

CURSUL NR.4

ALIAJE METALICE

Aliajele metalice sunt compusi formati din doua sau mai multe elemente dintre care cel puțin unul este metal. Deosebirea dintre compusul chimic și aliaj constă în aceea că în timp ce compusul chimic este stabil numai pentru proporțiile componentelor care asigură stoechiometria, aliajul este stabil în orice în orice proporție a componentelor sale permișă de particularitățile atomice ale acestora (*raza atomică, electronegativitate*), în condiții normale de presiune și temperatură.

Metode de obținere a aliajelor metalice

Aliajul metalic poate fi obținut prin unul din următoarele procedee de laborator:

1. solidificarea amestecului componentelor din faza lichidă;

dacă viteza de solidificare este mare, $\geq 10^6$ K/s, se obțin aliaje solide necristaline, vitroase sau amorfe (după cum dimensiunea liniară a aranjamentului spațial cu simetrie al atomilor, este medie - μm , sau este de ordinul distanței interatomice- Å); dacă viteza de solidificare este mică, $< 10^6$ K/s, se obțin aliaje cristaline, fără defecte;

2. coprecipitarea componentelor din soluții sau topitură;
3. depunerea chimică a componentelor;
4. depunerea electrolitică a componentelor;
5. condensarea concomitentă a componentelor din faza de vapori;
6. difuzia atomilor unui component în rețeaua celuilalt în faza solidă;
7. tehnologia ceramică (acest procedeu constă într-o succesiune de operații de amestec mecanic al componentelor și tratamente termice după programe și în atmosferă controlată);
8. prin transmutații nucleare ale atomilor unui component.

În cele ce urmează vom considera cazul particular al aliajului binar, AB, cu formula A_nB_m , unde n și m reprezintă concentrațiile procentuale (sau molare) ale componentelor.

concentratia c si temperatura T . Potentialul termodinamic cu care se analizeaza evolutia sistemului este energia libera Gibbs $G = F(c, T)$.

Pentru o compozitie fixa c , la o anumita temperatura T_0 este mai stabila faza cu energia $G = F(c, T_0)$ cea mai mica. Pentru o temperatura fixa T , la o anumita compozitie c_0 este mai stabila faza care are energia $G = F(c_0, T)$ cea mai joasa. Pentru o compozitie fixa, dependenta de timp $T(t)$ reprezinta curba de analiza termica. Cu ajutorul acestei dependente care se obtine experimental, se pun in evidenta si se caracterizeaza tranzitiile de faza care au loc in sistem cand variaza temperatura.

Formarea starii metalice

In acest paragraf descriem cantitativ formarea starii metalice solide prin solidificarea topiturii componentilor. In functie de viteza de racire, se obtin starea solida cristalina la racirea lenta, respectiv starea solida amorfă la racirea brusca. Procesul de solidificare la racirea metalului topit, are loc la o temperatura caracteristica T_s , pusa in evidenta pe curba de analiza termica (Fig.1). Cu cresterea temperaturii cristalului, are loc fenomenul invers solidificarii, si anume topirea, la temperatura caracteristica T_{top} . In general, datorita diferentei mari dintre caldura specifica in stare solida si cea in stare lichida, si deci intre vitezele de variatie a temperaturii in cele doua faze, $T_{top} \neq T_s$, si anume $T_{top} < T_s$, astfel incat in procesul de variatie a temperaturii in timp, se inregistreaza histerezis.

Procesul de formare a cristalului metalic din faza lichida are doua etape:

1. **germinarea** care consta in aparitia unor grupari de atomi ai metalului, cu o structura diferita de structura locala din faza lichida, numite **germeni omogeni**, sau a unor grupari de atomi ai metalului in jurul unui ion impuritate aflat in topitura, numite **germeni heterogeni**;

2. **cresterea cristalului metalic** care consta in asocierea de noi atomi de metal la suprafata germenilor formati, pana la epuizarea intregii topituri.

Pentru a favoriza cresterea, germenii trebuie sa fie stabili in topitura. Aceasta inseamna ca exista o dimensiune liniara limita de la care germenele poate constitui centru de cristalizare. Aceasta dimensiune critica se determina din conditia ca diferenta dintre energia libera

totala in starea topitirii cu germeni si in cea a topitirii fara germeni, sa fie minima in raport cu dimensiunea germenilor.

Consideram cazul particular in care topitura are volumul de forma sferica, de raza r , suprafata S si tensiune superficiala σ ; in cazul in care se formeaza un singur germene, volumul topitirii este egal cu volumul germenului, iar variatia energiei libere totale la formarea germenului este

$$\begin{aligned}\Delta F_{\text{tot}} &= V(F_{\text{germ}} - F_{\text{top}}) + \sigma S = V\Delta F + \sigma S \\ &= \frac{4\pi r^3}{3}\Delta F + \sigma(4\pi r^2)\end{aligned}\quad (4)$$

In aceasta expresie, ΔF reprezinta variatia energiei libere pe unitatea de volum, $\Delta F < 0$, si este o constanta pentru o topitura data, σ este de asemenea o constanta, astfel incat $\Delta F_{\text{tot}} = f(r)$. Aceasta dependenta este prezentata in Fig.2.

Pentru ca starea finala (de germene)sa fie stabila, trebuie indeplinita conditia $\Delta F_{\text{tot}} < 0$. Din analiza graficului din Fig.2, se observa ca aceasta conditie este indeplinita pentru dimensiuni liniare ale germenului $r \geq r_c$, r_c fiind dimensiunea critica definita ca solutie a ecuatiei

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{tot}}}{\partial r}\right)_{r=r_c} = 0 \quad (5)$$

Tinand cont ca $\Delta F < 0$, se obtine ecuatia

$$2\sigma - r_c \Delta F = 0 \quad (6)$$

cu solutia

$$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta F} \quad (7)$$

Pe de alta parte, $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$, ΔU si ΔS fiind diferenta de energie libera, respectiv de entropie, pe unitatea de volum, dintre cele doua faze. La temperatura de solidificare T_s , cele doua faze coexista, astfel incat $(\Delta F)_{T=T_s} = \Delta U_{T_s} - T_s \Delta S_{T_s} = 0$. In aceasta expresie, $\Delta U_{T_s} = Q$ (caldura latentă de solidificare). Se obtine astfel ca pentru $T = T_s$, $r_c \rightarrow \infty$. Din punct de vedere fizic, acest rezultat exprima faptul ca germenul este instabil, adica se formeaza si se distruge

continuu. Pentru a se realiza cresterea, trebuie ca solutia cu germeni sa fie mentinuta la o temperatura $T_r < T_s$, numita temperatura de subracire, la care sunt indeplinite conditiile $\Delta F \neq 0$ si $\Delta F < 0$.

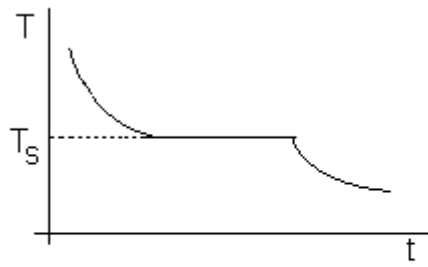


Fig.1

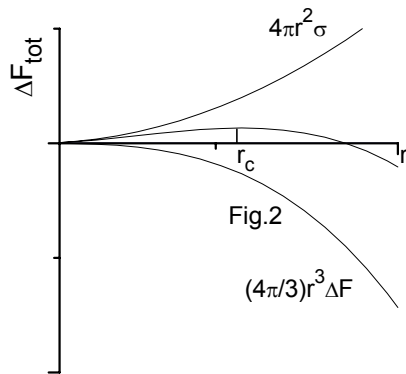


Fig.2