutectoide* din domeniul de compoziție $e' - g$;

- Aliaje γ cu precipitare de β'' din domeniul de compoziție $g - g'$;
- Aliaje γ cu concentrații ale componentelor $g - 100\%B$.

Din diagramă se poate observa că aliajele hipoeutectoide prezintă o fază solidă secundară γ'' , iar cele hipereutectoide conțin o fază solidă secundară β'' . Construirea curbelor de răcire și determinarea cantității fazelor după reacția eutectoidă se efectuează asemănător diagramelor de echilibru fazic 3.5.2.3.

3.4.2.6. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială stare solidă și reacție peritectoidă

Acest tip de diagramă se întâlnește în cazul sistemelor de aliaje Nd-Ti și Al-Zr. Analiza acestei diagrame se realizează în mod analog diagramelor cu reacție peritectică 3.5.2.4. Transformarea izotermă peritectoidă apare în stare solidă similar reacției peritectice. În fig. 3.19 este reprezentată diagrama de echilibru fazic teoretică cu reacție peritectoidă.

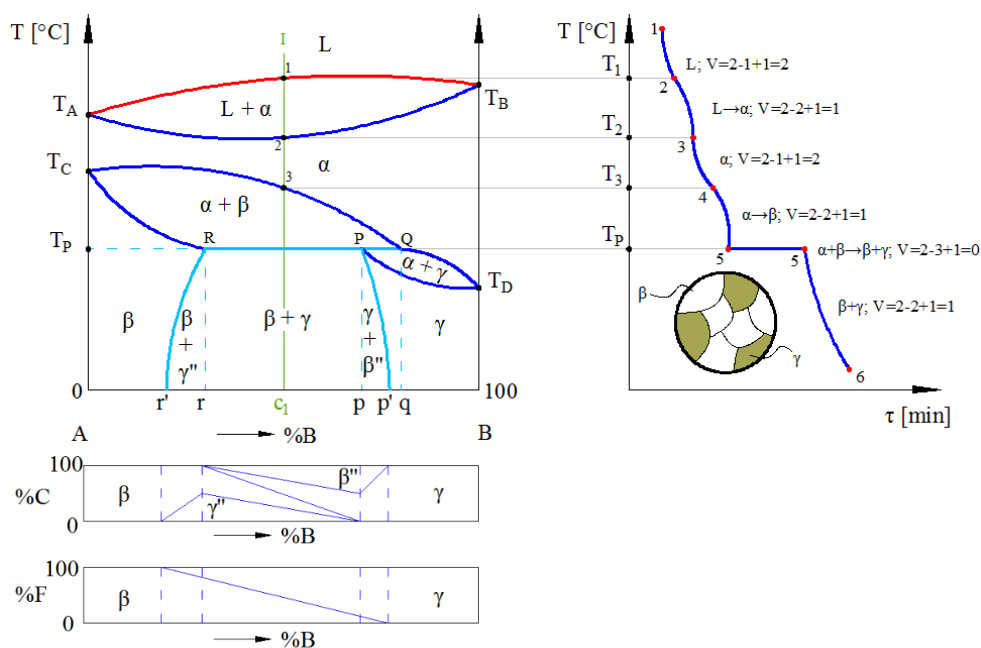


Fig. 3.19. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială stare solidă și reacție peritectoidă.

Analizând această diagramă se poate observa că prin reacția peritectoidă fazele solide α și γ se transformă în soluția solidă β : $\alpha + \gamma \leftrightarrow \beta$. În acest caz segmentul de dreaptă RQ indică transformarea izotermă invariantă peritectoidă, iar punctul p este punctul peritectoid.

Conform diagramei se deosebesc următoarele tipuri de aliaje:

- Aliaje β din domeniul de compoziție $0\%B - r'$;
- Aliaje β cu precipitare de γ'' din domeniul de compoziție $r' - r$;
- Aliaje hipoperitectoide din domeniul de compoziție $r - p'$;
- Aliaje peritectoide cu compoziție corespunzătoare punctului p' ;
- Aliaje hiperperitectoide din domeniul de compoziție $p' - q$;
- Aliaje γ cu precipitare de β'' din domeniul de compoziție $q - q'$;
- Aliaje γ cu concentrații ale componentilor $q' - 100\%B$.

Din analiza diagramei se poate observa că aliajele hipoperitectoide și cele hiperperitectoide prezintă faze solide secundare γ'' , respectiv β'' .

3.4.2.7. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală în stare lichidă, cu insolubilitate în stare solidă și cu formare de compuși intermediari cu topire congruentă

În fig. 3.20 este reprezentată un exemplu de diagramă de echilibru fazic teoretică, conform căreia componentii sistemului binar reacționează chimic și formează compusul A_mB_n , care este o substanță independentă și se comportă ca al treilea component.

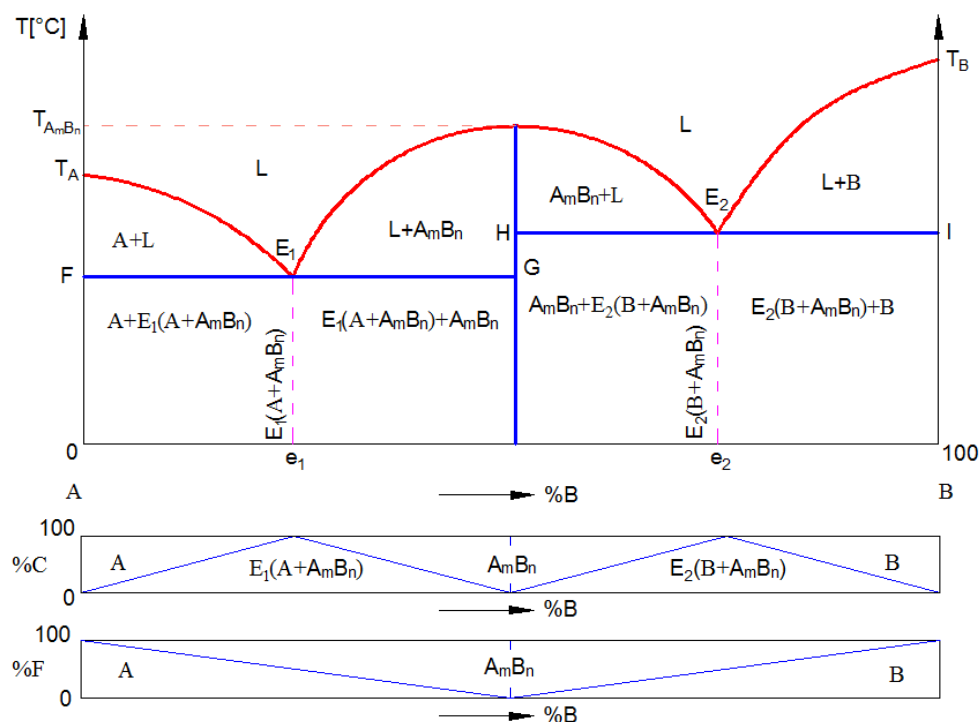


Fig. 3.20. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală în stare lichidă, cu insolubilitate în stare solidă și cu formare de compuși cu topire congruentă.

Acest compus este insolubil în starea solidă și stabil până la atingerea temperaturii punctului maxim al curbei lichidus, care reprezintă temperatura sa de topire a acestui compus. Linia verticală trasată prin punctul maxim al curbei lichidus separă diagrama în două diagrame simple de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică. Analiza diagramei și construirea curbelor de răcire se realizează conform diagramelor simple $A - A_mB_n$ și $A_mB_n - B$. În subsistemul de aliaje $A - A_mB_n$ reacția eutectică se realizează în punctul E_1 : $L \leftrightarrow E_1(A + A_mB_n)$, iar în subsistemul de aliaje $A_mB_n - B$ reacția eutectică se realizează în punctul E_2 : $L \leftrightarrow E_2(B + A_mB_n)$. Acest tip de diagramă de echilibru fazic este caracteristică sistemelor de aliaje precum Ag-Dy, Ag-Er, Ag-Gd, Al-Ba, As-Ge, Ca-Mg, Cu-Mg, Mg-Si, Mg-Pb, Si-Ti ș.a.

3.4.2.8. Diagrama de echilibru fazic cu compus intermediar cu topire incongruentă

În fig. 3.21 este reprezentată diagrama de echilibru fazic teoretică cu compus intermediar A_mB_n cu topire incongruentă.

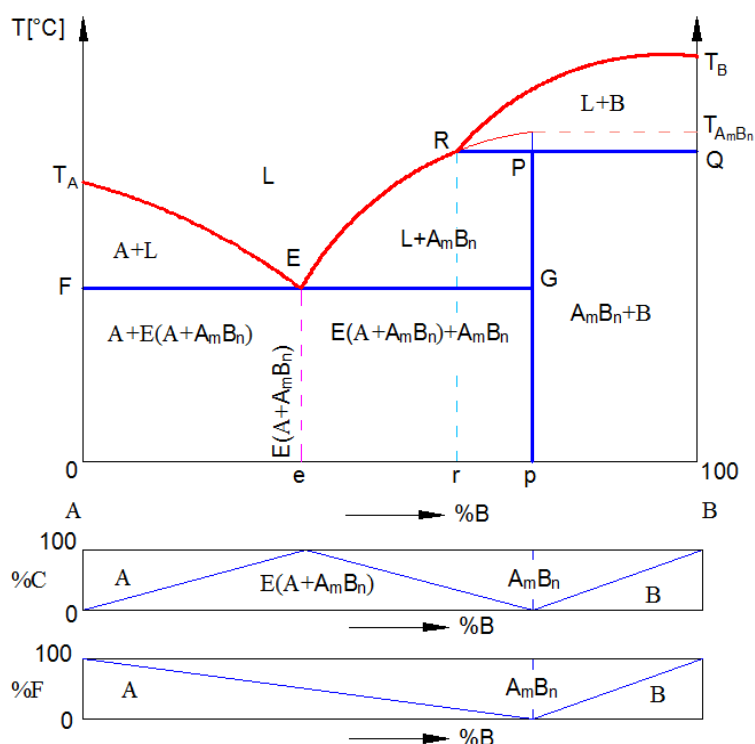


Fig. 3.21. Diagrama de echilibru fazic cu compus intermediar cu topire incongruentă.

În acest caz la încălzire compusul intermediar nu atinge curba lichidus, dar se dizolvă prin reacție peritectică, prezentând un comportament instabil. În cazul acestui sistem de aliaje au loc două transformări izoterme invariante: reacția eutectică în punctul E : $L \leftrightarrow E(A + A_m B_n)$ și reacția peritectică în punctul E : $L + B \leftrightarrow A_m B_n$. Acest tip de diagramă de echilibru fazic se întâlnește în cazul sistemelor de aliaje Al-Ce, Al-Dy, As-Si, Ba-Ga, Co-Mg, Mg-Ni etc.

3.4.3. Diagrame de echilibru fazic ternare

Un sistem de aliaje ternar este format din trei componente A, B și C. Aliajele ternare din acest sistem prezintă compoziția $c_A + c_B + c_C = 100\%$.

Diagramele de echilibru ternare sunt reprezentări grafice spațiale de forma unor prisme triunghiulare drepte. Înălțimea prismei indică temperatura. Baza prismei este un triunghi echilateral, care poartă denumirea de *triunghiul concentrațiilor* sau *triunghiul lui Gibbs*. Vârfurile triunghiului reprezintă cele trei componente pure A, B și C, laturile reprezintă axele compozițiilor ale aliajelor binare A-B, B-C și C-A, iar punctele din interiorul triunghiului reprezintă compozițiile aliajelor sistemului ternar. Sensul de citire a concentrațiilor sistemului ternar este invers sensului acelor de ceasornic.

Pentru determinarea compozițiilor aliajelor din sistemul ternar se utilizează triunghiul concentrațiilor, iar a analiza transformărilor aliajelor în funcție de temperatură se utilizează secțiuni verticale. De exemplu, pentru determinarea compoziției aliajului ternar din punctul F se trasează drepte paralele cu laturile triunghiului de concentrații prin acest punct.

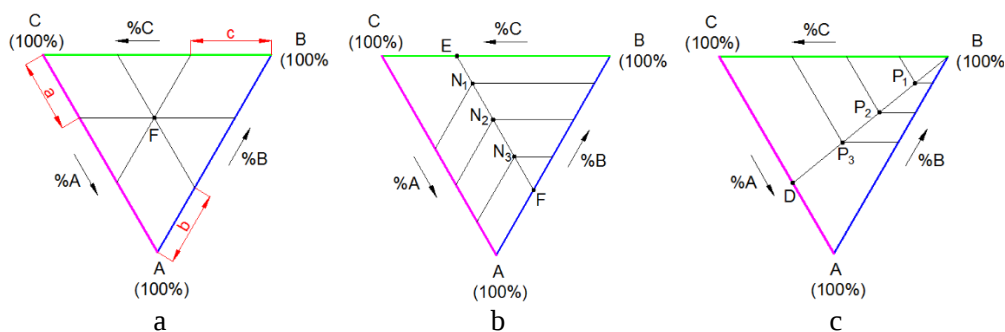


Fig. 3.22. Determinarea concentrațiilor aliajelor ternare.

Lungimea segmentului unei drepte paralele trasate, care este delimitat de punctul F și de una dintre laturile triunghiului, reprezintă concentrația componentei din vârful opus al triunghiului (fig. 3.22a). Astfel, se obțin

concentrațiile celor trei componente determinate de segmentele a , b și c , iar suma lor este $a + b + c = 100\%$.

Aliajele, determinate de punctele situate pe aceeași dreaptă paralelă cu una dintre laturile triunghiului de concentrații, vor avea aceeași concentrație a componentei indicate de vârful triunghiului opus dreptei. Rezultă că aliajele N_1 , N_2 și N_3 situate pe dreapta paralelă cu latura de concentrații AC au aceeași concentrație a componentei B (fig. 3.22b).

Aliajele, determinate de punctele situate pe aceeași dreaptă, care trece prin unul dintre vârfurile triunghiului, prezintă un raport constant dintre concentrațiile componentelor indicate de celelalte vârfuri. Punctele aliajelor P_1 , P_2 și P_3 din fig. 3.22c poziționate pe dreapta BD prezintă un raport constant al concentrațiilor:

$$\frac{c_1}{a_1} = \frac{c_2}{a_2} = \frac{c_3}{a_3} = \text{ct.}$$

Pentru determinarea variației sistemului ternar se aplică legea fazelor lui Gibbs, $V = n - \varphi + 1$, iar pentru determinarea concentrațiilor componentelor se aplică regula pârghiei, denumită în cazul sistemelor ternare *regula liniei drepte* [2]. Conform acestei reguli, dacă aliajele ternare descrise de compozițiile punctelor P și R, se topesc împreună, se va obține un aliaj ternar cu compoziția dată de un punct Q situat pe segmentul de dreaptă PR. Acest punct împarte segmentul în două părți, care sunt invers proporționale cu masele aliajelor din punctele P și R: $\frac{PQ}{QR} = \frac{m_R}{m_P}$.

3.4.3.1. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă

În fig. 3.23 este reprezentată diagrama spațială de echilibru fazic a unui sistem ternar cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă. Suprafețele laterale ale diagramei sistemului ternar reprezintă diagramele sistemelor de aliaje binare A-B, B-C și C-A cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă și solidă. Din analiza acestei diagrame de echilibru fazic se pot identifica:

- ✓ Două domenii monofazice în echilibru cu solubilitate totală a componentelor A, B și C: soluția lichidă L și soluția solidă α .
- ✓ Domeniul bifazic în echilibru: $L + \alpha$.
- ✓ Suprafețele diagramei, care delimitează domeniile de mai sus:
 - suprafața lichidus limitată de curbele lichidus ale sistemelor binare;
 - suprafața solidus limitată de curbele solidus ale sistemelor binare.

Fie aliajul ternar cu compoziția dată de punctul N. Pentru a urmări solidificarea acestui aliaj se trasează o verticală perpendiculară pe triunghiul

concentrațiilor în punctul N, care intersectează suprafețele lichidus și solidus în punctele 1 și 2.

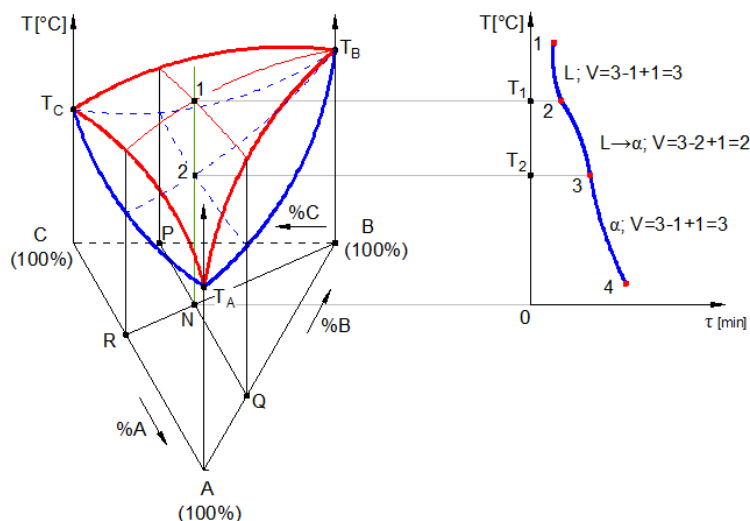


Fig. 3.23. Diagrama de echilibru fazic a unui sistem ternar cu solubilitate totală a componentilor în stare lichidă și solidă și curba de răcire a aliajului ternar.

Curba de răcire a aliajului ternar reprezentată în fig. 3.23 se construiește și se interpretează similar celei prezentate în cazul diagramei de faze a sistemelor de aliaje binare:

- Porțiunea curbei 1-2, care prezintă răcirea lentă a soluției lichide ternare L fără transformări până la atingerea temperaturii T_1 cu variația sistemului $V = 3$.
- Porțiunea curbei 2-3, care indică formarea soluției solide ternare α în intervalul de temperaturi $T_1 - T_2$, iar variația sistemului este $V = 2$.
- Porțiunea curbei 3-4, care prezintă răcirea lentă a soluției solide ternare α sub temperatura T_2 fără transformări cu variația sistemului $V = 3$.

Pentru simplificarea reprezentării diagramelor de echilibru fazic al sistemelor de aliaje ternare se aplică metoda secțiunilor verticale (fig. 3.24) și metoda secțiunilor izoterme (fig. 3.25).

Metoda secțiunilor verticale se aplică în cazul analizei transformărilor aliajelor în funcție de temperatură și constă în secționarea diagramei spațiale cu plane verticale perpendiculare pe triunghiul concentrațiilor. Aceste secțiuni verticale se numesc **diagrame pseudobinare**. Diagrama de echilibru fazic spațială se secționează, de obicei, paralel cu una dintre laturile triunghiului de concentrații sau prin unul dintre vârfurile acestuia (fig. 3.24).

Metoda secțiunilor izoterme se aplică în cazul analizei stării unui aliaj ternar la o anumită temperatură și constă în secționarea diagramei spațiale cu plane orizontale paralele cu triunghiul concentrațiilor, care se numesc

secțiuni izoterme. Prin această metodă nu pot fi determinate modificările structurale ale aliajelor în funcție de temperatură. Curbele de intersecție dintre secțiunea izotermă și suprafețele diagramei spațiale se proiectează pe triunghiul concentrațiilor. Aliajul ternar din fig. 3.25 cu compoziția dată de punctul N la temperatura T_1 se află în domeniul bifazic $L + \alpha$, iar la temperatura T_2 se află în domeniul monofazic α .

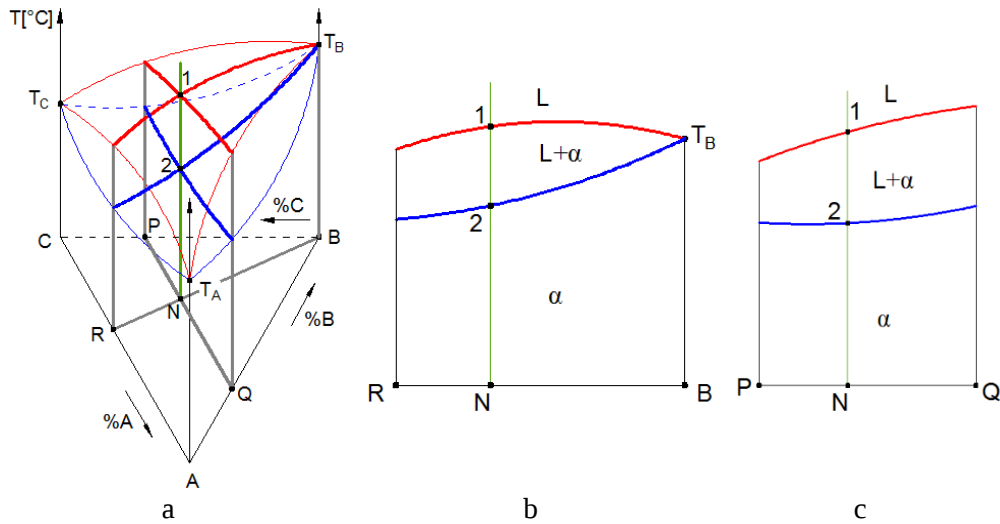


Fig. 3.24. Metoda secțiunilor verticale: a) Diagrama de echilibru fazic spațială a unui sistem ternar; b) secțiune verticală prin vârful B a triunghiului de concentrații; c) secțiune verticală paralelă cu latura PQ a triunghiului respectiv.

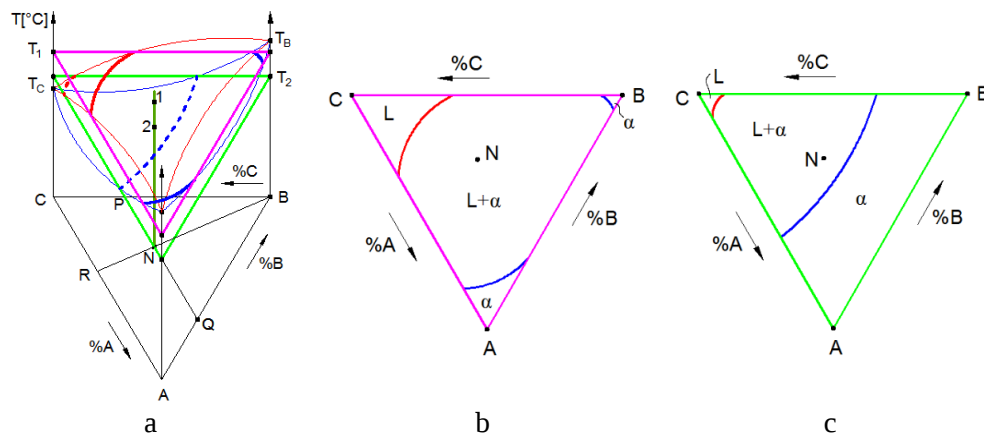


Fig. 3.25. Metoda secțiunilor izoterme: a) Diagrama de echilibru fazic spațială a unui sistem ternar; b) secțiune izotermă la temperatura T_1 ; c) secțiune izotermă la temperatura T_2 .

3.4.3.2. Diagrama de echilibru fazic cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică

În fig. 3.26 este reprezentată diagrama spațială de echilibru fazic a unui sistem ternar cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică. Suprafețele laterale ale acestei diagrame reprezintă diagramele sistemelor de aliaje binare A-B, B-C și C-A cu solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, insolubilitate în stare solidă și reacție eutectică.

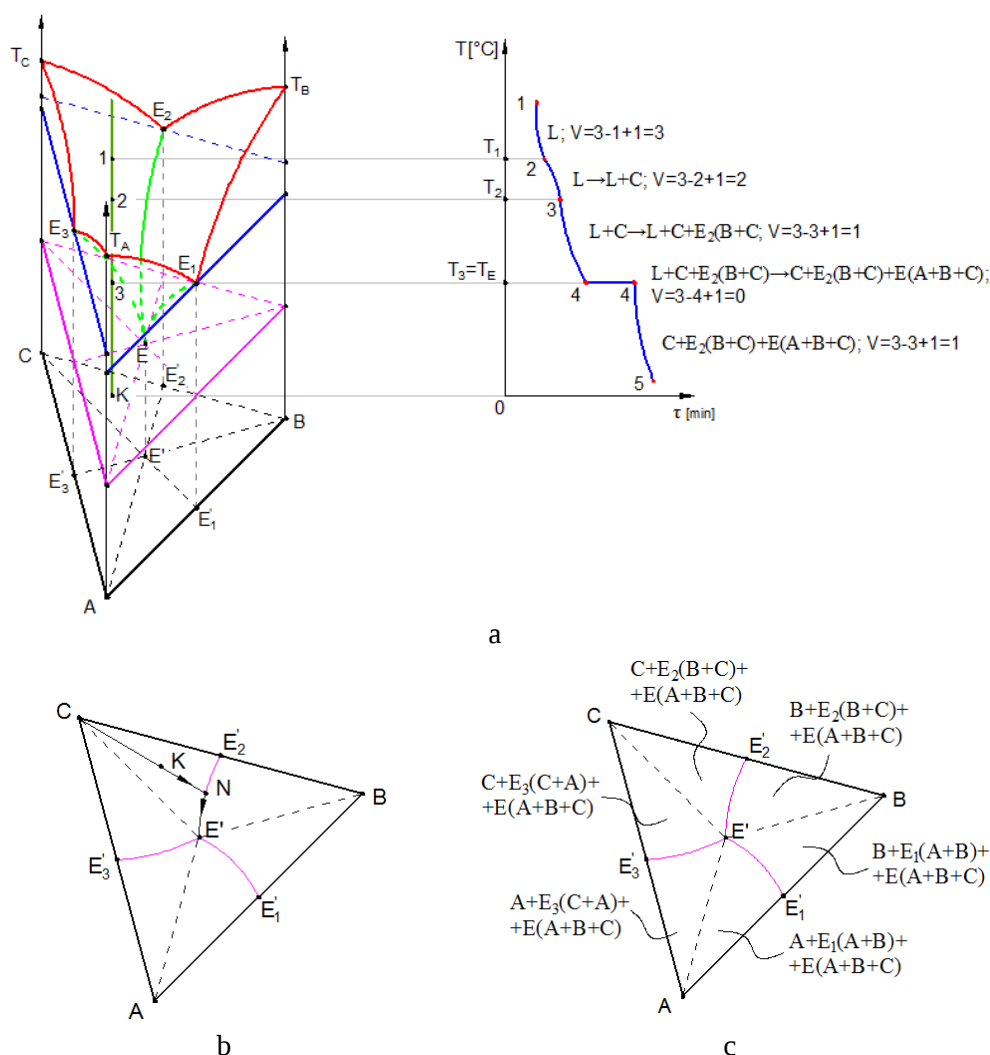


Fig. 3.26. Diagrama de echilibru fazic și curba de răcire a aliajului K (a), triunghiul concentrațiilor (b) și secțiunea izotermă la temperatura camerei (c).

Din analiza diagramei se poate observa că lichidul ternarului formează trei suprafețe lichide netede separate $T_A E_1 E E_3$, $T_B E_2 E E_1$ și $T_C E_3 E E_2$, care se extind spre interior de la punctul de topire al fiecărui metal pur și punctele eutectice E_1 , E_2 și E_3 ale sistemelor de aliaje binare și coboară, intersectându-se într-un punct E , care reprezintă eutecticul sistemului ternar. Suprafața solidus este o suprafață orizontală plană, care trece prin punctul E . Aceste suprafețe se intersectează de-a lungul curbelor univariante $E_1 E$, $E_2 E$ și $E_3 E$, care se numesc *dolii*. Astfel, punctul eutectic ternar E este punctul de intersecție dintre suprafețele curbe lichidus și suprafața plană solidus. Eutecticul ternar este format din cei trei componenți $E(A + B + C)$ și se solidifică izoterm la o temperatură mai mică decât cele ale aliajelor binare.

Structura finală a aliajelor la temperatura mediului ambiant poate analizată cu ajutorul triunghiului concentrațiilor, pe care se proiectează doliile $E_1 E$, $E_2 E$ și $E_3 E$.

Fie aliajul ternar cu compoziția dată de punctul K . Solidificarea acestui aliaj poate fi urmărită atât pe diagrama spațială cât și pe triunghiul concentrațiilor (fig. 3.26a,b). Se trasează o verticală perpendiculară pe triunghiul concentrațiilor în punctul K din domeniul de compoziție $C E_2 E$. Verticala intersectează suprafața lichidus $T_C E_3 E E_2$ în punctul 1, suprafața intermediară în punctul 2 și suprafața reacției eutectice E în punctul 3. Se construiește curba de răcire a aliajului ternar, urmărind solidificarea acestuia pe triunghiul concentrațiilor:

- Porțiunea curbei 1-2, care prezintă răcirea lentă a soluției lichide ternare L fără transformări până la atingerea temperaturii T_1 cu variația sistemului $V = 3$.

- Porțiunea curbei 2-3, care indică modificarea soluției lichide în intervalul de temperaturi $T_1 - T_2$ prin cristalizarea componentei C : $L \leftrightarrow L + C$. Cristalele de C pur cresc și lichidul se îmbogățește cu B pe direcția dreptei CN . Variația sistemului este $V = 2$. Punctul N corespunde punctului 2 (punctul de intersecție dintre verticală și planul intermediar).

- Porțiunea curbei 3-4, care indică că la atingerea punctului N se formează eutecticul binar $E_2(B + C)$ în lichidul suprasaturat de componenții B și C : $L + C \leftrightarrow L + C + E_2(B + C)$. Variația sistemului este $V = 1$. Concentrația de eutectic format variază de-a lungul doliei $E_2 E$, de la N la E în intervalul de temperaturi $T_2 - T_3$, unde $T_3 = T_E$.

- Porțiunea curbei 4-4, care prezintă transformarea izotermă invariantă ($V = 0$) a soluției lichide rămase în eutectic ternar: $L + C + E_2(B + C) \leftrightarrow C + E_2(B + C) + E(A + B + C)$

- Porțiunea curbei 4-5, care prezintă răcirea lentă a aliajului ternar sub temperatura T_E fără transformări cu variația sistemului $V = 1$. Structura finală a aliajului ternar este compusă din $C + E_2(B + C) + E(A + B + C)$.

3.5. Sistemul de aliaje Fe – C

Aliajele feroase se referă la sistemul de aliaje Fe – C, care este utilizat în industria constructoare de mașini. Din acest sistem de aliaje fac parte oțelurile, fontele albe și fontele cenușii. Oțelurile și fontele albe constituie sistemul de aliaje Fe – Fe₃C (cementită), iar fontele cenușii reprezintă sistemul de aliaje Fe – Gr (grafit). *Componenta de bază (principală) al acestui sistem de aliaje este fierul (Fe)* (grupa metalelor de tranziție), iar *componenta de aliere al sistemului dat este carbonul (C)* (grupa nemetalelor). Proprietățile fierului și ale carbonului sunt prezentate în tabele 3.1 și 3.2. Fierul în combinație cu metalele formează soluții solide de substituție, iar cu nemetalele formează soluții solide interstițiale (C, N și O).

Tabelul 3.1. Proprietățile fierului.

Aspect	Lucios alb - argintiu
Densitatea [kg/m ³]	7850
Stare de agregare	Solidă (feromagnetic)
Temperatura de topire [°C]	1538
Temperatura de fierbere [°C]	2861
Conductivitatea electrică [S/m]	9.6 x 10 ⁶
Conductivitatea termică [W/(m·K)]	80.4
Duritatea HB	70..80
Modulul de elasticitate [N/mm ²]	2.17 x 10 ⁵
Rezistența la tracțiune [N/mm ²]	200..250
Alungirea relativă [%]	40..50
Limita de curgere [N/mm ²]	100..140

Tabelul 3.2. Proprietățile carbonului.

Aspect	Negru fără luciu
Densitatea [kg/m ³]	2267
Stare de agregare	Solidă
Temperatura de topire [°C]	3500
Temperatura de fierbere [°C]	4826.9
Conductivitatea electrică [S/m]	61 x 10 ³
Conductivitatea termică [W/(m·K)]	129

În funcție de tipul rețelei cristaline fierul prezintă două transformări alotropice în anumite intervale de temperaturi. În figura. 3.27 este prezentată curba de răcire a fierului, temperaturile și formele alotropice ale acestuia. Formele alotropice ale fierului au rețele cristaline diferite și prezintă proprietăți diferite, dar și solubilitate diferită a carbonului în cele două

forme Fe_α și Fe_γ . Temperaturile, la care se realizează transformările alotropice ale fierului, denumite *puncte critice*, sunt:

- Punctul critic A_3 la temperatura 1394°C : transformarea alotropică Fe_δ cu rețea cristalină cubică și cu volum centrat stabilă în intervalul de temperaturi $1538^\circ - 1394^\circ\text{C} \rightarrow Fe_\gamma$ cu rețea cristalină cubică și cu fețe centrate, stabilă în intervalul de temperaturi $1394^\circ - 912^\circ\text{C}$;
- Punctul critic A_2 la temperatura 912°C : transformarea alotropică Fe_γ cu rețea cristalină cubică și cu fețe centrate $\rightarrow$ cu rețea cristalină cubică și cu volum centrat Fe_α , stabilă în intervalul de temperaturi $912^\circ - 770^\circ\text{C}$;
- Punctul critic A_1 (*punct Curie*): transformarea alotropică fără modificarea rețelei cristaline $Fe_\alpha \rightarrow Fe_\alpha^{\text{magnetic}}$, fiind sub temperatura 770°C .

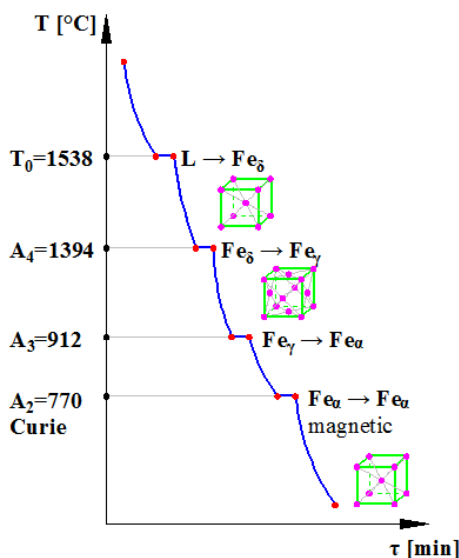


Fig. 3.27. Formele alotropice ale fierului.

În sistemul de aliaje Fe-C, carbonul se separă sub trei forme:

- Carbon dizolvat în fier, formând soluții solide interstițiale de ferită α și austenită γ ;
- Carbură de fier, care este un compus chimic metastabil numit cementită;
- Grafit, fiind o formă liberă a carbonului în stare stabilă.

Starea metastabilă a carbonului prezent în structura acestor aliaje depinde de starea cementitei. Cementita la o viteză mică de răcire și menținere îndelungată la temperaturi ridicate se poate descompune și formează grafitul: $Fe_3C \rightarrow 3Fe + C$. Astfel, în funcție de forma carbonului prezentă în structura aliajelor, sistemul Fe-C prezintă două diagrame de echilibru fazic:

- ❖ Diagrama de echilibru metastabil Fe - Fe_3C (cementită);
- ❖ Diagrama de echilibru stabil Fe - Gr (grafit).

3.5.1. Diagrama de echilibru fazic metastabil Fe - Fe₃C

133

Diagrama de echilibru metastabil al sistemului de aliaje fier – cementită este prezentată în figura 3.28. Componentii acestui sistem de aliaje sunt fierul și cementita cu o concentrație a carbonului până la 6,67%.

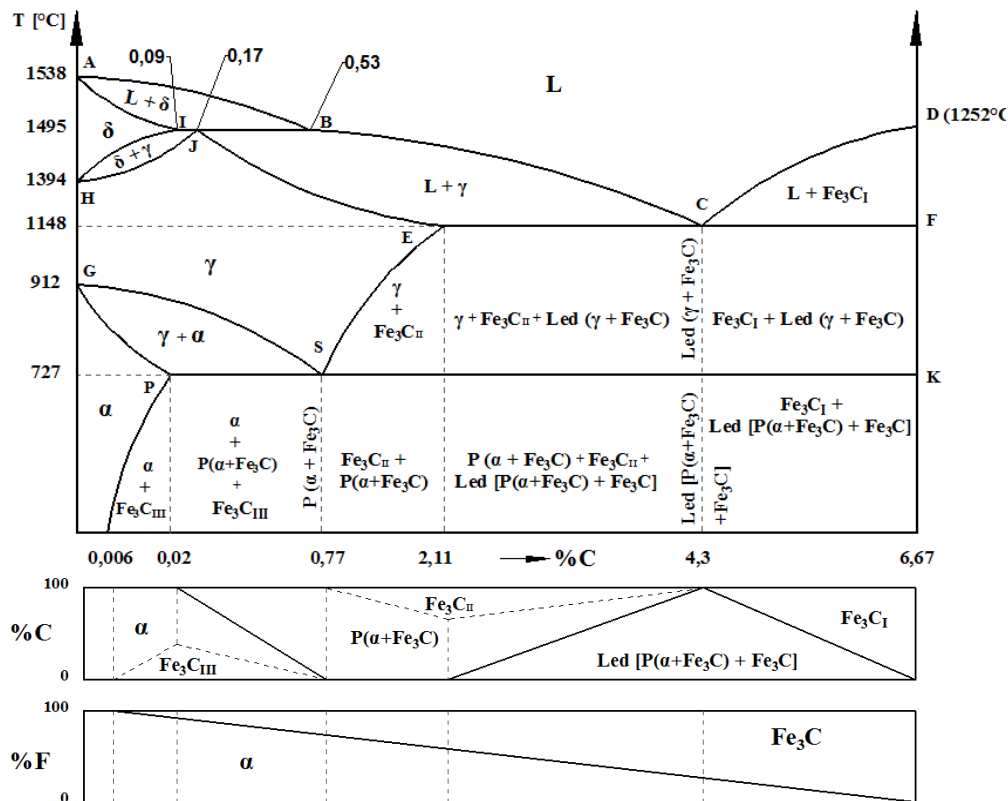


Fig. 3.28. Diagrama de echilibru fazic metastabil Fe – Fe₃C.

Această diagramă prezintă solubilitatea totală în stare lichidă și solubilitate parțială și variabilă cu temperatura a carbonului în formele alotropice ale fierului.

Din analiza diagramei se pot determina punctele critice caracterizate de compoziție și temperaturi după cum urmează:

- A – punct de topire a fierului pur (1538°C);
- I – punct limită de solubilitate a C (0,09%) în Fe_δ la temperatura 1495°C;
- J – punct peritectic la temperatura 1495°C și 0,17% concentrație de C;
- B – punct de tranziție la temperatura 1495°C și 0,53% concentrație de C;
- E – punct limită de solubilitate a C (2,11%) în Fe_γ la temperatura 1148°C;
- C – punct eutectic la temperatura 1148°C și 4,3% concentrație de C;
- F – punct de tranziție la temperatura 1148°C și 6,67% concentrație de C;

- D – punct de topire a cementitei cu 6,67% concentrație de C;
- G – punct de transformare alotropică $Fe_\gamma \leftrightarrow Fe_\alpha$ la temperatura 912°C;
- P – punct limită de solubilitate a C (0,02%) în Fe_α temperatura 727°C;
- S – punct eutectoid la temperatura 727°C și 0,77% concentrație de C;
- K – punct de tranziție la temperatura 727°C și 6,67% concentrație de C;
- Q – punct limită de solubilitate a C (0,002%) în Fe_α la temperatura mediului ambiant;
- L – punct de tranziție la concentrația de 6,67% C și temperatura 20°C.

Cele mai importante punctele critice dintre cele prezentate mai sus sunt: J (punct peritectic), C (punct eutectic), S (punct eutectoid), I (punct limită de solubilitate a C în ferita δ), E (punct limită de solubilitate a C în austenita γ) și P (punct limită de solubilitate a C în ferita α).

Liniile diagramei de echilibru fazic Fe-Fe₃C reprezintă:

- $ABCD$ – linia lichidus, unde AB este limita de solubilitate a Fe_δ în soluția lichidă în intervalul de compoziție 0-0,53% C și indică separarea primelor cristale de ferită δ la răcire, BC este limita de solubilitate a Fe_γ în soluția lichidă în intervalul de compoziție 0,53-4,3% C și indică apariția primelor cristale de austenită γ la răcire, iar CD este limita de solubilitate a C în soluția lichidă în intervalul de compoziție 4,3-6,67% C și indică la răcire apariția primelor cristale de cementită primară Fe_3C_I ;
- $AIJECFD$ – linia solidus, unde AI este linia de sfârșit de solidificare a feritei δ în intervalul de compoziție 0-0,09% C, IJ este izoterma de transformare $L + \alpha \leftrightarrow \alpha + \gamma$ la temperatura 1495°C în intervalul de compoziție 0,09-0,17% C, JE este linia de sfârșit de solidificare a austenitei γ în intervalul de compoziție 0,17-2,11% C, iar ECF este izoterma eutectică la temperatura 1148°C în intervalul de compoziție 2,11-6,67% C;
- IJB – izoterma peritectică la temperatura 1495°C în intervalul de compoziție 0,09-0,53% C;
- PSK – izoterma eutectoidă la temperatura 727°C în intervalul de compoziție 0,02-6,67% C;
- ES – curba solvus, care indică limita de solubilitate a C în austenita γ și separarea cementitei secundare Fe_3C_{II} din austenită;
- PQ – curba solvus, care indică limita de solubilitate a C în ferita α și separarea cementitei terțiare Fe_3C_{III} din ferită;
- GS , SP – liniile de început și sfârșit de transformare alotropică $Fe_\gamma \rightarrow Fe_\alpha$.

Diagrama de echilibru prezintă formarea următoarelor faze:

- **Lichidul** – soluția lichidă omogenă cu solubilitatea totală a componentelor;
- **Ferita δ** – soluție solidă interstițială paramagnetică cu rețea cubică și volum centrat a fierului, descrisă de domeniul AHI , în care solubilitatea maximă carbonului este 0.09 % în Fe_δ la temperatura 1495 °C;

➤ **Austenita γ** – soluție solidă interstițială paramagnetică cu rețea cubică și fețe centrate a fierului, descrisă de domeniul $GHJES$, în care solubilitatea maximă carbonului este 2,11% în Fe_γ la temperatura 1148°C (punctul E), iar cu scăderea temperaturii până la 727°C solubilitatea carbonului scade până la 0,77% (punctul S) după curba solvus ES;

➤ **Ferita α** – soluție solidă interstițială feromagnetică cu rețea cubică și volum centrat a fierului, descrisă de domeniul GPQ , în care solubilitatea maximă carbonului este 0,02% în Fe_α la temperatura de 727°C (punctul P), iar cu scăderea temperaturii până la 20°C solubilitatea carbonului scade până la 0,002% (punctul Q) după curba PQ;

➤ **Cementita Fe_3C** – compus chimic metastabil (carbura de fier) cu structură cristalină ortorombică și care în funcție de proveniență se clasifică:

- **Cementită primară Fe_3C_I** separată din soluția lichidă după curba DC în intervalul de compoziție 4,3-6,67% C;

- **Cementită secundară Fe_3C_{II}** separată din austenită (γ) după curba ES în intervalul de compoziție 0,77-4,3% C;

- **Cementită terțiară Fe_3C_{III}** separată din ferita α după curba PQ în intervalul de compoziție 0,002-0,77% C;

- **Cementită eutectică Fe_3C_E** separată prin reacție eutectică după izoterma la temperatura 1148°C în intervalul de compoziție 2,11-6,67% C și se formează în componența amestecului mecanic eutectic numit **ledeburită**;

- **Cementită eutectoidă Fe_3C_e** separată prin reacție eutectoidă după izoterma la temperatura 727°C în intervalul de compoziție 0,002-2,11% C și se formează în componența amestecului mecanic eutectoid numit **perlită**.

În condițiile mediului ambiant constituenții structurali ai aliajelor sunt:

❖ **Ferita α** – soluție solidă cu solubilitate totală a C în Fe_α în intervalul de compoziție 0-0,002%;

❖ **Cementita primară Fe_3C_I** separată din L în intervalul 4,3-6,67% C;

❖ **Cementita secundară Fe_3C_{II}** separată din γ în intervalul 0,77-4,3% C;

❖ **Cementita terțiară Fe_3C_{III}** separată din α în intervalul 0,002-0,77% C;

❖ **Perlita $P(\alpha + Fe_3C)$** – amestec mecanic format prin reacție eutectoidă constituit din ferită și cementită;

❖ **Ledeburita $Le[P(\alpha + Fe_3C) + Fe_3C]$** – amestec mecanic format prin reacție eutectică constituit din perlită și cementită.

În funcție de compoziție se deosebesc următoarele tipuri de aliaje:

1. Fierul tehnic se formează în intervalul de compoziție 0-0,02% C. Este un metal moale, feromagnetic, cu conductivitate electrică redusă și permeabilitate magnetică ridicată și prezintă proprietăți mecanice inferioare, din care cauză domeniul de aplicare a acestuia este foarte restrâns. Fierul tehnic prezintă o structură formată din grăunți echiaxiali, a căror formă spațială reprezintă poliedre neregulate. Microstructura fierului tehnic este dată în fig. 3.29, unde se poate observa că în secțiunea acestui material

grăunții au forma unor poligoane neregulate cu laturi curbate (de o culoare deschisă).

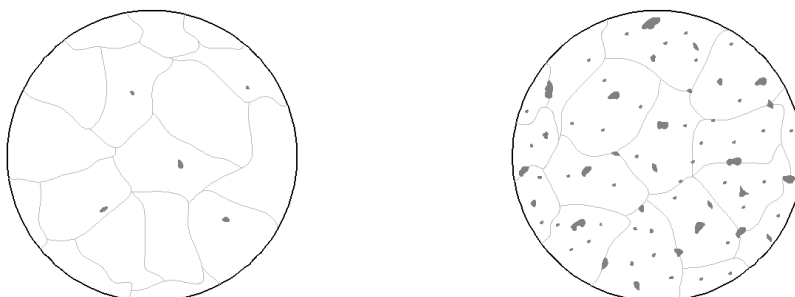


Fig. 3.29. Microstructura aliajului (fierului tehnic) cu $\%C < 0,006$ (a) și a aliajului cu $\%C \in (0,006 : 0,02)$ (b).

2. Oțelurile sunt aliajele din intervalul de compoziție 0,02-2,11% C. Se caracterizează prin plasticitate ridicată, putând fi prelucrate prin diverse procedee tehnologice de prelucrare prin deformare plastică (forjare, laminare etc.), însă cu creșterea concentrației de carbon reduce deformarea plastică la rece a oțelurilor din cauza riscului de fisurare. Oțelurile se clasifică în:

a. Oțelul eutectoid (0,77% C) este constituit din perlită. Perlita fiind alcătuită din fazele de ferită și cementită, prezintă o structură stratificată constituită din lamele subțiri curbe alternante de cementită și ferită și întrepesute între ele, formând un grăunte sau o colonie de perlită, iar direcția lamelelor în grăunții de perlită adiacenți este diferită. În fig. 3.30a este prezentată microstructura oțelului eutectoid.

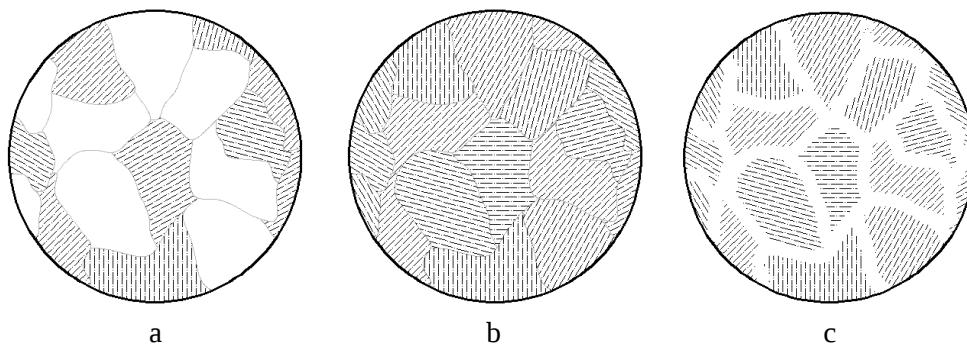


Fig. 3.30. Microstructura oțelurilor: a) hipoeutectoid; b) eutectoid; c) hipereutectoid.

b. Oțelurile hipoeutectoide (0,02-0,77% C) la temperatura camerei sunt formate din ferită și perlită, a căror structură prezintă grăunți de ferită

(de culoare deschisă) și grăunți de perlită aparent monofazate (de culoare închisă). Cu creșterea cantității de perlită în structura acestor tipuri de oțeluri, forma grăunților de ferită echiaxiali se transformă în fâșii, devenind o rețea de ferită, care separă grăunții de perlită, astfel încât la concentrația carbonului de 0,77% (în punctul S) dispare din structura oțelului. În figura 3.30b este prezentată microstructura unui oțel hipoeutectoid.

c. Oțelurile hipereutectoide (0,77-2,11% C) alcătuite din perlită și cementită secundară. În structura acestor oțeluri cementita secundară prezintă o fază în exces de forma unei rețele (de culoare deschisă) de-a lungul limitelor grăunților de perlită. Microstructura unui oțel hipereutectoid este prezentată în fig. 3.30c.

3. Fontele albe sunt aliajele din intervalul de compoziție 2,11-6,67% C. Se numesc fonte albe, deoarece secțiunea acestui material are o culoare albă-argintie. Din cauza prezenței unei cantități mari de cementită, fontele albe au duritate mare, sunt fragile, prezintă rezistență ridicată la compresiune și la uzură [26]. Toate fontele albe conțin ledeburită. În secțiune, structura ledeburitei prezintă niște câmpuri de cementite (de culoare deschisă), cu zone relativ mici de perlită (de culoare închisă), care sunt uniform distanțate pe acestea. Fontele albe se împart în:

a. Fonta eutectică (4,3% C) este formată doar din grăunți de ledeburită. Microstructura fontei este prezentată în fig. 3.31a.

b. Fontele hipoeutectice (2,11-4,3% C) sunt alcătuite din perlită, ledeburită și cementită secundară, a căror microstructură este dată în fig. 3.31b. Se pot observa grăunții de ledeburită și cei de perlită, unde grăunții de perlită sunt separați de-a lungul limitelor de cementita secundară, care se îmbină parțial cu cementita ledeburitei.

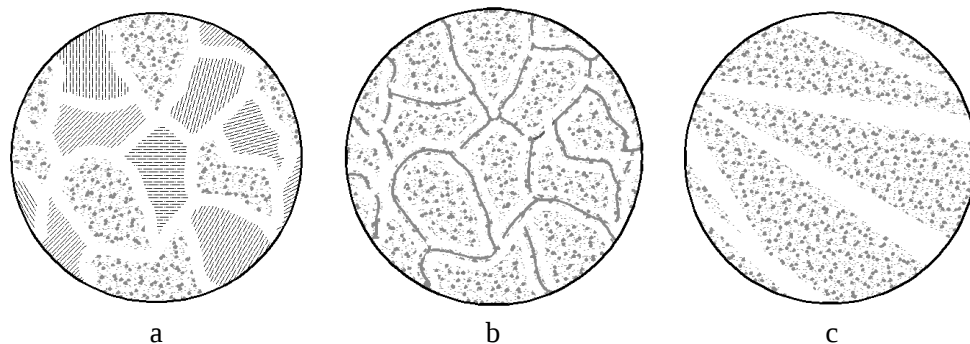


Fig. 3.31. Microstructura fontelor albe: a) hipoeutectică; b) eutectică; c) hipereutectică.

c. Fontele hipereutectice (4,3-6,67% C) sunt constituite din ledeburită și cementită primară, iar fig. 3.31c este prezentată microstructura acesteia.

La limitele grăunților de ledeburită se formează cementita primară, care se îmbină parțial cu cementita ledeburitei.

Trasarea și interpretarea curbelor de răcire și calcul cantității a fiecărei faze se realizează în mod similar celor prezentate la paragraful 3.5.2.

Prin răcire rapidă austenita se transformă în *bainită* în loc de perlită, iar prin răcirea foarte rapidă, astfel încât difuzia carbonului să poată fi stopată, austenita se transformă în *martensită*.

În mod asemănător perlitei, bainita este formată din fazele de ferită și cementită. Morfologic, bainita este constituită din particule foarte mici de cementită, care se află în/între plăcile fine de ferită. În funcție de temperatura transformării structura bainitei poate fi aciculară sau sub formă de plăci. Structura bainitei este atât de fină încât poate fi analizată doar cu ajutorul microscopului electronic și diferă de structura perlitei. Perlita este alcătuită din straturi alternative de ferită și cementită. Din cauza ratelor de creștere egale în toate direcțiile, perlita tinde să formeze colonii sferice, în timp ce bainita crește sub formă de plăci cu un aspect caracteristic acicular.

Transformarea austenitei în martensită depinde de temperatura de transformare, dar este independentă de timp. Martensita este o fază metastabilă și se descompune în ferită și perlită extrem de lent la temperatura camerei (inobservabil). Sistemul cristalin al martensitei în oțel este tetragonal cu volum centrat, în care atomii de carbon ocupă una dintre cele trei poziții interstițiale disponibile. Sistemul cristalin al martensitei prezintă diferența dintre oțelurile martensitice de celelalte tipuri de oțeluri. Creșterea concentrației de carbon produce distorsiuni ale sistemului tetragonal martensitic, mărindu-se astfel duritatea și fragilitatea oțelului. Dacă piesele formate din acest tip de oțel au dimensiuni relativ mari și sunt stinse rapid, acestea se pot sparge ca urmare a tensiunilor interne.

3.5.2. Diagrama de echilibru fazic stabil Fe - Gr

În figura 3.32 este reprezentată diagrama de echilibru fazic stabil al sistemului de aliaje fier – grafit. Componentii acestui sistem de aliaje sunt fierul și grafit cu o concentrație a carbonului până la 5%. Această diagramă prezintă solubilitatea totală în stare lichidă a componentilor și solubilitate parțială și variabilă cu temperatura a carbonului în formele alotropice ale fierului. Prin aplicarea unei viteze de răcire lente și menținerea îndelungată la o temperatură înaltă a aliajelor din sistemul metastabil Fe-Fe₃C, se obține grafitul prin descompunerea cementitei. Grafitizarea se poate realiza și prin utilizarea unor elementelor însoțitoare (Si, Al, Mn, Mo, Ti și V) [27].

De obicei, diagrama de echilibru fazic stabil al sistemului de aliaje fier – grafit se trasează cu linii întrerupte pe diagrama de echilibru fazic

metastabil Fe-Fe₃C. Unele puncte critice, care prezintă modificări ale temperaturii și concentrației de carbon, rămân notate cu aceleași litere, dar se indică cu simbolul prim (').

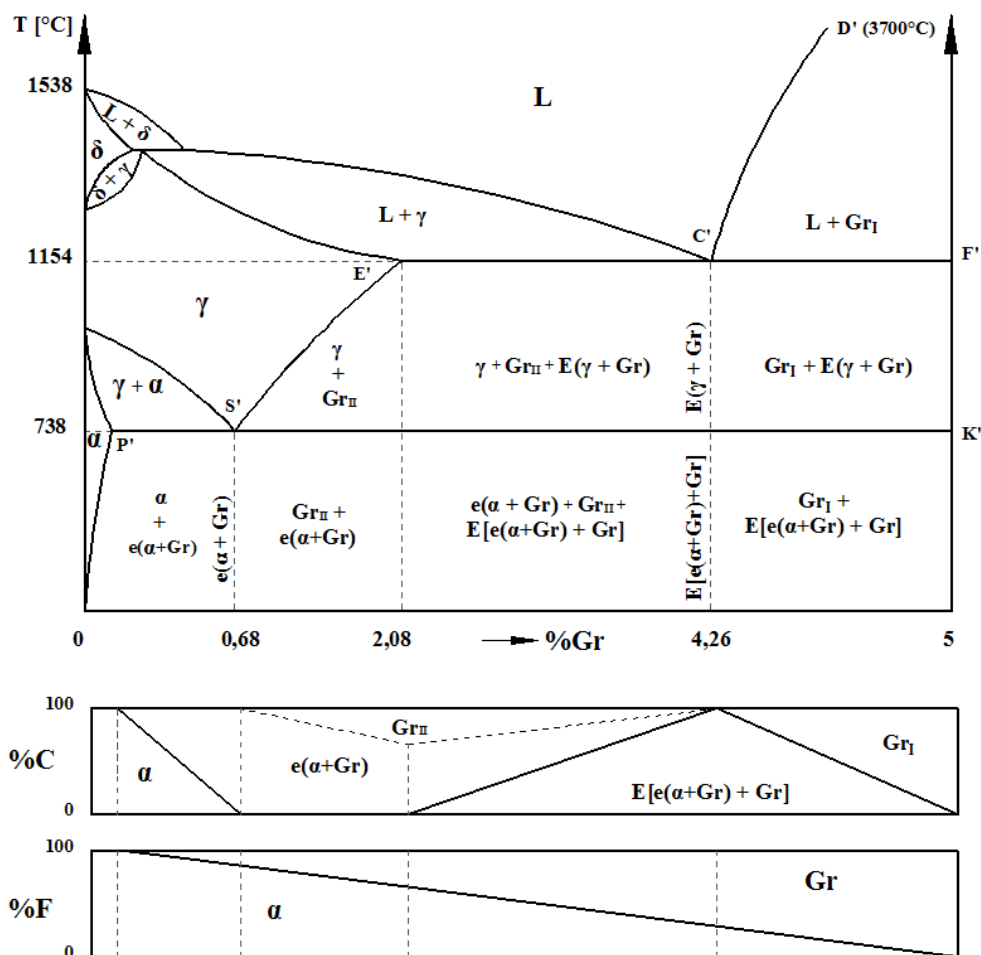


Fig. 3.32. Diagrama de echilibru fazic stabil Fe – Gr.

Punctele critice, care indică transformări la temperaturi și concentrații ale carbonului modificate sunt:

- E' – punct limită de solubilitate a C (2,08%) în Fe_γ la temperatura 1154°C;
- C' – punct eutectic la temperatura 1154°C și concentrația 4,26% C;
- F' – punct de tranziție la temperatura 1154°C și concentrația 5% C;
- D' – punct de topire a grafitului la temperatura 3700°C;
- P' – punct limită de solubilitate a C temperatura 738°C;
- S' – punct eutectoid la temperatura 738°C și concentrația 0,68% C;
- K' – punct de tranziție la temperatura 738°C și concentrația 5% C.

Liniile diagramei de echilibru fazic stabil Fe-Gr sunt:

- $E'C'F'$ – izoterma eutectică la temperatura 1154°C în intervalul de compoziție 2,08-5% C, la care se formează grafitul eutectic Gr_E
- $P'S'K'$ – izoterma eutectoidă la temperatura 738°C în intervalul de compoziție 0,021-5% C, la care se formează grafitul eutectoid Gr_e ;
- $C'D'$ – curba solvus, care indică separarea primelor cristale de grafit primar Gr_I din soluția lichidă;
- $E'S'$ – curba solvus, care indică separarea grafitului Gr_{II} din austenită.

Grafitul se formează doar din carbonul cementitei. Nu s-a determinat o separare a grafitului terțiar Gr_{III} . Aliajele, care interesează din acest sistem, sunt cele eutectice, denumite *fonte cenușii*. Denumirea de fonte cenușii provine de la aspectul cenușiu al secțiunii rupte datorită prezenței grafitului, care are formă de lamele subțiri, lungi și curbate. Fontele cenușii sunt cel mai des utilizate pentru producerea componentelor industriale și prezintă o prelucrabilitate superioară fontelor albe, dar rezistență mecanică și tenacitate inferioare oțelurilor.

În general, proprietățile mecanice ale fontelor cenușii depind de cantitatea de grafit. Creșterea cantității de grafit, care duce la formarea lamelor de grafit mai lungi și mai subțiri, reduce rezistența mecanică la tracțiune și plasticitatea.

În funcție de cantitatea de cementită descompusă în grafit se deosebesc următoarele tipuri de fonte cenușii:

- *Feritice*, care se obțin prin descompunerea întregii cantități de cementită în grafit și sunt formate din ferită și grafit lamelar (fig. 3.33a).
- *Ferito-perlitice*, la care concentrația de carbon este sub 0,7% și cementita se descompune parțial în grafit, iar cealaltă parte de cementită intră în componența perlitei. Acest tip de fonte sunt alcătuite din ferită, perlită și grafit lamelar (fig. 3.33b).

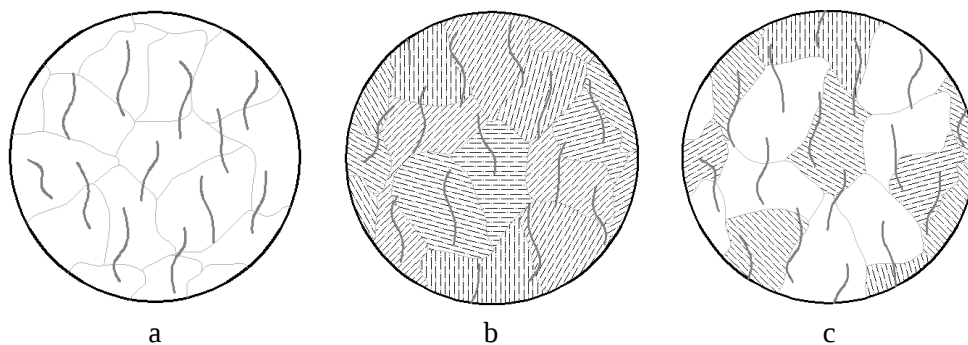


Fig. 3.33. Fonte cenușii cu grafit lamelar în matrice: a) feritică; b) perlitică; c) ferito-perlitică.

- **Perlitice**, care se formează la concentrația carbonului $\sim 0,7\%$ prin reacție izotermă eutectoidă. Sunt constituite din perlită și grafit lamelar (fig. 3.33c).
- **Pestrițe** (perlito-cementitice), care se formează la o concentrație a carbonului mai mare de $0,7\%$ și sunt alcătuite din perlită, cementită secundară, ledeburită și grafit lamelar. Structura acestor tipuri de fonte prezintă aparent o combinație a fontelor cenușii cu fontele albe.
- **Fosforoase**, care fac parte din categoria fontelor perlitice cu o cantitate ridicată de fosfor și sunt formate din perlită, grafit lamelar și **steadită**. Steadita este un eutectic ternar constituit din perlită, cementită și fosfură de fier (Fe_3P).

Se deosebesc fonte cenușii cu modurile de distribuție ale lamelor de grafit uniformă, în rozete, neuniforme, interdendritic orientate și interdendritic neorientate. În funcție de forma grafitului fontele cenușii se clasifică în:

- **Fonte cu grafit lamelar**, în structura cărora forma grafitului prezintă niște discontinuități în interiorul fontelor. Pot fi ușor turnate în forme complicate și prezintă rezistență bună la șocuri termice, capacitate ridicată de amortizare a vibrațiilor și proprietăți lubrifiante bune (fig. 3.33).
- **Fonte cu grafit nodular**, care se obțin din aliajele hipoeutectice prin adăugarea unei cantități foarte mici de Mg sau Ce. În funcție de cantitatea cementitei descompusă în grafit aceste tipuri de fonte pot fi feritice, perlitice și ferito-perlitice (fig. 3.34). Fontele cu grafit nodular prezintă caracteristici apropiate oțelurilor.

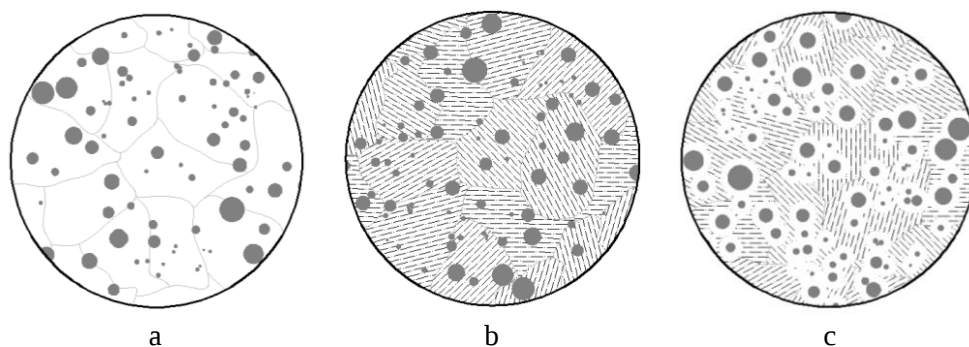


Fig. 3.34. Fonte cenușii cu grafit nodular în matrice: a) feritică; b) perlitică; c) ferito-perlitică.

- **Fonte maleabile (cu forma grafitului de aglomerări sau cuiburi)**, care se obțin prin încălzirea aliajelor hipoeutectice din sistemul Fe-Fe₃C până la temperatura de $\sim 950^\circ\text{C}$, pentru a descompune total sau parțial cementita în grafit. Structura fontelor maleabile prezintă forma grafitului de cuiburi, iar în funcție de cantitatea cementitei descompusă în grafit fontele cenușii pot fi

feritice, perlitice și ferito-perlitice (fig. 3.35). Fontele maleabile prezintă rezistență mecanică superioară fontelor cu grafit lamelar.

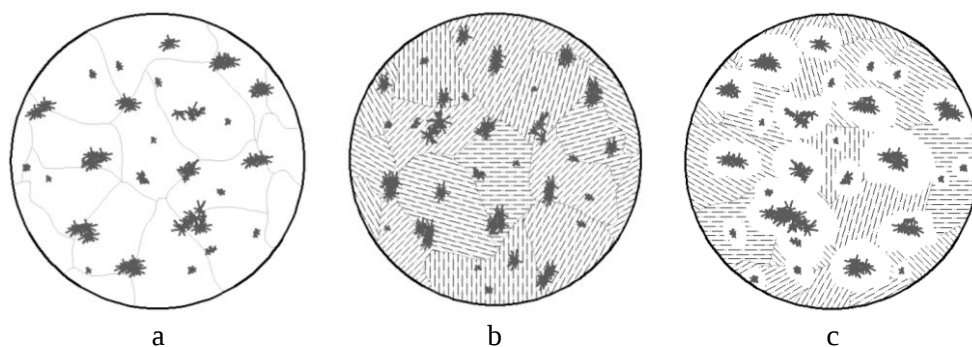


Fig. 3.35. Fonte cenușii maleabile cu matrice: a) feritică; b) perlitică; c) ferito-perlitică.

3.5.3. Elemente însoțitoare și de aliere în oțeluri

Elementele însoțitoare, care se găsesc în structura oțelurilor, precum sulful, fosforul și toate gazele prezintă impurități dăunătoare. Elementele însoțitoare permanente în oțeluri sunt:

➤ **Sulful** are efect dăunător asupra oțelurilor și se recomandă menținerea concentrației acestuia sub 0,7% în funcție de tipul de oțel, deoarece sulful nu se dizolvă în fier. În timpul solidificării la temperatura de 988°C se formează și se depune la limitele grăunților **pirotita** (sulfura de fier - FeS), aliajul devenind fragil și casant în cazul prelucrării la cald. Pirotita este un eutectic cu temperatură de topire 1194°C. Astfel, în timpul prelucrării tehnologice la cald FeS se topește, ducând la întreruperea legăturii între grăunți, iar zgura mare de S fiind prinsă în turnarea pieselor, poate provoca defecte de suprafață. Pentru desulfurare se utilizează Mn, formând sulfura de mangan (MnS) cu temperatura de topire 1610°C. În timpul solidificării aliajului MnS se repartizează aleatoriu și sulful nu se mai depune la limitele grăunților. Sulfura de mangan prezintă plasticitate ridicată la cald.

➤ **Fosforul** este un element alfa și prezintă solubilitate parțială în austenită (0,6%) și ferită α (sub 2,6%). În timpul solidificării se formează compușii Fe₃P cu rețea cubică și Fe₂P cu rețea hexagonală. Prezența fosforului duce la creșterea durității și la reducerea tenacității oțelurilor, în special, la rece apărând fenomenul de **fragilitate la rece**. Conținutul mărit de fosfor împreună cu fierul și carbonul formează un eutectic cu temperatura de topire 950°C. Blochează toate planele de alunecare ale rețelei și ferita devine fragilă. Pentru evitarea apariției fragilității oțelurilor, de exemplu, cu

cantitatea de 0,15%P, se recomandă utilizarea conținutului maxim de 10%C, respectându-se condiția: $C + P \leq 0,25\%$. La solidificarea aliajului fosforul se repartizează în zonele interdendritice în austenită (zone sărace în carbon), unde nu este distribuit uniform ci formează segregatii. Prin deformarea la cald se obține o *structură în benzi* (fibraj) a oțelului, zonele interdendritice bogate în fosfor formând benzi fosforoase. La răcire ferita se separă, de obicei, în zonele cu concentrație redusă de carbon (bogate în fosfor), iar perlita se formează mai târziu în zonele bogate de carbon. Astfel, în cazul oțelurilor cu concentrație ridicată de carbon se obține o structură în benzi de ferită și perlită.

➤ **Oxigenul** formează cu fierul în starea solidă a aliajelor trei faze: wüstitul (FeO), magnetita (Fe_3O_4) și hematita (Fe_2O_3). La răcirea aliajelor wüstitul devine instabil la temperatura de 560°C și se descompune în Fe și magnetită, iar magnetita și hematita sunt stabile la temperatura mediului ambiant. Oxizii de fier se repartizează, de obicei, la limitele grăunților, provocând apariția defectelor intergranulare. Oxigenul poate pătrunde în structura oțelurilor atât în timpul procesului de elaborare cât și în timpul proceselor de prelucrare la temperaturi ridicate. Pentru neutralizarea efectelor oxigenului (dezoxidare) se adaugă Mn, formând MnO . În structura oțelurilor oxigenul formează cu alte elemente prezente incluziuni de zgură, precum CaO , SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 etc. și alte incluziuni cu structuri mult mai complexe. Efectele acestor incluziuni pot fi atât benefice cât și dăunătoare în dependență de natura și cantitatea acestora. De asemenea, oxigenul poate fi prezent în structura aliajelor și sub forma incluziunilor gazoase ca O_2 , CO și CO_2 , care în procesul de solidificare se degajă, determinând apariția porozității. Cantitatea exactă de oxigen prezentă în soluția solidă a oțelurilor nu a fost determinată, dar se cunoaște că cantitatea acestuia este sub 0,05%.

➤ **Azotul** pătrunde în structura oțelurilor în timpul procedurii de elaborare a acestora. Concentrația de azot poate fi de la 0,01% la 0,03%. La o răcire rapidă a oțelurilor, azotul se păstrează în soluția solidă la temperaturi mai mari de 590°C , iar la o răcire lentă se separă în intervalul de temperaturi $200\text{--}250^\circ\text{C}$ în precipitat de nitrură de fier (Fe_4N) de formă aciculară. În cazul răcirii în aer acest precipitat determină durificarea structurii și îmbătrânirea oțelului. Pentru neutralizarea efectului azotului se adaugă Al, obținându-se nitrura de aluminiu AlN .

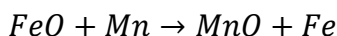
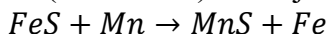
➤ **Hidrogenul** poate pătrunde în structura oțelurilor din cauza umidității unor materialele utilizate în procesul de elaborare, din atmosfera cuptorului, prin preluarea acestuia din matricele din nisip de către aluminiu, prin procedeele de decaparare cu acizi a suprafețelor sau în timpul celor de deformare plastică la cald și răcirea bruscă. Hidrogenul este prezent în oțeluri sub formă atomică în pozițiile interstițiale. La temperaturi sub 200°C hidrogenul este evacuat în atmosferă, dar dacă timpul de evacuare nu este

suficient, hidrogenul rămas se acumulează în zone cu imperfecțiuni și produce tensiuni interne, determinând apariția microfisurilor de tipul *fulgilor*. Pentru evitarea apariției acestor defecte, se aplică o răcire lentă a aliajelor sau menținerea izotermă la temperaturi superioare 200°C pentru evacuarea completă a hidrogenului.

În vederea îmbunătățirii calității oțelurilor, în soluțiile lichide ale acestora se adaugă:

✓ *Siliciul* este prezent în structura oțelurilor cu o concentrație sub 0,5%. În cazul concentrațiilor mai mari de 1,6% Si, acesta devine element de grafitizare. Siliciul poate fi preluat de oțelul lichid din căpușeala cuptorului, din zgură, sau fonta brută. Se adaugă intenționat pentru reducerea wüstit-ului (FeO): $2FeO + Si \rightarrow SiO_2 + 2Fe$.

✓ *Manganul* este utilizat pentru neutralizarea efectului sulfurii (desulfurare) și a oxigenului (dezoxidare) în aliaje.



Pentru desulfurare se aplică formula: $Mn\% = 1,7 \cdot \%S + 0,3\%$, care indică concentrația necesară de Mn pentru neutralizarea sulfurii, altfel se recomandă utilizarea unei cantități de sulf, care să nu depășească 0,12% [28]. De asemenea, manganul este utilizat cu rol de stabilizator pentru perlită și pentru mărirea durității aliajului, dar nu este utilizat pentru consolidare, putând avea efect advers asupra germinării.

Pentru a influența transformarea alotropică a fierului, microstructura și punctele critice ale oțelurilor, se adaugă în structura acestora elemente de aliere. Aceste modificări se realizează cu scopul îmbunătățirii proprietăților fizico-chimice și mecanice. Conținutul elementelor de aliere din oțel poate varia de la miimi de procente până la zeci de procente. În funcție de cantitatea elementelor de aliere utilizate, oțelurile pot fi slab aliate (sub 5%), mediu aliate (5-10%) și bogat aliate (peste 10%). Elementele de aliere în funcție de afinitatea cu carbonul se împart în:

- *elemente care nu formează carburi* se dizolvă în ferită, substituind atomii de Fe. Elementele din această grupă sunt Al, Co, Cu, Ni și Si.
- *elemente care formează cu Fe carburi mixte* (Fe, E)_mC_n stabile într-un anumit interval de temperatură și chiar la temperatura camerei. Elementele acestei grupe sunt Cr, Mn, Mo etc.
- *elemente care formează carburi stabile* E_mC_n. Aceste elemente sunt Nb, Ti, Zr etc.

Toate carburile formate prezintă duritate și temperatură de topire ridicate. Aproape toate elementele de aliere modifică temperaturile transformărilor alotropice ale fierului, reacțiilor eutectoide și eutectice și influențează solubilitatea carbonului în austenită. Elementele de aliere Cr, Cu, Mo, Ni, V și W influențează transformarea alotropică a fierului $Fe_\gamma \rightarrow$

Fe_α (punctul critic A3) prin modificarea temperaturii în funcție de sistemul cubic în care cristalizează. Elementele Cr, Mo, V și W, cristalizând în sistemul cubic cu volum centrat, stabilizează Fe_α , ridică punctul critic A3 și sunt numite elemente *alfagene*. Elementele Cu și Ni, cristalizând în sistemul cubic cu fețe centrate, stabilizează Fe_γ și coboară acest punct de transformare și sunt numite elemente *gamagene*. Elementele Si (sistem cubic diamant) și Al (sistem cubic cu fețe centrate) se dizolvă în Fe_α și produc întârzierea transformării feritei în austenită.

Elementele de aliere, care coboară punctul A3 în aliajele cu conținut redus de carbon, deplasează liniile PSK, GS și SE ale diagramei Fe - Fe₃C spre temperaturi mai scăzute. Elementele de aliere, care ridică punctul A3 prezintă efect invers, deplasând liniile PSK, GS și SE spre temperaturi mai ridicate. În oțelurile aliate complexe, care conțin elemente din ambele grupe, modificarea temperaturilor depinde de raportul cantitativ al acestor elemente.

Majoritatea elementelor de aliere reduc solubilitatea carbonului în austenită la toate temperaturile, deplasând linia SE a diagramei spre concentrații mai mici ale carbonului. Solubilitatea maximă a carbonului în austenită (punctul E) este redusă cel mai mult de Cr, Si, Ti, V și W.

3.5.4. Elemente însoțitoare, de aliere și modificatoare în componența fontelor cenușii

Analog oțelurilor, fontele cenușii pe lângă componenții sistemului Fe și Gr (grafit) conțin elemente însoțitoare permanente (S, P, O₂, H₂, N, Mn și Si) și elemente de aliere. Toate aceste elemente pot fi clasificate în:

❖ **Elemente grafitizante** (Al, Co, Cu, Ni și Si), care formează compuși cu fierul, reduc cementita și facilitează formarea grafitului.

❖ **Elemente antigrafitizante** (Cr, Mn, Mo, S, Sn, Ti și V), care formează compuși cu carbonul și favorizează formarea cementitei.

Mărirea doar a concentrației de carbon duce la creșterea cantității de grafit sau de cementită, dar creșterea concentrațiilor de carbon și siliciu mărește potențialul de grafitizare și îmbunătățește turnabilitatea fontei. Din motiv că carbonul și elementele însoțitoare permanente influențează natura aliajelor din acest sistem se utilizează un parametru, care evidențiază influența compoziției asupra microstructurii. Acest parametru se numește carbon echivalent (CE) și se determină cu relația [29]:

$$CE = \%C + 0,3(\%Si) + 0,33(\%P) - 0,027(\%Mn) + 0,4(\%S). \quad (3.22)$$

Creșterea concentrațiilor de carbon și siliciu reduc tendința de răcire și afectează rezistența la tracțiune. Conținutul de mangan variază în funcție de structura feritică sau perlitică, astfel încât conținutul de Mn în aliajele feritice este $\sim 0,1\%$, iar în cele perlitice $\sim 1,2\%$. De asemenea, elementele de aliere pot îmbunătăți rezistența materialului, având în considerație că fontele feritice prezintă o rezistență mecanică inferioară celor perlitice. Astfel, la elaborarea fontelor cu rezistență mecanică ridicată se utilizează elemente de aliere precum Cr, Mo, Sn și W, care stopează formarea feritei și facilitează formarea perlitei. Pentru îmbunătățirea rezistenței la căldură a fontelor se utilizează 18-20% Ni și 2-3% Cr [29]. Elementele de aliere se împart în trei grupe:

I. Siliciul și **alumiul**, care reduc cantitățile de carbon eutectic și eutectoid, micșorând solubilitatea cantității maxime de carbon în austenită și măresc numărul de particule de grafit. Aceste elemente reduc conținutul de carbon din perlită și determină producerea reacțiilor eutectice și eutectoide într-un interval de temperaturi superioare celor, la care se realizează fără prezența siliciului. Cu mărirea cantității de Si sau Al se mărește și intervalul de temperatură. Rezistența și duritatea fontelor se reduce, deoarece Si și Al facilitează formarea feritei. Dintre aceste elemente **siliciul** este cel mai puternic element de grafitizare și se utilizează cu concentrații mai mari de 1,6%. În fontele cenușii concentrația siliciului este $\sim 2,0\%$. **Alumiul** poate produce reacții chimice cu suprafețele interioare ale matricelor din nisip și pot prelua hidrogenul, rezultând defecte de forma unor găuri mici (pinholes).

II. Cuprul, nichelul și staniul măresc potențialul de grafitizare în timpul transformării eutectice, dar îl reduc în timpul transformării eutectoide, facilitând formarea perlitei din cauza încetinerii difuziei carbonului. Măresc rezistența la tracțiune și duritatea aliajului. Pot să apară în structura fontelor cenușii elaborate din deșeuri de oțel.

III. Cromul, molibdenul, wolframul și vanadiul reduc potențialul de grafitizare atât pentru transformările eutectice, cât și pentru cele eutectoide, facilitând formarea carburilor de tip $(Fe, E)_n C$ și perlitei. Pe durata în care nu se formează carburile, aceste elemente de aliere îmbunătățesc rezistența și duritatea fontelor. În cazul formării atât a grafitului cât și a cementitei în structura fontelor, aceste elemente de aliere îmbunătățesc duritatea și reduc rezistența mecanică. Pentru îmbunătățirea rezistenței la oboseală termică a fontelor cenușii se utilizează Mo și V, fiind considerate cele mai eficiente [30]. Elementele, precum As, Bi, Ca, Ce, Mg, Pb, Sb etc., pot modifica semnificativ morfologia grafitului și microstructura fontelor. Elementele care influențează forma, dimensiunile și distribuția grafitului fără a modifica structura și proprietățile masei metalice se numesc **modificatori**.

În funcție de efectul modificatorilor produs asupra formei grafitului, fontele cenușii se clasifică în:

✓ *Fontele modificate cu grafit lamelar* sunt obținute prin adăugarea în soluția lichidă a fontei a unei cantități mici de Al, Ca, Cu, Si, Sn, Ti, Zr sau a unei cantități mici de ferosiliciu, feromangan, silicocalciu etc. Acești modificatori conduc la formarea grafitului fin și distribuirea uniformă a acestuia în masa perlitică a fontei. Elementele adăugate în combinație cu carbonul, oxigenul și azotul dizolvate în soluția lichidă a fontei formează carburi (TiC, ZrC), oxizi (Al_2O_3 , CaO, SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2) și nitruri (AlN, TiN, ZrN), care constituie germeni străini de cristalizare. Elementele modificatoare în acest caz determină atât condițiile de germinare cât și cele de stabilizare a perlitei, structura fontei cenușii fiind perlitică cu grafit lamelar cu vârfuri rotunjite și uniform distribuit în masa metalică. Acest tip de fonte prezintă rezistență bună la coroziune, tenacitate, refractaritate, rezistență la șoc termic, rezistență la uzură, rezistență la impact, capacitate de amortizare a vibrațiilor, dar rezistență redusă la șoc mecanic. Proprietățile acestor fontelor pot fi îmbunătățite prin reducerea dimensiunilor lamelor de grafit.

✓ *Fonte modificate cu grafit vermicular* se obțin prin adăugarea simultană a elementelor modificatoare nodulizante (Ba, Ca, Ce, Mg, Te sau Y) și antinodulizante (Al, As, Bi, Pb, Ti etc.) pentru reducerea efectului de compactizare a grafitului, rezultând forma grafitului vermiculară. Aceste fonte prezintă proprietăți superioare celor cu grafit lamelar, precum rezistență mecanică, refractaritate și fragilitate redusă.

✓ *Fonte modificate cu grafit nodular* (fonte ductile) se obțin prin adăugarea elementelor modificatoare precum Ba, Ca, Ce, Mg, Te sau Y cu efect de compactizare a grafitului (elemente nodulizante). Cel mai frecvent se utilizează Mg cu concentrațiile de 0,03-0,06% sau Ce cu 0,3-0,4%, reducând tensiunea superficială pe interfața grafit – masa metalică, permițând dezvoltarea radială a grafitului [31]. Cantitatea de elemente nodulizante se determină în funcție de cantitatea totală a elementelor antinodulizante (Al, As, Bi, Pb, Ti etc.). Elementele modificatoare în acest caz determină atât condițiile de germinare cât și cele de creștere radială a grafitului. Fontele cu grafit nodular prezintă rezistență la coroziune, rezistență mecanică ridicată, rezistență la șoc și uzură, ductilitate, prelucrabilitate bună, eficiență ridicată de reciclare și pot fi utilizate pentru formarea pieselor sau elementelor de construcție cu geometrii complexe și cu o gamă largă de dimensiuni etc. [30].

3.6. Aliaje neferoase

Aliajele neferoase în comparație cu aliajele feroase (oțeluri și fonte), prezintă un număr mare de tipuri de aliaje și diversitate de proprietăți. Multe elemente neferoase sunt utilizate cu rol de elemente de aliere importante atât pentru aliajele feroase cât și pentru cele neferoase. De exemplu, *siliciul* se utilizează ca element de aliere în *oțeluri* pentru reducerea wüstit-ului (FeO) și ca element de grafitizare pentru *fontele cenușii*. Însă acest element este utilizat și la elaborarea aliajelor neferoase prezentate mai jos, precum *bronzurile de siliciu* (aliajele Cu-Si, unde $\%Si \leq 3\%$) cu caracteristici mecanice bune, rezistență la coroziune și prelucrabilitate prin așchiere ridicată, cost redus, și *siluminuri* (aliajele Al-Si) utilizate în industria constructoare de mașini. În cazul *alamelor* (aliajele Cu-Zn), siliciul este utilizat cu concentrații sub 1% cu rol de dezoxidant și pentru îmbunătățirea fluidității, turnabilității alamelor topite și rezistenței la coroziune. Metalele și aliajele neferoase pot fi grupate [32]:

A. Metale și aliaje ușoare. Metale și aliaje ușoare se consideră cele, care o densitate mai mică decât densitatea oțelului ($7,8 \text{ g/cm}^3$) și îndeplinesc cerințele aplicațiilor ingineresti. Cele mai uzuale metalele și aliajele ușoare sunt cele de Al, Mg, Ti și Be.

a) Aluminiul și aliajele sale. Aluminiul este utilizat în cele mai multe aplicații cu funcții diferite. Densitatea aluminiului este $2,7 \text{ g/cm}^3$ și este utilizat în proiectarea și construcția structurilor rezistente și ușoare. În funcție de corelația rezistență mecanică – greutate, aluminiul este aplicat în domeniul construcțiilor de aeronave și cel de automobile. Acest metal, de asemenea prezintă proprietăți termice și electrice excelente, fiind utilizate în diverse aplicații cu rol de conductor electric (linii și cabluri lungi de tensiune ridicată etc.) sau conductor termic (aparate de încălzire electrică, radiatoare auto etc.), dar pot fi elaborate aliaje pe bază de aluminiu cu rezistivitate electrică ridicată. Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice a aluminiului se utilizează elementele de aliere Si, Mg, Cu și Zn, a căror cantitate se determină astfel încât să nu depășească 15% din greutatea aliajului. Aliajele Al-Si se numesc *siluminuri* și au greutate specifică mică, sunt rezistente la coroziune, prezintă fluiditate și sudabilitate bună, rezistență ridicată la uzură, coeficient termic de dilatare redus, dar rezistență mecanică redusă în corelație cu greutatea specifică [33]. Pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice, în special rezistența la rupere și elongație, în structura siluminurilor se adaugă o cantitate foarte mică de Na sau Sr [34]. Aliajele Al-Mg se numesc *alumag* sau *magnaliu*, au greutate mică, turnabilitate bună și sunt rezistente la coroziune. Aceste aliaje prezintă în structura lor compuși intermetalici AlMg, Al_3Mg_2 , Al_3Mg_4 și Al_2Mg_3 , a căror mărime afectează proprietățile tehnologice și măresc duritatea. În

industrie se utilizează aliajele cu concentrația maximă de 12%. Aliajele Al-Cu prezintă o turnabilitate mai redusă și susceptibilitate la fisurare prin deformare plastică la cald comparativ siluminurile. Pentru a putea fi prelucrate prin deformare plastică la cald, în structura acestor aliaje se adaugă o cantitate mică de Mn. Performanța mecanică a acestora este îmbunătățită prin adaosul de Mg, dar acest element de aliere reduce plasticitatea aliajelor. Astfel, în acest caz se adaugă și o cantitate redusă de Mn. Aliajele Al-Cu-Mg-Mn se mai numesc **duraluminu**. Din sistemul de aliaje Al-Zn cel frecvent utilizate în diverse aplicații sunt aliajele cu concentrații 15-40%Al și aliajele cu concentrații 20-40%Zn datorită rezistenței mecanice bune, proprietăților tribologice bune și a celor de amortizare a vibrațiilor. Pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice și a proprietăților tribologice a acestor aliaje se adaugă 2-5%Cu [35].

b) Magneziul și aliajele sale. Magneziul are cea mai mică densitate ($1,74 \text{ g/cm}^3$). Aliajele de magneziu sunt utilizate cel mai frecvent în aplicațiile structurale, care includ echipamente industriale, comerciale sau aerospațiale. Pentru echipamentele industriale, aliajele de magneziu sunt utilizate pentru formarea pieselor, care funcționează cu viteze mari. Aplicațiile comerciale ale acestor aliaje includ lopeți pentru cereale, roți, scări etc. În aplicațiile aerospațiale aceste aliaje sunt utilizate atât datorită greutatei mici cât și rigidității și rezistenței mecanice bune. Pentru elaborarea aliajelor pe bază de magneziu se utilizează elementele de aliere precum Al, Zn, Cu, Mn, Si, Sn, Zr ș.a. Al, Zn și Zr măresc duritatea aliajelor prin formarea compușilor intermetalici, Mn îmbunătățește rezistența la coroziune, iar Sn mărește turnabilitatea aliajului. Concentrațiile elementele de aliere se determină astfel încât să nu se depășească 10% din greutatea aliajului. Cel mai frecvent sunt utilizate aliajele Mg-Al, la care se adaugă cantități mici de Zn pentru îmbunătățirea rezistenței la rupere, rezultând aliajele Mg-Al-Zn denumite **electron** aplicate în construcțiile aeronautice. Pentru îmbunătățirea conductivității termice se adaugă Cu, parametru necesar pentru producerea pistoanelor motoarelor cu ardere internă [6].

c) Titanul și aliajele sale. Titanul are cea mai ridicată rezistență la coroziune și densitatea acestuia este $4,6 \text{ g/cm}^3$. În mod asemănător fierului, titanul este alotropic și prezintă două forme cristaline: α – sistem cristalin hexagonal la temperatura 23°C și β - sistem cristalin cubic cu volum centrat în intervalul de temperatură $882 - 1668^\circ\text{C}$ (temperatura de topire). Aliajele de titan sunt proiectate și elaborate în vederea îmbunătățirii rezistenței la tracțiune, compresiune, încovoiere sau fluaj la temperaturi prestabilite. De exemplu, în aplicațiile aeronautice aliajele de titan se utilizează pentru formarea pieselor, care sunt foarte mult solicitate mecanic la temperaturi de la cele joase la cele moderat ridicate. Cel mai frecvent Ti este aliat cu Al cu rol de stabilizator a fazei α și elementele V, Mo sau Si cu rol de stabilizatori

a fazei β . În funcție de proprietățile urmărite se adaugă și alte elemente de aliere precum Nb, Sn, Zr sau Cr. De exemplu, aliajul Ti-6Al-4V este format din fazele α și β , are o rezistență excelentă la coroziune și o rezistență mecanică ridicată în raport cu greutatea specifică.

d) Beriliul și aliajele sale. Densitatea beriliului este $1,85 \text{ g/cm}^3$ și este aplicat în domeniul construcțiilor de aeronave. Beriliul prezintă cel mai ridicat modul de elasticitate ($\approx 303 \text{ GPa}$), care este aproximativ mai mare de două ori decât cel al titanului ($\approx 116 \text{ GPa}$), de patru ori decât cel al aluminiului ($\approx 71 \text{ GPa}$) și de șase ori decât cel al magneziului ($\approx 45 \text{ GPa}$). În general, beriliul este utilizat în aliaje ca element de aliere. Aliajele Al-Be combină densitatea redusă și modulul de elasticitate ridicată a Be cu rezistența și ductilitatea Al, mărindu-se astfel rezistența la rupere. Aceste aliaje prezintă proprietăți superioare celorlalte tipuri de aliaje pe bază de Al, cum ar fi, de exemplu, stabilitate mecanică sau capacitate de amortizare a vibrațiilor. Aliajele Cu-Be se numesc *bronzuri cu beriliu* și prezintă rezistență la coroziune, prelucrabilitate prin așchiere, sudabilitate bună și caracteristici mecanice bune. Formarea compusului intermetalic CuBe (faza γ) conduce la durificarea acestor bronzuri. Tenacitatea aliajelor poate fi îmbunătățită prin aliere cu Ni, iar duritatea acestora poate fi îmbunătățită prin aliere cu Mn, formând compusul MnBe_2 .

B. Metale și aliaje cu rezistență la coroziune ridicată. Cele mai uzuale metalele și aliajele rezistente la coroziune sunt cele de Cu, Ni, Co, Al și Ti.

a) Cuprul și aliajele sale. Cuprul și aliajele sale prezintă o rezistență destul de bună atacurilor în diverse condiții precum cele ale mediului ambiant, apă și acizi neoxidanți și, fiind ușor de elaborat și îmbinat aceste materiale, sunt utilizate în diverse medii și aplicații. Aliajele de cupru au rezistență ridicată la multe soluții saline, soluții alcaline și substanțe chimice organice, dar sunt este susceptibile la atacuri rapide în medii de acizi oxidanți, săruri oxidante de metale grele, sulf, amoniac (NH_3) și compuși acestora. Aliajele pe bază de cupru utilizate sunt *bronzurile* aliate cu metale (Sn, Al, Mn, Cr, Pb, Be) și nemetale (P) sau metaloizi (Si, As), *alamele* (aliaje Cu-Zn) și aliajele Cu-Ni. Bronzurile de Sn prezintă rezistență ridicată la coroziune, caracteristici antifricțiune bune, însă caracteristicile mecanice variază cu creșterea concentrației de Sn, care formează cu Cu mai mulți compuși intermetalici: Cu_5Sn (fazele β și γ); $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ (faza δ); $\text{Cu}_{20}\text{Sn}_6$ (faza ζ); Cu_3Sn (faza ϵ) și Cu_6Sn (faza η). Bronzurile cu o cantitate de Sn mai mare de 15% nu pot fi utilizate din cauza fragilității ridicate. Cu creșterea concentrației de staniu plasticitatea aliajelor se reduce și crește duritatea acestora. De asemenea, aceste aliaje prezintă tendința de segregare dendritică, reducând plasticitatea acestora și ducând la apariția fisurilor în cazul aplicării procedeelor tehnologice de prelucrare prin deformare plastică. Această tendință este caracteristică și bronzurilor de Al, care

similar celor de Sn nu pot fi utilizate cu o concentrație mai mare de 15%Al din cauza fragilității ridicate. Bronzurile de Al prezintă o rezistență la coroziune superioară celor de Sn, dar rezistență la uzură inferioară. Pentru îmbunătățirea caracteristicilor antifricțiune pot fi aliate suplimentar cu Ni. Duritatea și fragilitatea acestor aliaje se mărește din cauza formării compușilor intermetalici cu creșterea cantității de Al, dintre care prezintă interes compușii Cu_3Al (faza β) și $\text{Cu}_{32}\text{Al}_{19}$ (faza γ). Bronzurile de Mn prezintă rezistență mecanică până la temperatura $\approx 400^\circ\text{C}$ și rezistență la coroziune ridicată și se utilizează cu concentrații ale Mn $\leq 15\%$. Bronzurile de Si, de exemplu, prezintă rezistență la coroziune superioară celor de Sn și pot fi utilizate pentru înlocuirea acestora cu o concentrație a Si $\leq 4\%$. Alamele se utilizează cu concentrații ale Zn $\leq 50\%$ din cauza durității și fragilității ridicate la concentrații mai mari rezultată din formarea compușilor, precum CuZn (faza β), Cu_5Zn_8 (faza γ) și CuZn_3 (faza ϵ). Alamele cu concentrații $\leq 39\%\text{Zn}$ pot fi prelucrate prin deformare plastică atât la cald cât și la rece, însă cele cu concentrații de la 46% la 50%Zn pot fi deformate plastic doar prin încălzire. Rezistența la coroziune a alamelor poate fi îmbunătățită prin alierea suplimentară cu Sn, Mn și Al. Manganul și aluminiul măresc și rezistența la rupere, însă Mn mărește, de asemenea, și rezistența la fluaj a acestor aliaje. Plumbul nu este solubil în aliajele Cu-Zn, dar îmbunătățește prelucrabilitatea prin aşchiere. Aliajele Cu-Ni prezintă solubilitate totală a componentelor în stare solidă, fiind aliaje monofazice α , au rezistență foarte bună la coroziune, deformabilitate plastică ridicată la rece, maleabilitate și ductilitate ridicată. Cu creșterea concentrației de Ni până la 50% rezistența la rupere se mărește și se reduce tenacitatea și conductivitatea electrică.

b) Nichelul și aliajele sale. Nichelul pur prezintă rezistență excelentă la soda caustică (NaOH) și potasiu caustic (KOH). Aliajele pe bază de nichel sunt aplicate în ramurile industriale, care produc sau utilizează substanțe chimice agresive și condiții de temperatură ridicată. O mare parte dintre aliajele de nichel elaborate cu rezistență ridicată la coroziunea apoasă prezintă rezistență mai mare la acidul clorhidric comparativ cu oțelurile inoxidabile. Pentru condiții cu temperatură ridicată se utilizează aliaje de nichel cu rezistență ridicată la oxidare, carburare, și oxidare-sulfurare. În ceea ce privește rezistența la coroziune cel mai frecvent sunt utilizate sistemele de aliaje Ni-Cu, Ni-Cr, Ni-Mo și Ni-Cr-Mo.

c) Cobaltul și aliajele sale. Cobaltul se utilizează la elaborarea aliajelor rezistente la coroziune, rezistente la uzură, rezistența mecanică la temperaturi ridicate etc. De obicei, cobaltul se utilizează în aliajele ternare sau cuaternare cu Cr, Mo, W, Si și Ni cu adaos de C. Aliajele pe bază de cobalt cu rezistență ridicată la uzură au o concentrație de carbon mai mare comparativ cu cele rezistente la coroziune și/sau cu rezistența mecanică la

temperaturi ridicate. Rezistența aliajelor de cobalt la sulfurare este superioară oțelurilor inoxidabile și aliajelor de nichel. Rezistența la oxidare a acestor aliaje este inferioară aliajelor de nichel la temperaturi ridicate, dar superioară majorității oțelurilor inoxidabile. Această caracteristică poate fi îmbunătățită prin aliere adecvată. Rezistența la carburare și atac de nitrurare a acestor aliaje este, de asemenea, inferioară aliajelor de nichel, dar superioară oțelurilor inoxidabile. Se utilizează în diverse aplicații tipurile de aliaje pe bază de cobalt cu rezistență ridicată la coroziune apoasă: Co-Cr-W și Co-Cr-Mo cu concentrație ridicată de carbon; Co-Cr-Mo și Co-Mo-Cr-Si (Tribaloy) cu concentrație redusă de carbon; Co-Ni-Cr-Mo rezistente la îmbătrânire.

d) Alumiul și aliajele sale. Alumiul pur este foarte rezistent la coroziune în condițiile normale ale mediului ambiant și în multe soluții industriale datorită formării unui film subțire protectiv de oxid de aluminiu (Al_2O_3) pe suprafața metalică, însă aliajele acestuia nu formează în mod natural acest film protectiv și este necesară aplicarea unor tratamente speciale. Alumiul și aliajele sale prezintă rezistență redusă la atacul acidului clorhidric și soluțiilor saline. Dintre aliajele alumiului, cele cu rezistență cea mai ridicată la coroziune sunt siluminurile și magnaliul. Siluminurile prezintă o rezistență la coroziune mai ridicată decât cea a alumiului pur datorită formării pe suprafața pieselor a unui film superficial de protecție $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$.

C. Superaliaje. Aliajele pe bază de nichel și cobalt sunt superaliaje datorită rezistenței mecanice ridicate și stabilității suprafeței supuse la temperaturi până la 85% din temperatura de topire. Superaliajele sunt utilizate în aplicații cu temperaturi mai mari de 540°C , cum ar fi, de exemplu, piesele turbinelor cu gaz pentru aeronave, centralele electrice, motoare cu piston, echipamente de mărunțire a metalului, scule de prelucrare tehnologică a metalelor la cald ș.a.

a) Superaliajele de nichel sunt utilizate în construcția motoarelor aeronavelor. Superaliajele Ni-Al și Ni-Ti cu rezistență ridicată la îmbătrânire conțin în structura lor austenitică precipitatul fazei intermetalice Ni_3Al sau Ni_3Ti cu structură cubică cu fețe centrate, notată pe diagramele de echilibru cu γ' , care mărește rezistența la fluaj și rezistența la temperaturi ridicate. În general, superaliajele de Ni conțin mai mult de zece componenți diferiți (Co, Al, B, C, Cr, Hf, Ti, Mo, V, Ta, W, Nb și Re). Dintre elementele de aliere utilizate unele sunt aplicate pentru îmbunătățirea unei caracteristici ale aliajului, altele pentru mai multe caracteristici. De exemplu, carbonul se utilizează pentru îmbunătățirea rezistenței la uzură, iar titanul pentru formarea fazei intermetalice și pentru formarea filmului de protecție TiO_2 pe suprafața aliajelor, măbind rezistența la coroziune.

b) **Superaliajele de cobalt.** Spre deosebire de superaliajele de nichel, cele pe bază de cobalt sunt consolidate prin distribuirea unei cantități mici de carburi în austenită. La elaborarea superaliajelor de cobalt sunt utilizate elementele de aliere Ni, W, Mo, Zr, Nb, Ta, Ti și V. Nichelul este adăugat pentru stabilizarea structurii aliajelor, iar celelalte elemente cu excepția molibdenului sunt utilizate pentru consolidare și/sau formarea carburilor. Molibdenul este utilizat cu scopul consolidării aliajelor, însă este comparativ cu wolframul este mai puțin eficient.

D. **Metale și aliaje antifricțiune.** Aceste metale și aliaje au coeficient redus de frecare și rată mică la uzură (pierdere nesemnificativă de material). Materialele metalice antifricțiune, în general sunt bifazice sau polifazice compuse din faze moi și faze dure sau semidure. Fazele moi reprezintă matricea metalică ductilă, care poate fi deformată plastic ușor. Fazele dure și semidure sunt particule de compus intermetalic înglobate în matricea moale, capabile să preia solicitările mecanice, la care sunt supuse aceste materiale în timpul solicitărilor. Există o gamă largă de diverse materiale antifricțiune, dintre care cele mai uzuale sunt aliajele ternare pe bază de Sn (Sn-Sb-Cu) și cele pe bază Pb (Pb-Sn-Sb). Aliajele pe bază de Sn (Babbitt) sunt constituite din 80-90% Sn, 10-13% Sb și 7-10% Cu, a căror structură este formată din matricea metalică moale constituită din soluția solidă α , în care sunt înglobate și uniform distribuite cristale dure ale compușilor intermetalici de SbSn de formă poliedrică și Cu_3Sn de formă aciculară fină. Pentru îmbunătățirea caracteristicilor de antifricțiune acestor aliaje în structura acestora se adaugă suplimentar $\approx 0,3\%$ Pb. Aliajele pe bază de Pb sunt alcătuite din 65-87% Pb, 5-14% Sn și 8-15% Sb, a căror fază dură este formată din compusul intermetalic SnSb. Pentru îmbunătățirea proprietăților tribologice și mărirea durității acestor tipuri de aliaje se adaugă suplimentar până la 5% Cu pentru formarea compusului intermetalic Cu_3Sn . Aliajele Pb-Ca (Bahnmatal), în care este dizolvat Ca până la 2%. Structura acestor aliaje prezintă cristale dure de compus Pb_3Ca înglobate și distribuite în matricea moale de Pb. De asemenea, caracteristici tribologice bune prezintă bronzurile de Sn, bronzurile de Pb, bronzurile de Al, bronzurile de Be și bronzurile de Si.

E. **Metale și aliaje refractare.** Aceste metale și aliaje au temperatura de topire foarte ridicată și dintre acestea cel mai frecvent utilizate sunt metalele și aliajele pe bază de W, Mo, Ta, Nb și Re.

a) **Wolframul și aliajele sale.** Wolframul are cea mai ridicată temperatură de topire (3422°C) și densitate ridicată ($19,3 \text{ g/cm}^3$). Acest metal se utilizează la elaborarea materialelor metalice cu carburi cementate, acestea utilizându-se pentru scule de tăiere și materiale cu rezistență ridicată la uzură. Pentru realizarea legăturilor dintre particulele de carbură este utilizat cobaltul sau nichelul cu rol de liant ductil și moale.

b) Reniul și aliajele sale. Temperatura de topire a reniului este 3185°C și prezintă proprietăți similare cu cele ale wolframului și molibdenului. La temperatura mediului ambiant prezintă o ductilitate foarte bună și rezistență mecanică ridicată la temperaturi ridicate. În structura aliajelor este utilizat ca element de aliere în aliajele de wolfram sau molibden pentru mărirea ductilității și pentru neutralizarea efectelor azotului, sulfurii, fosforului etc.

c) Tantalul și aliajele sale. Tantalul are temperatura de topire 3017°C și este utilizat ca element aliere în structura aliajelor cu scopul îmbunătățirii rezistenței mecanice și a stabilității acestora la temperaturi ridicate. Cel mai frecvent tantalul este aplicat pentru condensatoarele electronice. De exemplu, aliajele Ta-W sunt refractare datorită temperaturii de topire ridicate a componentilor. Sunt utilizate cu concentrații de W până la 10% din cauza rigidității și fragilității ridicate la concentrații mai mari. Aceste aliaje prezintă rezistență bună la coroziune, rezistență ridicată la tracțiune și modul de elasticitate ridicat.

d) Molibdenul și aliajele sale. Temperatura de topire a molibdenului este 2623°C și prezintă rezistență mecanică ridicată la temperaturi ridicate, rezistență bună la fluaj și modul de elasticitate ridicat. În structura aliajelor feroase, superaliajelor și celor cu rezistență ridicată la coroziune este utilizat ca element de aliere pentru îmbunătățirea durității, rezistenței mecanice și a rezistenței la fluaj la temperaturi ridicate.

e) Niobiul și aliajele sale. Având temperatura de topire ridicată (2477°C) este utilizat ca element de aliere în structura aliajelor ușoare pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice la temperaturi ridicate. Aliajele pe bază de Nb prezintă conductivitate termică bună, rezistență excelentă și performanță la fluaj la temperaturi ridicate [36]. Cel mai frecvent sunt utilizate aliajele de Nb aliate cu 10% Hf și 1% Ti și cele aliate cu 1% Zr.

F. Metale și aliaje cu temperatură de topire scăzută. Această categorie de materiale metalice sunt utilizate pentru realizarea îmbinărilor prin lipire. Cel mai frecvent sunt utilizate sunt aliajele pe bază de In, Bi, Sn, Pb și Zn.

a) Indiul și aliajele sale. Temperatura de topire a indiului este 156,6°C. Acest metal este foarte moale, prezentând o rezistență la tracțiune și duritate foarte redusă. De exemplu, în aliere cu germaniul este aplicat la dispozitivele semiconductoare, iar în aliere cu staniul (50%In-50%Sn) este utilizat la sigilarea sticlelor.

b) Bismutul și aliajele sale. Bismutul are temperatura de topire 271,4°C, este fragil și își mărește volumul la cristalizare. Este utilizat la elaborarea aliajelor fuzibile cum ar fi, de exemplu, aliajul Bi-Cd (60%Bi-40%Cd) folosit în aplicații de lipire a plăcilor circuitelor electronice.

c) Staniul și aliajele sale. Staniul are temperatura de topire 231,9°C, coeficient de frecare redus, rezistență ridicată la coroziune, este moale și poate fi supus diverselor procedee tehnologice prin deformare plastică la

rece. Este aplicat în acoperirile altor metale pentru protecție la coroziune. Pentru mărirea durității, în aliajele pe bază de staniu se utilizează Cu, Bi, Cd și/sau Sb. Staniul și aliajele sale sunt utilizate la formarea firelor, foliilor, țevilor etc. Datorită coeficientului redus de frecare aliajele de staniu sunt utilizate pentru aliajele rulmenților, care conțin elementele de aliere Cu și Sb pentru îmbunătățirea durității, rezistenței la tracțiune și a rezistenței la oboseală.

d) Plumbul și aliajele sale. Plumbul are temperatura de topire 327,5°C, rezistență ridicată la coroziune, proprietăți electrice neobișnuite, este maleabil, are cost redus și formează aliaje capabile să rezolve foarte multe probleme, însă este foarte toxic. Se utilizează în aplicații de neutralizare a radiațiilor cu raze X și γ și elaborare a rulmenților, gloanțelor pentru puștile de vânătoare, cuzinetelor lagărelor rezistente la solicitări mecanice ridicate etc. În aplicații de îmbinare prin lipire sunt utilizate aliajele Pb-Sn pentru piesele de Cu, Zn sau oțel.

e) Zincul și aliajele sale. Zincul are temperatura de topire 419,5°C, rezistență ridicată la coroziune, este ductil și maleabil și prezintă solubilitate totală în Cu. Este utilizat la elaborarea alamelor și ca element de aliere suplimentar în structura unor tipuri de bronzuri. Este utilizat în acoperirile de protecție la coroziune a fierului și oțelurilor, în echipamentele IT ș.a. Pentru elaborarea aliajelor zincul este aliat cu Al și Cu. Pentru evitarea coroziunii selective prin dizolvarea parțială a eutectoidului la limitele grăunților aliajelor aplicate în medii cu umiditate ridicată se adaugă Mg cu concentrații $\leq 0,05\%$.

G. Metale și aliaje reactive. Materialele metalice reactive la temperaturi ridicate formează oxizi foarte stabili, care constituie filme de protecție, dar pot acestea pot fi afectate de absorbția interstițială de oxigen, azot și hidrogen. Din categoria metalelor reactive fac parte elementele precum Be, Ti, Ta, Hf, Nb și Zr. Dintre aceste metale: Ti, Ta, Nb, Zr și aliajele acestora sunt atacate rapid de acidul fluorhidric.

H. Metale și aliaje prețioase. Din această categorie de materiale metalice fac parte elementele, precum Au, Ag și grupul de metale platinice (Pt, Pd, Ir, Rh, Ru și Os). **Aurul** este foarte de moale, ductil și rezistent la coroziune și oxidare. Pentru mărirea durității aurul este aliat cu alte elemente cum ar fi Ag, Cu, Pt, Pd, Ni și Zn. Aliajele pe bază de Au sunt utilizate în aplicații precum bijuteriile, stomatologie, artă, electronică, monede și bancnote. Asemănător aurului, **argintul** este ductil și rezistent la coroziune. Argintul este aliat cu Au, Pd, Ni, Sn, Pb ș.a. Argintul pur prezintă cea mai ridicată conductivitate electrică și termică. Este utilizat în bijuterii, electronică, monede, medicină, catalizatori, baterii etc. Aurul și argintul pot prelucrate prin deformare plastică la rece. Metalele platinice sunt rare și scumpe. **Platina** este rezistentă la coroziune, oxidare și atac

chimic și prezintă rezistență mecanică ridicată. Prelucrarea platinei se realizează prin deformare plastică la cald. Este aliată cu Co, Ru, Cu, Ga și Ge. Platina este aplicată în bijuterii, catalizatori, aliaje de lipire pentru wolfram etc. **Paladiul** este foarte ductil, dar prezintă o duritate mai ridicată comparativ cu platina. Este aliat cu Au, Pt, Ag, Mn, Cu, Ni etc. Ca element de aliere este utilizat fără a afecta rezistența la coroziune a metalului de bază. Este aplicat în circuitele imprimate, catalizatori, senzori, termocupluri ș.a. **Iridiul** este fragil, dur și prezintă cea mai ridicată rezistență la coroziune dintre toate metalele. Este utilizat ca sursă de raze gamma. Iridiul este folosit ca element de aliere pentru Pt în vederea îmbunătățirii proprietăților mecanice ale acesteia. Aliajul de Pt cu 10%Ir prezintă o rezistență foarte bună la coroziune. Rezistența la aqua regia (amestec de acid nitric și acid clorhidric) crește cu mărirea concentrației de Ir, dar se reduce prelucrabilitatea aliajului. Nu se recomandă utilizarea aliajelor Pt-Ir la temperaturi mai mari de 800°C, deoarece formează un film de oxid negru [37]. **Rodiul** are greutate foarte mare și prelucrabilitate redusă. Este utilizat ca element de aliere pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune și a proprietăților mecanice. Acest element este aplicat la contacte electrice, potențiometre de precizie, electrozi ș.a. În mod analog iridiului, rodiul este folosit ca element de aliere pentru platină. Mărirea concentrației de rodiu duce la micșorarea prelucrabilității aliajului și din această cauză sunt utilizate aliajele pe bază de platină cu concentrații ale Rh până la 40% [38]. **Ruteniul** este dur și are o rezistivitate electrică ridicată. Acest metal în stare pură nu poate fi utilizat din cauza fragilității foarte ridicate. Este utilizat ca element de aliere pentru platină cu scopul îmbunătățirii rezistenței la coroziune și proprietăților mecanice. Aliajele Pt-Ru sunt aplicate în contacte electrice, rezistențe, potențiometre, relee de înaltă tensiune până la temperatura de 500°C. Din grupul metalelor platinice, **osmiul** are cea mai mare greutate specifică și temperatură de topire (3033°C). Este dur, fragil și extrem de rezistent la compresiune. Acest element este aplicat cel mai frecvent în contacte electrice.

Test de autoevaluare

1. Multitudinea de grăunți din structura materialelor metalice descriu tipul de structură
 - a. monocristalină;
 - b. amorfă;
 - c. policristalină;
 - d. semicristalină.

2. Joncțiunea dintre grăunții, care formează structura materialelor metalice, se numește _____.
3. Transformările alotropice ale materialelor metalice se realizează în starea
 - a. lichidă;
 - b. gazoasă;
 - c. solidă;
 - d. intermediară.
4. Scrieți câteva exemple pentru fiecare tip de defecte, care pot să apară în pe suprafața sau în interiorul structurii materialelor metalice:
 - a. punctuale: _____;
 - b. liniare: _____;
 - c. de suprafață: _____;
 - d. de volum: _____.
5. Sticlele metalice au structură:
 - a. monocristalină;
 - b. policristalină;
 - c. amorfă;
 - d. semicristalină.
6. Comportamentul mecanic al materialelor metalice este influențat de temperatura mediului de lucru, deoarece cu creșterea temperaturii mediului scade fragilitatea materialului metalic și se mărește tenacitatea acestuia.
 - a. Adevărat
 - b. Fals
7. Condiția stării de echilibru termodinamic este ca energia liberă să fie
 - a. minimă;
 - b. nulă;
 - c. maximă;
 - d. egală cu entalpia.
8. Entropia unui sistem termodinamic, care se află în stare de echilibru, este
 - a. minimă;
 - b. nulă;
 - c. maximă;
 - d. egală cu energia liberă.
9. Procesul de rupere a rețelei cristaline la atingerea temperaturii de topire prin intensificarea agitației termice produsă de creșterea temperaturii se numește _____.
10. Energia necesară pentru formarea legăturilor interatomice ale rețelei cristaline se numește
 - a. căldură specifică;
 - b. căldură latentă de solidificare;
 - c. căldură latentă de topire;

- d. alta: _____.
11. În cazul germinării omogene creșterea gemenilor continuă dacă:
- $r \leq r_{cr}$;
 - $r = r_{atomică}$
 - $r \geq r_{cr}$;
 - $r = r_{ionică}$.
12. Germinarea omogenă prezintă în formarea germenilor pe baza unor aglomerații de atomi străini, care se află întâmplător în baia metalică sau au fost adăugați intenționat.
- Adevărat
 - Fals
13. Germinarea eterogenă nu se produce, dacă unghiul de contact θ dintre germene și lichid este
- 30° ;
 - 45°
 - 90° ;
 - 180° ;
14. Cristalele cu forme regulate rezultate după procesul de solidificare se numesc _____.
15. Elementele chimice, care alcătuiesc aliajele, se numesc
- constituenți;
 - faze;
 - componenți;
 - compuși chimici.
16. Proprietățile metalice sunt păstrate de aliaje, dacă în structura acestora cristalină persistă tipul de legătură
- covalentă;
 - metalică;
 - ionică;
 - Van der Waals.
17. Aliajele după cristalizare prezintă rețeaua cristalină a componentei de bază.
- Adevărat
 - Fals
18. Grăunții cristalini de natură distinctă se numesc _____.
19. Amestecul alcătuit din două sau mai multe elemente chimice, a cărui solidificare se realizează într-un interval de temperaturi, se numește
- compus chimic;
 - amestec eutectic;
 - amestec eutectoid;
 - soluție solidă.

20. Soluțiile solide alcătuite dintr-o rețeaua cristalină, în care atomii componentei de bază sunt înlocuiți aleatoriu cu atomii componentei dizolvate se numesc
- intermediare;
 - de substituție;
 - de comutare;
 - interstițiale.
21. Cementita formată în sistemul de aliaje Fe-C reprezintă un compus chimic metastabil.
- Adevărat
 - Fals
22. Soluția solidă cu solubilitate totală a C în Fe_α în intervalul de compoziție 0-0,002% la temperatura mediului ambiant se numește
- perlită;
 - ledeburită;
 - ferită;
 - austenită.
23. Aliajele sistemului Fe-C formate în intervalul de compoziție 0,02-2,11% C se numesc fonte albe.
- Adevărat
 - Fals
24. Fontele cenușii se formează în intervalul de compoziție
- 0,02-2,11% C al sistemului de aliaje Fe-Fe₃C;
 - 2,11-6,67% C al sistemului de aliaje Fe-Fe₃C;
 - 0,68-2,08% C al sistemului de aliaje Fe-Gr;
 - 2,08-5,00% C al sistemului de aliaje Fe-Gr.
25. Componenta de bază a aliajelor denumite bronzuri este
- Al;
 - Cu;
 - Ti;
 - Mg.

Referințe bibliografice

- [1] N. Werner, *Analysis and Automation of the crucible-free Floating Zone (FZ) Growth of Silicon Crystals*. Berlin: epubli GmbH, 2014.
- [2] M. S. Levcovici, *Studiul materialelor*, vol. 1. Galați: Editura Fundației Universitare „Dunărea de Jos”, 2002.
- [3] D. R. Askeland, P. P. Fulay, și W. J. Wright, *The science and engineering of materials*, 6th ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2011.
- [4] J. Lin *et al.*, „Anisotropic Ordering in 1T' Molybdenum and Tungsten Ditelluride Layers Alloyed with Sulfur and Selenium”, *ACS Nano*, vol. 12, nr. 1, pp. 894–901, ian. 2018, doi: 10.1021/acsnano.7b08782.
- [5] W. D. Callister, *Fundamentals of materials science and engineering: an interactive etext*. New York: Wiley, 2001.
- [6] M. Trușculescu, *Studiul metalelor*, Ediția a 2-A. București: Editura Didactică și Pedagogică, 1977.
- [7] W. D. Callister și D. G. Rethwisch, *Materials science and engineering: an introduction*, 9th edition. Hoboken, NJ: Wiley, 2014.
- [8] S. L. Kakani și A. Kakani, *Material science*. New Delhi: New Age International, 2004. Disponibil la: <http://site.ebrary.com/id/10318701>
- [9] M. Ohring, *Engineering materials science*. San Diego: Academic Press, 1995.
- [10] V. Suciș și M.-V. Suciș, *Studiul materialelor*. București: Fair Partners, 2007.
- [11] M. Amirthalingam, M. Hermans, și I. Richardson, „Microstructural Development during Welding of Silicon- and Aluminum-Based Transformation-Induced Plasticity Steels—Inclusion and Elemental Partitioning Analysis”, *Metall and Mat Trans A*, vol. 40, nr. 4, pp. 901–909, apr. 2009, doi: 10.1007/s11661-008-9761-5.
- [12] S. M. Marcus și R. L. Blaine, „Thermal conductivity of polymers, glasses and ceramics by modulated DSC”, *Thermochimica Acta*, vol. 243, nr. 2, pp. 231–239, sep. 1994, doi: 10.1016/0040-6031(94)85058-5.
- [13] ***, „Simple determination of the thermal conductivity of polymers by DSC”, *METTLER TOLEDO Thermal Analysis UserCom 22*, <https://www.mt.com/dam/Analytical/MatchApps/uc226.pdf>.
- [14] A. Cîrciumaru, *Caracterizarea și testarea materialelor polimerice: ghid pentru lucrări practice*. Galați: Europlus, 2013.
- [15] A. Cîrciumaru, *Proiectarea, formarea și caracterizarea materialelor compozite cu matrice polimerică: note de curs*. Galați: Europlus, 2013.

- [16] D. K. Misra, „Permittivity measurement”, în *Measurement, Instrumentation, and Sensors Handbook*, CRC Press, 2017, pp. 1–37.
- [17] S. A. Toro, P. M. Aranda, C. M. García-Herrera, și D. J. Celentano, „Analysis of the Elastoplastic Response in the Torsion Test Applied to a Cylindrical Sample”, *Materials*, vol. 12, nr. 19, p. 3200, sep. 2019, doi: 10.3390/ma12193200.
- [18] J. Rösler, H. Harders, și M. Bäker, *Mechanical behaviour of engineering materials: metals, ceramics, polymers, and composites*. Berlin ; New York: Springer, 2007.
- [19] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites: materials, manufacturing, and design*, 3rd ed., FL: CRC Press, 2008.
- [20] W. F. Hosford, *Mechanical behavior of materials*. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2010. Disponibil la: <https://doi.org/10.1017/CBO9780511810923>
- [21] I. Ștefănescu, L. Deleanu, și M. Rîpă, *Lubrifiere și lubrifianți*. Galați: EUROPLUS Galați, 2008.
- [22] I. Păduraru, G. Săracu, M. Bogdan, I. Graur, C. Munteniță, și A. Cîrciumaru, „Effects of organic compounds and nickel nitrate on friction coefficient of thermosetting”, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, vol. 724, p. 012016, ian. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/724/1/012016.
- [23] G. Vander Voort și E. Manilova, „Metallographic Techniques for Superalloys”, *Microscopy and Microanalysis*, vol. 10, nr. S02, pp. 690–691, aug. 2004, doi: 10.1017/S1431927604883442.
- [24] E. Drugescu, *Știința materialelor metalice*. Galați: Editura Fundației Universitare „Dunărea de Jos”, 2000.
- [25] B. Onderka, D. Jendrzeczyk-Handzlik, și K. Fitzner, „Thermodynamic Properties and Phase Equilibria in the Ternary Cu-Pb-Fe System”, *Archives of Metallurgy and Materials*, vol. 58, nr. 2, Art. nr. 2, iun. 2013, doi: 10.2478/amm-2013-0033.
- [26] R. Singh, *Applied welding engineering: processes, codes, and standards*, Second Edition. Amsterdam: Butterworth-Heinemann, 2016.
- [27] N. Bailey, *Weldability of ferritic steels*. Cambridge: Abington, 1994.
- [28] J. R. Brown, Ed., *Foseco ferrous foundryman's handbook*. Oxford, [England] ; Boston: Butterworth Heinemann, 2000.
- [29] F. C. Campbell, *Elements of metallurgy and engineering alloys*. Materials Park, Ohio: ASM International, 2008. Disponibil la: http://www.asminternational.org/search/-/journal_content/56/10192/05224G/PUBLICATION
- [30] Y. Murakami, *Metal fatigue: effects of small defects and nonmetallic inclusions*, 2nd edition. Waltham, MA: Elsevier, 2019.

- [31] A. Roula și G. A. Kosnikov, „Manganese distribution and effect on graphite shape in advanced cast irons”, *Materials Letters*, vol. 62, nr. 23, pp. 3796–3799, aug. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2008.04.056.
- [32] A. C. Reardon, *Metallurgy for the non-metallurgist*, 2nd ed. Materials Park, Ohio: ASM International, 2011.
- [33] C. Choudhary, K. L. Sahoo, și D. Mandal, „Microstructure and mechanical properties of Al-Si alloys processed by strain induced melt activation”, *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, nr. 13, pp. 27107–27111, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.09.017.
- [34] G. L. Zhu, N. J. Gu, și B. J. Zhou, „Effects of Combining Na and Sr additions on Eutectic Modification in Al-Si alloy”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 230, p. 012015, sep. 2017, doi: 10.1088/1757-899X/230/1/012015.
- [35] P. K. Krajewski, A. L. Greer, și W. K. Krajewski, „Main Directions of Recent Works on Al-Zn-Based Alloys for Foundry Engineering”, *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 28, nr. 7, pp. 3986–3993, iul. 2019, doi: 10.1007/s11665-019-04048-5.
- [36] M. S. J. Hashmi, *Reference module in materials science and materials engineering*. S. l.: Elsevier, 2015. Disponibil la: <https://www.sciencedirect.com/referencework/9780128035818/materials-science-and-materials-engineering>
- [37] R. A. Meyers, Ed., *Encyclopedia of physical science and technology*, 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2002.
- [38] R. A. Cottis și L. L. Shreir, *Shreir's corrosion*. Amsterdam; London: Elsevier, 2010. Disponibil la: <http://www.myilibrary.com?id=295541>