

**NICULAE POPA  
VASILICA CHIVU**

**COMPUSI  
TEHNICI  
ANORGANICI**

**Editura Universității din București**



**NICULAE POPA**

**VASILICA CHIVU**

# **COMPUȘI TEHNICI ANORGANICI**

**Editura Universității din București  
2000**

Referenți științifici: **Prof. dr. Elena CRISTUREAN**  
**Conf. dr. T. ROȘU**

© Editura Universității din București  
Șos. Panduri 90-92, București - 76235; Tel./Fax: 410.23.84  
E-mail: editura@unibuc.ro  
Internet: www.editura.unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITĂȚII

BUCUREȘTI

III 472965

602/60

**Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale**  
**POPA NICULAE**

**Compuși tehnici anorganici / Niculae Popa, Vasilica**  
Chivu - București: Editura Universității București, 2000  
p. 23,5 cm.  
Bibliogr.  
ISBN 973-575-451-7

I. Chivu, Vasilica

661.1/6

Tehnoredactare computerizată: Constanța TITU

**B.C.U. București**



C20003849

---

Tiparul s-a executat sub cda 651/2000  
la Tipografia Editurii Universității din București

---

## PREFAȚĂ

*Prezentul manual este destinat, în principal, studenților secției de Chimie Anorganică ai Facultății de Chimie, dar poate fi folosit și de studenții altor facultăți ale căror preocupări se intersectează cu tendința cărții.*

*În acest sens, manualul de față ca orice lucrare de proporții restrânse a trebuit să ia în considerare o selectare a materialului prezentat, în așa fel, încât să fie util nu numai studenților secției de Chimie Anorganică, ci și acelor care sunt interesați de aspectele teoretice și aplicative ale compușilor tehnici anorganici.*

*Autorii au considerat că este necesar ca beneficiarii acestei lucrări să dispună de o prezentare a principalelor aspecte teoretice, în limitele cărora să fie prezentate aspectele aplicative ale compușilor anorganici. În tratarea materialului, calculele și demonstrațiile matematice nu sunt evitate, dar sunt restrânse la un minim necesar, nedevenind un scop în sine, punându-se accent mai mare pe înțelegerea fenomenelor, având în vedere și scopul principal al demersului acestui manual.*

*Autorii își exprimă speranța că acest manual va aduce o contribuție modestă la conturarea rolului aplicativ al compușilor anorganici în tehnică și vor primi cu recunoștință orice fel de observații și sugestii critice în vederea unei ediții noi, îmbunătățite.*

*Autorii*



## INTRODUCERE

Compușii tehnici anorganici (C.T.A.) sunt, în sens larg, substanțe anorganice (simple sau compuse), cu diferite grade de puritate (până la puritate maximă realizabilă tehnologic în prezent folosite în tehnica construcțiilor ingineresti din electronică, electrotehnică, artă ș.a.m.d.

Din definiția de mai sus, și nu numai din aceasta, se desprinde necesitatea cunoașterii și a anticipării (pe baza unor aspecte teoretice generale) măsurii în care proprietățile unor compuși anorganici (C.T.A.) reclamă folosirea lor în tehnologiile clasice și de perspectivă și nu în ultimul rând importanța acestei discipline.

În acest sens, o clasificare a Compușilor Tehnici Anorganici (C.T.A.), în raport cu o serie de criterii, evidențiază, la o simplă analiză, diversitatea domeniilor de aplicabilitate ale acestora. În cele ce urmează se prezintă spre exemplificare, o astfel de clasificare.

a) În funcție de natura chimică a compușilor avem:

- C.T.A. cu caracter metalic,
- C.T.A. cu caracter semimetalic și
- C.T.A. cu caracter nemetalic.

b) În funcție de compoziția materialelor, avem:

- C.T.A. monocompenți care sunt omogeni (materiale omogene formate dintr-o singură fază) și
- C.T.A. policompenți, care pot fi omogeni (deci materiale care formează o singură fază) și eterogeni (materiale formate din două sau mai multe faze).

c) În funcție de starea sub care se prezintă materialele, avem:

- C.T.A. în stare solidă. Aceștia pot forma materiale unitare (monocomponente sau policomponente) materiale compozite (în care doi sau mai mulți componenți unitari sunt înglobați într-o matrice formată dintr-un alt sau alți componenți) și materiale asociate (în care doi sau mai mulți componenți, prin proprietățile lor asociate pe o suprafață, determină proprietăți unitare ale acestora, ca de exemplu de rezistență) și

- C.T.A. în stare dispersă (ca de exemplu pigmenții anorganici, componenți ai vopselelor).

d) În funcție de structura materialelor, avem:

- C.T.A. cu structură cristalină,

- C.T.A. cu structură vitroasă (de tipul sticlelor, deci cu un grad de organizare a particulelor constituente la mică distanță) caracterizate prin tendința de a trece în structură cristalină, mai stabilă termodinamic (fenomene de vitrifiere) și

- C.T.A. amorf, caracterizați prin dispunerea total dezordonată a particulelor.

e) În funcție de porozitatea materialelor avem:

- C.T.A. compacți (sticla, metalele și aliajele)

- C.T.A. poroși (ceramica, lianți întăriți etc)

f) În funcție de utilizările acestor compuși, avem:

- C.T.A. cu rezistență și duritate ridicată

- C.T.A. refractari

- C.T.A. termoizolatori

- C.T.A. fonoizolatori

- C.T.A. hidroizolatori

- C.T.A. cu conductibilitate electrică ș.a.m.d.

O tratare unilaterală a compușilor tehnici Anorganici, numai în limitele unuia sau unora din criteriile de clasificare nu este operabilă față de toate particularitățile acestor compuși. În acest sens pe parcursul cărții vom întâlni intersectate particularitățile acestor clasificări.



# Capitolul I

## TEORII ASUPRA STĂRII METALICE

Acest capitol își propune prezentarea succintă a teoriilor asupra stării metalice, în contextul evoluției concepției asupra structurii materiei, respectiv a atomului și corelarea acestora cu particularitățile principalelor proprietăți ale metalelor și aliajelor, materiale de mare importanță în tehnologia curentă..

### 1.1. TEORIA PRECUANTICĂ K.L. DRUDE - H. LORENTZ

În jurul anului 1900 fizicianul olandez H. Lorentz (1853-1928) a pus bazele teoriei electronice a materiei. La numai câțiva ani fizicianul german D.L.Drude (1863-1906) dezvoltă teoria electronică a materiei extinzând-o asupra stării metalice. În acest sens K.L. Drude consideră metalele ca o stare a materiei formată din sarcini pozitive (ulterior, după ce au fost date primele modele atomice, considerate resturi atomice) implantate în electroni de conducție, care se comportă ca un „gaz de electroni”. Teoria lui K.L. Drude admite că electronii liberi din metale, care respectă statistica Maxwell-Boltzman, legea acțiunii și reacțiunii și legea proporționalității impulsului, cu forța, mijlocesc conductibilitatea electrică a metalelor. Coeziunea stării metalice rămâne raportată, în limitele acestei teorii, la interacția electrostatică dintre electronii de conducție și sarcinile pozitive.

#### 1.1.1. INTERPRETAREA CONDUCTIBILITĂȚII ELECTRICE

Considerând acțiunea unui câmp electric de intensitate  $E$ , asupra unui "electron liber" care se deplasează după axa  $x$  se poate scrie (1)

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = eE - gm \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

Termenul al doilea în ecuație (1) în care  $g$  este o constantă de proporționalitate, leagă impulsul de forța de frânare a deplasării electronilor liberi.

Ecuația (1) rezolvată prin metoda lui Lagrange a variației constantei, admite soluția (2)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{eE}{mg} (1 - e^{-\gamma_0}) \quad (2)$$

Din soluția ecuației se evidențiază că la momentul inițial ( $t = 0$ ,  $e^0 = 1$ ) viteza  $v$  a electronului este zero ( $v = \frac{dx}{dt} = 0$ ), ca după un timp  $t = \infty$  ( $e^{-\infty} = 0$ ) electronul ajungă la o valoare constantă a vitezei (3) dependentă de intensitatea câmpului  $E$ .

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{eE}{mg} \quad (3)$$

Viteza electronului crește deci până la o anumită valoare, după care rămâne constantă. Mișcarea electronului devine astfel uniformă, datorită forței de frânare, situație în care accelerația devine zero

$$\left( \frac{d^2x}{dt^2} = 0 \right).$$

De altfel, ținând cont de ecuația mișcării electronului (1) și de faptul că anularea forței acceleratoare de forța de frânare, caz în care accelerația  $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$ , se obține aceeași expresie (3) pentru viteza electronului.

### ***Densitatea de curent (J)***

Densitatea de curent (J) este dată de expresia (4)

$$J = n_0 e v \quad (4)$$

unde  $n_0$  este concentrația electronilor de valență, deci numărul de electroni din unitatea de volum ( $\text{cm}^3$  sau  $\text{m}^3$ ).

Introducând în expresia densității de curent (4) expresia vitezei (3), pentru densitatea de curent se obține expresia (5):

$$J = \frac{n_0 e^2}{mg} \cdot E = \sigma E \quad (5)$$

expresie care ne evidențiază dependența densității de curent ( $J$ ) de intensitatea  $E$  a câmpului electric și parametrul  $\frac{n_0 e^2}{mg}$  care s-a notat cu  $\sigma$  și care definește conductivitatea electrică.

În cadrul dezvoltării acestei teorii asupra stării metalice, H. Lorentz introduce conceptul de *drum liber mediu* sau *mijlociu* ( $l$ ) și  *timp de relaxare* ( $t_0$ ) care este timpul în care se parcurge drumul liber mediu. Constanta  $g$  este considerată de Lorentz ca fiind inversul timpului de relaxare

$\left( g = \frac{1}{t_0} \right)$ . În acest fel expresia conductivității  $\sigma$  capătă forma (6):

$$\sigma = \frac{n_0 e^2}{m} t_0 \quad (6)$$

### ***Variația conductibilității cu temperatura***

Teoria lui Drude, dezvoltată de Lorentz, permite explicarea variației conductivității cu temperatura, pe baza expresiei conductivității electrice, stabilită în limitele acestei teorii (6). Astfel, la creșterea temperaturii crește energia cinetică ceea ce determină o creștere a numărului de ciocniri. Ca urmare scade drumul liber mijlociu ( $l$ ) și deci timpul de relaxare ( $t_0$ ). Cum conductivitatea ( $\sigma$ ) este direct proporțională cu timpul de relaxare înseamnă că în acest caz conductivitatea electrică scade, ceea ce este în acord cu datele experimentale. Invers, dacă temperatura scade, energia cinetică scade, numărul de ciocniri scade, iar drumul liber mijlociu ( $l$ ) și timpul de relaxare ( $t_0$ ) cresc. Deci conductivitatea electrică crește așa cum se evidențiază și experimental.

Când temperatura este redusă din ce în ce mai mult, numărul ciocnirilor, conform teoriei lui Drude-Lorentz, trebuie să scadă simțitor. În acest sens, când temperatura tinde către  $^{\circ}K$  numărul ciocnirilor trebuie să tindă către zero, iar rezistivitatea (rezistența specifică, care este inversul conductivității,  $\rho = \frac{1}{\sigma}$ ) trebuie să tindă către zero. Experimental, în urma extrapolării valorilor obținute la variația rezistivității cu temperatura, pentru  $0^{\circ}K$ , se obține o valoare reziduală, o rezistență ( $\rho_0$ ) dependentă de gradul de puritate al metalului (fig. 1).

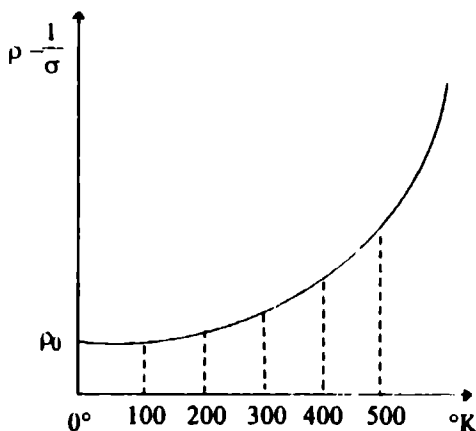


Fig. 1. Variația rezistenței cu temperatura.

Existența acestei rezistivități reziduale ( $\rho_0$ ), cu valori dependente de gradul de puritate al metalului a fost atribuită ciocnirilor pe care electronii le mai pot avea la aceste temperaturi, cu impuritățile.

### 1.1.2. INTERPRETAREA LEGII WIDEMAN-FRANTZ

Legea Wiedeman - Franz prevede proporționalitatea între conductivitate și căldura specifică. Această proporționalitate a fost explicată în limitele teoriei Drude-Lorentz, pe baza mișcării “gazului de electroni”, ambele fenomene fiind dependente de concentrația electronilor de valență ( $n_0$ ).

### 1.1.3. INTERPRETAREA EFECTULUI E. HALL

Fizicianul american E.H. Hall a constatat că la plasarea unui eșantion dintr-un conductor, într-un câmp magnetic de inducție  $B$ , perpendicular pe direcția de propagare a curentului de intensitate  $I$  care-l parcurge, apare un câmp electric suplimentar de direcția câmpului magnetic și electric.

Diferența de potențial  $V_H$  (figura 2), care apare între fețele opuse (paralele cu planul format de  $I$  și  $B$ ) s-a stabilit că este dependentă de concentrația  $n_0$  a electronilor de valență fiind dată de relația (7):

$$V_H = \frac{1}{n_0 e} \frac{IB}{d} \quad (7)$$

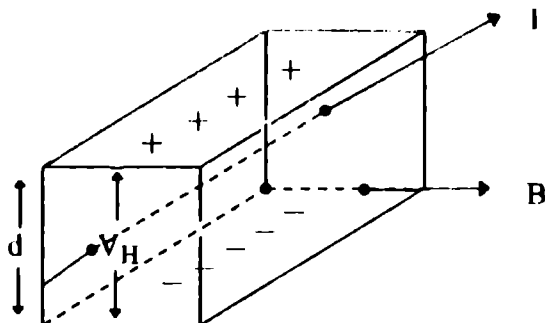


Fig. 2. Efectul Haal.

Efectul Haal a fost explicat admitându-se că fenomenul de conducție este datorat electronilor liberi, care fiind supuși forței Lorentz vor fi deviați spre fața inferioară a eșantionului (fig. 2). Între sarcinile pozitive rămase necompensate pe fața superioară și sarcinile negative de pe fața inferioară apare o diferență de potențial  $V_H$  care s-a constatat că depinde cu o bună concordanță de  $n_0$ .

Pe baza acestui efect se pot măsura câmpurile magnetice prin transformarea semnului magnetic în semnul electric ( $V_H$ ).

## 1.1.4. LIMITELE TEORIEI DRUDE-LORENTZ

### 1.1.4.1. Drumul liber mijlociu ( $l$ ) și timpul de relaxare ( $t_0$ ).

Stabilind, în limitele teoriei Drude-Lorentz, valoarea drumului liber mijlociu al electronului s-a constatat că acesta este nefiresc de mare pentru cazul unei rețele metalice. Se evidențiază astfel faptul că, mișcarea electronilor presupusă asemănătoare unui gaz și pe baza căreia s-a explicat o serie de fenomene, este mult mai complexă și cu particularități care nu puteau fi interpretate de legile mecanicii clasice.

Considerăm, spre exemplificare, cazul sodiului pentru a cărui conductivitate ( $\sigma_{Na}$ ) măsurată la  $300^\circ K$  s-a găsit valoarea de  $2,13 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1}$ . Cum  $23g$  de sodiu prezintă  $6,023 \cdot 10^{23}$  electroni de valență rezultă că la  $0,97g/cm^3$  (deci la  $1 cm^3$  de sodiu) avem  $2,53 \cdot 10^{22} e/cm^3$  (respectiv la  $1m^3$ ,  $2,53 \cdot 10^{28} e/m^3$ ). Cunoscând sarcina electronului ( $e = 1,6 \cdot 10^{-19} C$ ), masa sa ( $9,11 \cdot 10^{-31} kg$ ) și ținând cont de expresia conductivității electrice (6) dată în limitele acestei teorii se calculează timpul de relaxare  $t_0$ :

$$t_0 = \frac{\sigma \cdot m}{n_0 e^2} = \frac{2,13 \cdot 10^7 \Omega^{-1} m^{-1} \times 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}}{2,53 \cdot 10^{28} m^{-3} (1,6 \cdot 10^{-19})^2 C^2} = 3 \cdot 10^{-14} \frac{\text{kgm}^2}{\Omega C^2}$$

$$t_0 = 3 \cdot 10^{14} \cdot \frac{\text{kgm}^2}{A^2 s^2 \cdot \Omega} \text{ și cum } \Omega = \frac{J}{C} = \frac{\frac{\text{kgm}^2}{s^2 A \cdot s}}{A} = \frac{\text{kgm}^2}{A^2 s^3}$$

$$t_0 = 3 \cdot 10^{-14} \text{ s}$$

Cunoscând timpul de relaxare ( $t_0$ ) și determinând viteza electronului  $\bar{v}_e$  din legea echipartiției energiei, pentru acest „gaz de electroni”, se poate stabili drumul liber mijlociu ( $l$ ). Astfel, cunoscând că:

$$\frac{M\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2} RT, \text{ se obține că } \bar{v}_e = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

unde  $M$  este masa unui mol de electroni.

Înlocuind în expresia vitezei valorile mărimilor, obținem:

$$v = \sqrt{\frac{3 \cdot 8,31 \cdot 10^3 \text{ JKmol}^{-1} \text{ °K}^{-1} \cdot 300 \text{ °K}}{9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} \cdot 6,023 \cdot 10^{26} \text{ Kmol}^{-1}}} = \sqrt{1,365 \cdot 10^{10} \frac{\text{J}}{\text{Kg}}}$$

$$v = 1,168 \cdot 10^5 \left( \frac{\text{Kgm}^2}{\text{Kg} \cdot \text{s}^2} \right)^{\frac{1}{2}} = 1,168 \cdot 10^5 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Cum  $v = \frac{l}{t_0}$ , rezultă pentru  $l$  valoarea  $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}$ , respectiv  $3,5 \cdot 10^{-10} \text{ m} = 35 \text{ Å}$ . Această valoare a lui  $l$  este însă foarte mare ceea ce dovedește că teoria gazului de electroni așa cum a fost dezvoltată nu este riguroasă.

#### 1.1.4.2. Căldura atomică

Dacă teoria gazului de electroni ar fi riguroasă, mișcarea electronilor prin metale ar trebui să contribuie, conform teoriei cinetice, la căldura specifică a nemetalelor.

Conform regulei lui P.L.Dulong și A.T. Petit, (dată încă din 1819 și verificată experimental) atât pentru conductori cât și izolatori, căldura

atomică, dată de produsul dintre căldura specifică și masa atomică, are o valoare de circa 6,4 cal/atom.gram.grad, valoare aproximativ egală cu 3R.

Dacă în cazul metalelor electronii s-ar comporta riguros ca un gaz de electroni, între conductori și izolatori ar trebui să apară diferențe apreciabile între valorile căldurilor atomice, care ar trebui să fie mai mari în cazul conductorilor prin aportul electronilor liberi. Pentru un electron acest aport se poate aprecia la valoarea de  $\frac{3}{2}K$  (K, constanta Boltzmann cu valoarea  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{JK}^{-1}$ ), iar pentru N electroni (N, numărul lui Avogadro) la valoarea de  $\frac{3}{2}KN$  deci  $\frac{3}{2}R$  (unde R este constanta universală a gazelor cu valoare de  $8,31 \cdot 10^3 \text{Jkmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Pentru conductori, deci pentru metale ar fi trebuit ca regula lui Dulong-Petit să nu se aplice. În acest caz aportul electronilor liberi la căldura atomică de  $\frac{3}{2}R$  ar trebui să conducă la o valoare mai mare pentru

căldura atomică respectiv aceasta să aibe valoarea de  $\frac{9}{2}R$  dată de suma:

$\frac{6}{2}R + \frac{3}{2}R$ , ceea ce nu s-a stabilit experimental. De aici rezultă că electronii din rețelele metalice nu contribuie la căldura atomică a metalelor.

## 1.2. TEORIILE CUANTICE ASUPRA STĂRII METALICE

Acceptarea extinderii dualității corpuscul-undă de la foton la electron (Louis de Broglie), dualitate de altfel dovedită experimental (C. Davisson și L. Germer) a condus spre concluzia că, în edificiul atomic, caracteristica ondulatorie a electronului devine importantă și deci predominantă.

Cum funcțiile de undă proprii electronilor nu aveau o semnificație fizică bine definită s-au adoptat (prin analogie cu lumina, unde intensitatea radiației luminoase se măsoară prin pătratul amplitudinii) prevederi de probabilitate (W. Heisenberg) impunându-se din ce în ce mai mult conceptul de probabilitate (dată de pătratul funcției de undă  $\Psi$ ) ca o „probabilitate intrinsecă a electronului. În acest fel, în sens fizic,

funcțiile de undă proprii descriu regiunea unde probabilitatea  $\Psi^2$  de a găsi electronul este maximă.

A apărut astfel (1926 - E. Schrödinger) și s-a dezvoltat modelul ondulatoriu al atomului de hidrogen și al moleculei de hidrogen, care s-a dezvoltat în limitele a două metode de aproximare (MLV și MOM).

Ecuția lui Schrödinger, care a fost practic mai mult postulată prin extrapolare (de la ecuația undelor) decât dedusă, și-a dovedit utilitatea și de ce nu valabilitatea pentru descrierea probabilistică a stării electronului în atomul de hidrogen, ioni hidrogenoizi și în molecula de hidrogen.

Ca o evoluție firească, s-a trecut la descrierea stării electronilor în metale, în termenii undelor staționare. În acest sens teoriile asupra stării metalice au fost abordate în limitele a două aproximări: *aproximarea electronilor liberi* și *aproximarea electronilor cvasiliberi* (aproape liberi).

## A. APROXIMAREA ELECTRONILOR LIBERI

### 1.2.1. MODELUL SOMMERFELD AL UNDELOR STAȚIONARE

În limitele acestui model se pleacă de la o serie de presupuneri și anume:

a) Electronii de valență se deplasează independent unul față de altul în potențialul ionilor metalului și a celorlalți electroni.

b) Potențialul din interiorul metalului este constant. Asupra electronilor se presupune că nu acționează forțe, dacă nu se aplică un câmp extern; electronii sunt considerați deci liberi.

c) Fiecărui electron  $i$  se atribuie o funcție de undă care este soluție a ecuației Schrödinger,

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E_{\text{tot}} - E_{\text{pot}})\Psi = 0$$

d) Distribuția energetică a electronilor se face în limitele statisticii Fermi-Dirac. Această presupunere include și principiul lui Pauli. În acest sens, cei  $N$  electroni considerați nu sunt complet independenți unul față de altul, chiar dacă prin presupunerile a și b se consideră neglijate forțele care acționează între electroni și între electroni și ionii metalului.

e) Satisfacerea condiției de neutralitate a rețelei metalice implică presupunerea că sarcina pozitivă este uniform distribuită în volumul  $V$  al cristalului. Electronii metalului se pot deci considera ca aflându-se într-o groapă de potențial finită iar ecuația lui Schrödinger trebuie rezolvată corespunzător cu condițiile limită. Cum pentru caracterizarea multor



proprietăți electronice, nu este nevoie să cunoaștem exact poziția nivelului energetic inferior ci numai distribuția nivelelor energetice față de acesta se poate considera energie potențială nulă, adică să considerăm un sistem de electroni a căror energie este în întregime cinetică, sistem descris de ecuația Schrödinger (8):

$$\Delta\Psi + \frac{2m}{\hbar^2} E_c \Psi = 0 \quad (8)$$

unde  $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  este operatorul lui Laplace.

### 1.2.1.1. Modelul ipotetic unidimensional

În acest model se ia în considerare deplasarea electronilor „liberi” de-a lungul axei  $x$ , pe o lungime  $L$ , într-un cristal ipotetic în care, în limitele premiselor prezentate, energia potențială este zero.

Pentru acest caz ipotetic ecuația lui Schrödinger care leagă coordonatele spațiale ale electronului de energie cinetică ( $E_c$ ) prin funcție de undă  $\Psi_{(x)}$  devine (8') respectiv (9):

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_c \Psi_{(x)} = 0 \quad (8')$$

sau cum  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$

$$\frac{d^2\Psi_{(x)}}{dx^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E_c \Psi_{(x)} = 0 \quad (9)$$

Ecuația (8) admite soluția (10):

$$\Psi_{(x)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin \frac{\pi}{L} n_1 x \quad (10)$$

Când  $x < 0$  și  $x > L$  soluția nu are sens, condiția undelor staționare de a se reflecta pe marginile domeniului nefiind satisfăcută. Soluția satisface condițiile undelor staționare, deci condițiile limită de a se anula pentru  $x = 0$  și  $x = L$ , sau valori intermediare, pentru  $n_1 = 1, 2, 3, \dots, n$ .

În sens fizic, funcțiile de undă proprii corespunzătoare diferitelor valori ale lui  $n_1$  ( $1, 2, 3, \dots, n$ ), descriu regiunea de-a lungul lui  $L$  unde probabilitatea  $\Psi^2_{(x)}$  de a găsi electronul este maximă.

Urmărind variația funcției  $\Psi_{(x)}$  (10) și a pătratului acesteia  $\Psi^2_{(x)}$ , de-a lungul eșantionului (O-L), s-a stabilit că, în funcție de valorile lui  $n_1$ , aceasta se anulează sau prezintă maxime pe acest interval în mod diferențiat.

Domeniile unde se anulează funcția  $\Psi_{(n)}$  (10), pentru diferitele valori ale lui  $n_1$ , (dar numai aparținând șirului numerelor naturale 1,2,3...n) în intervalul O-L devin domenii de discontinuitate, ce alternează cu domenii de probabilitate  $\Psi^2_{(n)}$  maximă pentru existența electronului (figura 3).

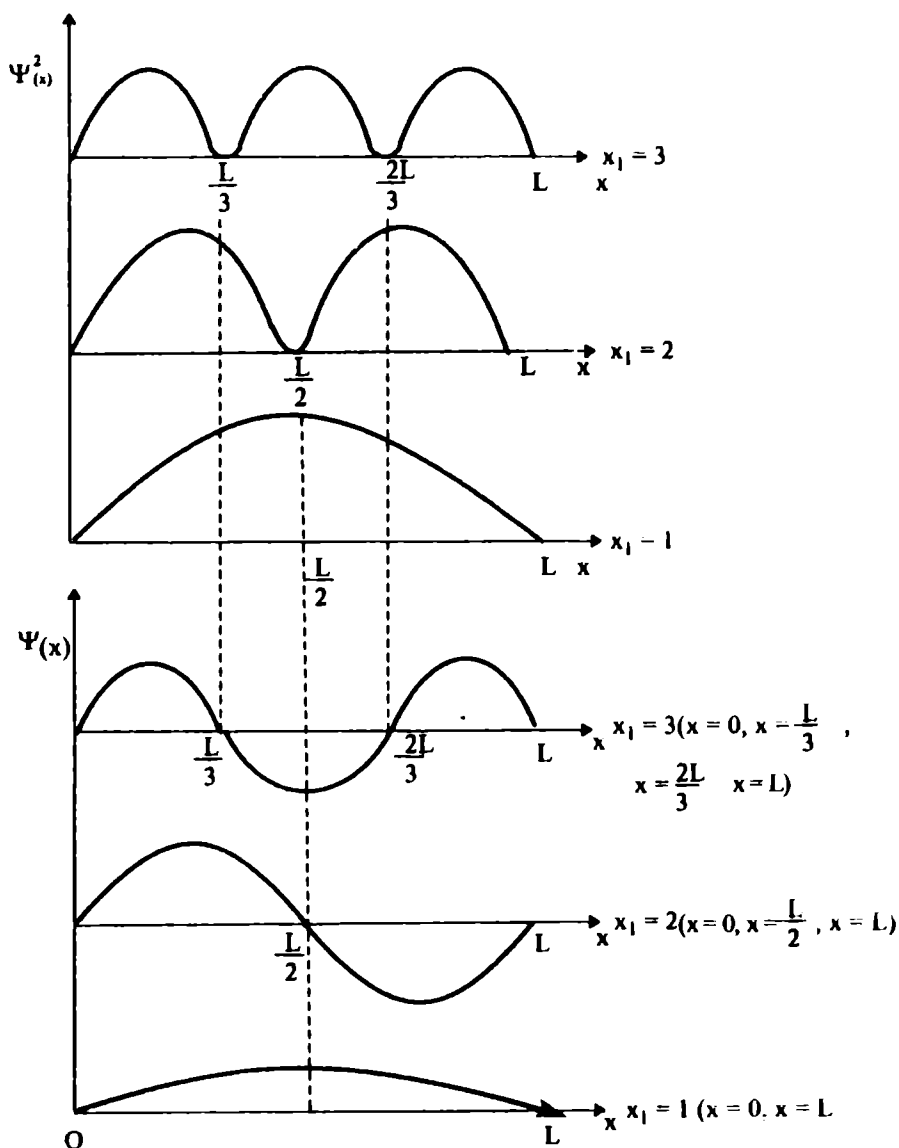


Figura 3

## EXPRESIA VALORILOR PROPRII ALE ENERGIEI. CONSIDERAȚII GENERALE ASUPRA VALORILOR ENERGIILOR PROPRII

Expresia energiilor proprii se poate stabili prin introducerea în ecuația din Schrödinger (8) a soluției sale (10) derivate. Astfel:

$$\frac{d\psi_{(x)}}{dx} = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \frac{\pi}{L} n_1 \cos \frac{\pi}{L} n_1 x, \text{ iar}$$

$$\frac{d^2\psi_{(x)}}{dx^2} = -\left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \frac{\pi^2}{L^2} n_1^2 \sin \frac{\pi}{L} n_1 x \quad \text{care introdusă în}$$

ecuația Schrödinger ne conduce la ecuația (11):

$$-\frac{\pi^2}{L^2} n_1^2 + \frac{2m}{\hbar^2} E_{n_1} = 0 \quad (11)$$

din care se obține pentru energie, expresia (12):

$$E_{n_1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n_1^2 \quad (12)$$

care ne indică o cuantificare a acestor valori în funcție de  $n_1$ .

Măsura în care, pentru diferitele valori ale lui  $n_1$  (cu valorile 1,2,3... $n$ ), apar discontinuități energetice ale stării electronilor, se poate contura pe baza valorilor calculate cu această relație (12), pentru cazul limită al distanțelor  $L$  de dimensiuni interatomice (deci microscopice) și al unor dimensiuni macroscopice.

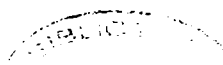
Astfel pentru  $L = 10^{-9}m$  și  $n_1 = 1$  avem:

$$E_{n_1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} n_1^2 = \frac{h^2 n_1^2}{8m L^2} = \frac{(6,62 \cdot 10^{-34})^2 J^2 s^2 \cdot 1^2}{8 \cdot 9,1 \cdot 10^{-31} kg \cdot (10^{-9})^2 m^2}$$

$$E_{n_1} = 0,6 \cdot 10^{-19} \frac{J^2 s^2}{kg \cdot m^2} = 0,6 \cdot 10^{-19} J = 0,376 eV$$

Asemănător pentru  $n_1 = 2$  se obține valoarea de 1,49 eV, pentru  $n_1 = 3$  valoarea de 3,33 eV ș.a.m.d.

Diferențele apreciabile de energie între diferitele stări energetice, corespunzătoare lui  $n_1 = 1,2,3,4...n$ ; scot în evidență faptul că în limitele unor dimensiuni care se apropie de dimensiunile interatomice, apar discontinuități ale stărilor energetice, electronii putând adopta numai una din aceste stări cuantificate corespunzător stării lor (figura 3).



Conform statisticii Fermi-Dirac și principiului lui Pauli, fiecare stare este ocupată cu doi electroni în ordinea creșterii energiei. Dacă într-un astfel de metal ipotetic unidimensional, avem  $N$  electroni cu energii corespunzătoare lui  $n_1 = 1, 2, 3, \dots, n$ ,  $N/2$  din aceste stări vor fi populate la  $0^\circ\text{K}$  cu cei  $N$  electroni, celelalte stări rămânând neocupate. Energia apreciabilă, de ordinul electronilor-Volți ne arată că electronii în aceste stări energetice nu se află în repaus. În intervalul de la O-L, electronii se mișcă liberi, însă la marginile domeniului acționează forțe conservative puternice, astfel că electronii se reflectă pe pereții gropii de potențial. Pe tot acest interval electronii nu pot însă adopta decât stări energetice corespunzătoare cuantificării acesteia pentru  $n_1 = 1, 2, \dots, n$ .

Energia maximă, la  $0^\circ\text{K}$ , care corespund ultimei stării energetice ocupate cu electroni, a fost numită energie Fermi ( $E_F$ ).

Întregul sistem de stări energetice poate fi reprezentat printr-o dispunere ordonată a unor segmente de dreaptă dispuse corespunzător creșterii energiei nivelului pe care-l simbolizează (figura 4).

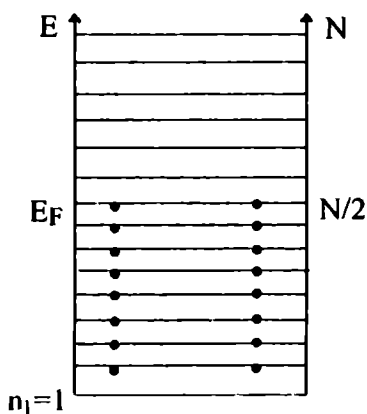


Figura 4

Un calcul asemănător al energiei ( $E_{n_1}$ ), pentru care intervalul de propagare de la O-L are dimensiuni macroscopice (1 mm), ne conduce pentru  $n_1 = 1$  la valoarea de  $3,76 \cdot 10^{-13}$  eV; pentru  $n_1 = 2$  la valoarea de  $15 \cdot 10^{-13}$  eV, pentru  $n_1 = 3$  la valoarea  $33,8 \cdot 10^{-13}$  ș.a.m.d. La acest ordin de mărime al energiei nu mai poate fi vorba de diferențe energetice, respectiv discontinuitățile energetice sunt practic nule, starea electronilor putând fi considerată de repaus (valori extrem de mici ale energiei).

### 1.2.1.2. Modelul tridimensional

În acest caz se ia în considerare un eșantion metalic sub formă de cub cu latura  $L$ , cu originea axelor în unul din vârfurile cubului, așezat cu muchiile paralele cu axele de coordonate.

Ecuția Schrödinger se aplică în acest caz prin separarea variabilelor, respectiv  $\Psi_{(x,y,z)}$  va fi exprimată ca produs al funcțiilor  $X_{(x)}$ ,  $Y_{(y)}$ ,  $Z_{(z)}$ .

Fiecare funcție a produsului satisface ecuația mono-electronică pentru cazul unidimensional.

Ecuația lui Schrödinger care ia forma (13)

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_x + \frac{1}{y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_y + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_z = 0$$

admite soluțiile (14):

$$\Psi_{(x,y,z)} = \left(\frac{2}{L}\right)^{3/2} \sin \frac{\pi}{L} n_1 x \cdot \sin \frac{\pi}{L} n_2 y \cdot \sin \frac{\pi}{L} n_3 z \quad (14)$$

Funcțiile de undă proprii, corespunzătoare diferitelor valori ale tripletului de valori ale lui  $n_1 = 1, 2, 3, \dots, n$ ,  $n_2 = 1, 2, 3, \dots, n$  și  $n_3 = 1, 2, 3, \dots, n$ , descriu regiunile din volumul  $V = L^3$  unde probabilitatea  $\Psi_{(x,y,z)}^2 dV$  de a găsi electronul este maximă, deci suprafețele de izodensitate.

Valorile proprii ale energiei, deci nivelurile de energie permise, se exprimă în acest caz ca sumă a trei termeni (15):

$$E(X, Y, Z) = E_x + E_y + E_z = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (15)$$

sau (16):

$$E(X, Y, Z) = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (16)$$

Valorile energiilor proprii sunt, ca și în cazul modelului unidimensional, cuantificate, dar în acest caz de un triplet de numere cuantice ( $n_1$ ,  $n_2$  și  $n_3$ ).

Întregul sistem de stări energetice se reprezintă printr-o dispunere ordonată a acestora în limitele rețelei cubice cu constanta de rețea  $L$ .

#### DENSITATEA STĂRILOR DE ENERGIE $N(E)$ . NUMĂRUL STĂRILOR DE ENERGIE $g(E)$

Pentru descrierea acestor stări energetice cu valori apropiate s-a introdus o mărime nouă, densitatea stărilor de energie  $N(E)$ , care definește numărul stărilor de energie  $g(E)$  cuprins între  $E$  și  $E + \Delta E$ .

Densitatea stărilor de energie  $N(E)$  se obține plecând de la expresia numărului stărilor de energie la  $^{\circ}K$  (17):

$$g(E) = \frac{L^3}{6\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E^{3/2} \quad (17)$$

stabilind variația acestora față de energie, respectiv:

$$N(E) = \frac{dg(E)}{dE} = \frac{3}{2} \frac{L^3}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} - \frac{V}{4\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (18)$$

Relația (18) ne arată dependența  $N(E)$  de volumul  $V$  al cristalului. Variația densității stărilor de energie  $N(E)$  cu energia prezintă o dependență parabolică (figura 5).

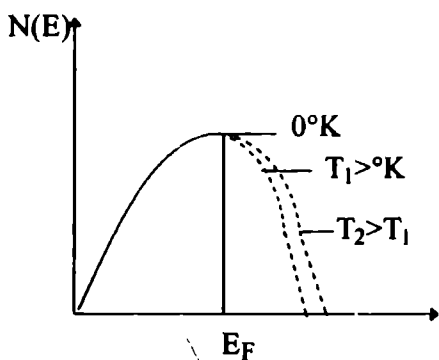


Figura 5

La  $0^\circ\text{K}$  stările energetice sunt ocupate cu câte doi electroni cu spin opus, până la o anumită energie maximă numită energie Fermi ( $E_F$ ).

#### Nivelul energetic Fermi

Plecând de la acest mod de ocupare al stărilor de energie, se poate conchide că cei  $N$  electroni (ai unui sistem) care, la  $0^\circ\text{K}$ , se cuplează în interiorul zonei Fermi, corespunde dublului numărului

stărilor  $g(E)$  corespunzătoare. Deci:

$$N = 2g(E) = 2 \frac{L^3}{6\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2} = \frac{V}{3\pi^2} \left( \frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_F^{3/2}$$

de unde rezultă că:

$$E_F^{3/2} = 3\pi^2 \frac{N}{V} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \text{ respectiv expresia energiei Fermi (19):}$$

$$E_F = (3\pi^2 n_0)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}$$

care ne arată dependența acestui nivel energetic Fermi, de numărul de electroni din unitatea de volum ( $n_0$ )

Distribuția electronilor în nivelurile de energie, la temperaturi superioare celei de  $0^\circ\text{K}$  se stabilește prin aplicarea funcției de distribuție Fermi-Dirac,  $f_0(E)$ , stabilită prin metodele mecanicii cuantice statistice (20):

$$f_0(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/KT} + 1} \quad (20)$$

În relația (20)  $K$  este constanta Boltzman,  $E$  energia electronului iar  $E_F$  energia Fermi.

Variația  $f_0(E)$  față de diferența dintre  $E$  și  $E_F$ , prezentată în figura 6, a condus la stabilirea probabilității de ocupare cu electroni a stărilor energetice determinate cuantic. Astfel pentru valori ale energiei ( $E$ ) mult mai mici decât ale energiei Fermi ( $E_F$ ), funcția  $f_0(E)$  tinde către 1, deci probabilitatea ca stările cuantice sub  $E_F$  să fie ocupate cu electroni devine certitudine.

Pentru cazul în care valorile energie  $E$  sunt mult mai mari decât energia Fermi ( $E_F$ ), funcția  $f_0(E)$  tinde către zero, deci probabilitatea de ocupare cu electroni scade tinzând spre zero. Trecerea dintr-o stare cuantică permisă în alta este cu atât mai ușoară cu cât temperatura este mai mică, la  $0^\circ\text{K}$  schimbarea fiind infinit de rapidă.

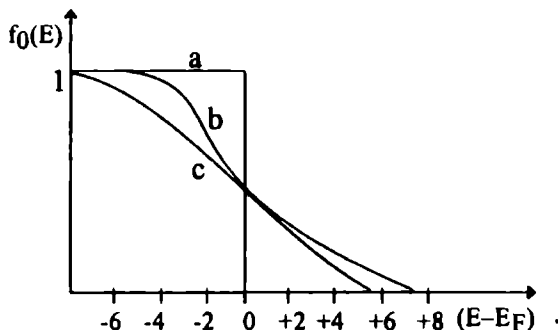


Figura 6. a( $kT = 0$ ), b( $kT = 1$ )  
c( $kT = 2,5$ )

Din cele prezentate rezultă că abordarea stării metalice, în termenii undelor staționare, a scos în evidență starea cuantificată a energiei electronilor. Această stare cuantificată (și de aici proprietățile legate de ea) are o extindere limitată, operând la nivel microscopic. Modelul undelor staționare care s-a dovedit a fi impropriu dezvoltării unei teorii asupra legăturii metalice și conductibilității electrice, a introdus o serie de mărimi și concepte care au fost asimilate în dezvoltarea lor, de celelalte teorii.

## 1.2.2. MODELUL UNDELOR PROGRESIVE

Abordarea mișcării libere a electronilor în termenii undelor progresive ce se propagă pe o anumită direcție, descrisă de vectorul de unde  $K$ , cu viteza  $v_k$ , ia în considerare introducerea unei noi condiții de periodicitate.

### 1.2.1.1. Modelul ipotetic unidimensional

Ca și în cazul modelului undelor staționare se consideră un eșantion metalic ipotetic unidimensional, de-a lungul căruia starea electronului este periodică pe lungimea  $L$ .

Ecuția lui Schrödinger admite soluția (21):

$$\psi_{(x)} = Ae^{i\bar{k}_1 x} = A(\cos \bar{k}_1 x + i \sin \bar{k}_1 x) \quad (21)$$

unde  $A$  este o constantă care se stabilește din condiția de normare.

Funcția de undă proprie trebuie să fie periodică cu  $L$ , deci  $\Psi_{(x)}$  trebuie să fie egală cu  $\Psi(x+L)$  respectiv:

$$Ae^{i\bar{k}_1 x} = Ae^{i\bar{k}_1(x+L)} \text{ sau } e^{i\bar{k}_1 x} = e^{i\bar{k}_1 x} \cdot e^{i\bar{k}_1 L}$$

condiție care se realizează când:

$$e^{i\bar{k}_1 L} = 1, \text{ respectiv } \cos \bar{k}_1 L + i \sin \bar{k}_1 L = 1$$

Această condiție este satisfăcută pentru:

$$\bar{k}_1 = \frac{2\pi}{L} n_1 \quad (22)$$

în care  $n_1$  are valorile  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$  ș.a.m.d.

Vectorul de undă este deci o mărime cuantificată de către un set de două valori ale numărului cuantic  $n_1$ , care descriu deplasarea electronului într-un sens (descriș de  $+\bar{k}_1$ ) sau în sens invers (descriș de  $-\bar{k}_1$ ), într-o stare cuantică.

### EXPRESIA VALORILOR PROPRII ALE ENERGIEI $E_k$ ȘI A VITEZEI $v_k$

Ca și în cazul modelului undelor staționare prin derivarea funcției de undă (21), soluție a ecuației lui Schrödinger, și introducerea în aceasta din urmă, se obține expresia energiei  $E_k$ .

Astfel:

$$\frac{d\psi_{(x)}}{dx} = Ai\bar{k}_1 e^{i\bar{k}_1 x} \text{ iar } \frac{d^2\psi_{(x)}}{dx^2} = -A|\bar{k}_1|^2 e^{i\bar{k}_1 x}$$

Introducând expresia derivatei a doua în ecuația lui Schrödinger:

$$-A|\bar{k}_1|^2 e^{i\bar{k}_1 x} + \frac{2m}{\hbar^2} E_k \psi = 0$$

se obține expresia energiei  $E_k$  (23):

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} |\bar{k}_1|^2 \quad (23)$$

iar ținând cont de valoarea vectorului de undă (22), expresia (24):

$$E_k = \frac{2\hbar^2}{m} \frac{\pi^2}{L^2} n_1^2 \quad (24)$$



care scoate în evidență, pe de o parte, cuantificarea stărilor energetice în funcție de valorile lui  $n_1$  ( $0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ) iar pe de altă parte, valoarea de patru ori mai mare față de cea calculată pentru cazul modelului undelor staționare. De altfel, în comparație cu stările energetice din modelul undelor staționare, stările energetice în acest model sunt dublu degenerate, corespunzător celor două sensuri de mișcare a electronilor descrise de vectorii de unde  $-\bar{k}_1$  și  $+\bar{k}_1$ . Dependența  $E_k$  de vectorul de unde  $k_1$  este parabolică (figura 7). Fiecare nivel este ocupat de doi electroni care se deplasează în sensuri opuse, corespunzător celor doi vectori de undă  $-k_1$  și  $+k_1$ , cu viteza  $\bar{v}_k$ .

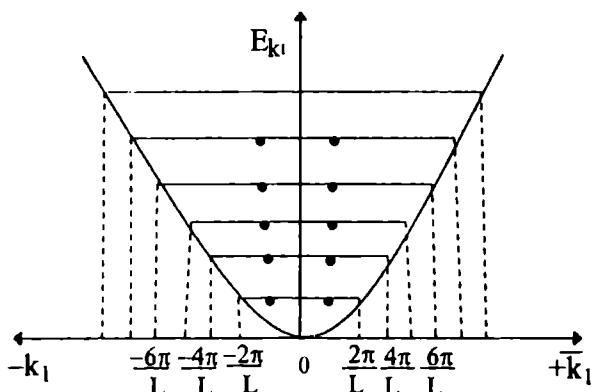


Figura 7

Expresia vitezei  $\bar{v}_k$  se stabilește în raport cu  $E_k$ . Astfel:

$$E_k = \frac{m\bar{v}_k^2}{2} \text{ de unde } \bar{v}_k = \sqrt{\frac{2E_k}{m}}$$

Ținând const de expresia vitezei  $E_k$  (23) obținem (25):

$$\bar{v}_k = \frac{\hbar}{m} \bar{k}_1$$

Vectorul de undă  $\bar{k}_1$ , care descrie mișcarea electronului în cele două sensuri, este numit și număr de undă și se exprimă în  $\text{cm}^{-1}$ . Această dependență se stabilește plecând de la relația lui de Broglie (26) conform căreia:

$$\lambda_k = \frac{h}{mv_k} \quad (26)$$

Introducând în această relație (26) expresia vitezei  $v_k$  (25), în care înlocuim  $\hbar$  cu  $\frac{h}{2\pi}$  obținem pentru vectorul de undă  $k$ , expresia (27):

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_k} \quad [\text{cm}^{-1}] \quad (27)$$

### 1.2.2.2. Modelul tridimensional

În acest caz se consideră un eșantion sub forma unui cub, în care mișcarea electronului este considerată periodică cu  $L$  de-a lungul fiecărei direcții a axelor.

În acest caz funcția de undă progresivă se construiește ca un produs obținând (28, 29):

$$\psi_K(x, y, z) = A e^{i(\bar{k}_1 x + \bar{k}_2 y + \bar{k}_3 z)} \quad (28)$$

respectiv:

$$\psi_K(r) = A e^{i\bar{K}r} \quad (29)$$

unde  $A$  este o constantă care se determină din condiția de normare,  $r$  este vectorul de poziție cu componentele  $x$ ,  $y$  și  $z$  iar  $\bar{K}$  este vectorul sau numărul de undă cu componentele  $\bar{k}_1$ ,  $\bar{k}_2$  și  $\bar{k}_3$ .

Pătratul acestor funcții exprimă probabilitatea ca electronul corespunzător undei asociate respective să se afle într-un punct al spațiului determinat de vectorul de poziție  $\bar{K}$ .

Valorile proprii ale energiei, deci a nivelurilor de energie ( $E_K$ ) corespunzătoare funcțiilor de undă proprii se determină asemănător modelului undelor staționare. Se obține astfel (30):

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m} \left( |\bar{k}_1|^2 + |\bar{k}_2|^2 + |\bar{k}_3|^2 \right) = \frac{\hbar^2}{2m} |K|^2 \quad (30)$$

Ținând cont de valoarea vectorului de undă (22) se obține pentru  $E_K$  expresia (31):

$$E_K = \frac{2\hbar^2}{m} \frac{\pi^2}{L^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2) \quad (31)$$

care ne indică că valorile cuantificate de tripletul de numere  $n_1$ ,  $n_2$  și  $n_3$ , ale energiilor proprii sunt de patru ori mai mari decât valoarea dată în limitele modelului undelor staționare.

Plecând de la valoarea vectorului de undă  $K = \frac{2\pi}{L}$  s-a stabilit că extremitățile vectorilor de undă permiși, corespunzători diferitelor niveluri

energetice, se plasează echidistant la un interval de  $\frac{2\pi}{L}$  (corespunzător

diferenței  $\frac{2\pi}{L}(n+1) - \frac{2\pi}{L}n$ ), care delimitează suprafețele izoenergetice.

Rezultă astfel, din considerentele acestei metode, că stările energetice pot fi reprezentate printr-un sistem de puncte repartizate uniform și echidistant într-un spațiu de acțiune a vectorului  $\vec{K}$  numit *spațiu  $\vec{K}$*  sau *reciproc*, definit de  $\vec{k}_1, \vec{k}_2$  și  $\vec{k}_3$ .

Aceste puncte care descriu o stare energetică delimitează un volum al spațiului  $K$  de  $\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 = \frac{8\pi^3}{V}$  care prezintă  $\frac{V}{8\pi^3}$  stări energetice pe unitatea de volum ( $1 \text{ cm}^3$ ).

Forma domeniului ocupat cu electroni la  $0^\circ\text{K}$ , în spațiul  $K$ , este o sferă cu centrul în originea axelor, de rază Fermi ( $K_0$ ).

*Raza Fermi ( $K_0$ ) și Energie Fermi  $E_E$*  se stabilesc plecând de la faptul că numărul  $N$  al electronilor care populează sfera spațiului  $K$ , la  $0^\circ\text{K}$ , este dat de dublul stărilor energetice  $g(E)$ . Deci:

$$N = 2g(E) = 2 \cdot \frac{V}{8\pi^3} \cdot \frac{4}{3}\pi K_0^3 = \frac{V}{3\pi^2} K_0^3 \quad (32)$$

de unde rezultă că  $K_0^3 = 3\pi^2 \frac{N}{V}$  iar pentru raza Fermi ( $K_0$ ), expresia (33)

$$K_0 = (3\pi^2 n_0)^{1/3} \quad (33)$$

în care  $n_0$  reprezintă concentrația electronilor.

Înlocuind în expresia (32) valoarea lui  $K_0$ , în funcție de energia acestui ultim nivel energetic, se obține expresia *Energiei Fermi ( $E_F$ )*.

Expresia valorii energiei proprii (30) pentru nivelul Fermi devine (34):

$$E_{K_0} = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K}_0|^2 \quad (34)$$

expresie din care se obține pentru  $K_0$  (35):

$$K_0 = \left(\frac{2m}{\hbar}\right)^{1/2} E_{K_0}^{1/2} \quad (35)$$

care introdusă în relația (32) ne conduce la relația (36):

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_{K_0}^{3/2} \quad (36)$$

respectiv (37).

$$E_{k_0}^{3/2} = \left( 3\pi^2 \frac{N}{V} \right) \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{3/2} \quad (37)$$

de unde rezultă expresia Energiei Fermi (38):

$$E_{k_0} = \left( 3\pi^2 n_0 \right)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m}; \quad E_{k_0} = E_F \quad (38)$$

în care  $n_0 = \frac{N}{V}$  reprezintă concentrația electronilor.

Se obține astfel aceeași expresie pentru energia Fermi ( $E_F$ ) ca și în cazul modelului undelor staționare.

### DENSITATEA STĂRILOR DE ENERGIE, $N(E)$

În cazul undelor progresive variația densității stărilor de energie  $N(E)$  în funcție de  $E$  prezintă, ca și în cazul modelului undelor staționare aceeași dependență parabolică. În limitele modelului undelor progresive, discontinuitatea stărilor energetice este însă reprezentată prin segmente orizontale ierarhizate relativ în ordinea creșterii energiei. Conform principiului lui Pauli într-un nivel energetic se pot afla maximum doi electroni: la  $0^\circ\text{K}$  aceste niveluri electronice se ocupă succesiv, în ordinea creșterii energiei, cu câte doi electroni în fiecare stare, până la energia maximă ( $E_F$ ). Extinderea nivelelor permise, deci densitatea stărilor de energie  $N(E)$  pentru fiecare stare energetică este determinată de lungimea segmentului cuprins între parabolă și ordonată (figura 8).

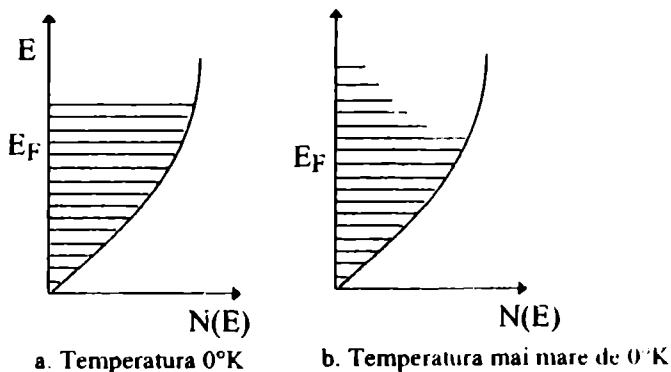


Figura 8

Dacă segmentul considerat este mărginit de curbă și de ordonată stările sunt complet ocupate cu electroni (figura 8 a). Dacă aceste segmente, care pornesc din ordonată nu ajung la parabolă stările energetice nu sunt complet ocupate cu electroni (figura 8 b). În cazul din urmă care corespunde temperaturilor ce depășesc  $0^{\circ}\text{K}$ , vor fi afectați numai electronii din vecinătatea nivelului Fermi, care vor căpăta energii cu atât mai mari, cu cât temperatura  $T$  va fi mai mare. Numărul mic de electroni din preajma nivelului Fermi, cu energie crescută, va duce la o contribuție slabă la căldura specifică a metalului, practic neglijabilă la temperatura obișnuită. Aceste considerente ar explica încadrarea și a metalelor, deci a conductorilor, în limitele regulii Dulong-Petit.

### 1.2.2.3. Limitele aproximării electronilor liberi. Gazul de electroni ca plasmă cuantică. Plasmoni.

În ciuda neglijării forțelor electrostatice dintre electroni și ioni pozitivi, precum și dintre electronii înșiși modelul undelor staționare și progresive a stabilit cuantificarea stărilor energetice și a explicat o serie de proprietăți pe baza electronilor „liberi”.

O interpretare teoretică privitoare la interacțiunea electronilor în rețeaua metalică, care redă trăsăturile esențiale ale fenomenelor și în același timp oferă o justificare a rezultatelor obținute în limitele aproximării electronilor liberi, poate fi date considerând „gazul electronic”, în interacțiune, ca o *plasmă cuantică* (Bohm și Pines, 1952).

După cum se știe plasma, în sens clasic, reprezintă un sistem format din sarcini negative și pozitive (ioni) în concentrații egale, în care cel puțin unul din cele două tipuri de sarcini este mobil. Un astfel de sistem se caracterizează prin temperaturi înalte și concentrații mici ale particulelor constituente.

Procedeele tipice pentru studiul comportării electronilor în plasma clasică constă în înlocuirea ionilor pozitivi printr-un fond de sarcină pozitivă. O situație similară s-a întâlnit și în modelele care au abordat starea metalică în limitele aproximării electronilor liberi, unde sarcina negativă a electronilor este egală cu sarcina pozitivă a ionilor, iar influența ionilor dispuși periodic în rețeaua cristalină s-a înlocuit într-o primă aproximație cu un fond pozitiv de sarcină uniform distribuită (modelul Jellium). „Gazul de electroni” din metal se deosebește de modelul plasmă clasice prin faptul că, în acest caz, concentrația electronilor este mai mare iar temperaturile cu mult mai joase (deci o distribuție degenerată). Ca urmare, statistică clasică (aplicată în modelul

Drude-Lorentz) a trebuit să fie înlocuită, în limitele acestor prime modele cuantice, cu statistica cuantică. De aceea „gazul electronic” degenerat din metale se poate considera ca o plasmă cuantică.

Interacțiunea coulombiană dintre electronii plasmei cuantice se manifestă pe de o parte sub forma ecranării câmpului de sarcină (efect datorat razei mici de acțiune a interacției coulombiene, care scoate în evidență caracterul individual al comportării electronilor) iar pe de altă parte prin existența unor oscilații ale plasmei (efect atribuit acțiunii interacției coulombiene, cu o anumită intensitate, pe o rază mai mare de acțiune și care pune în evidență caracterul colectiv al comportării electronilor).

În modelele electronilor liberi se presupune că energia potențială și concentrația electronilor este constantă (de aceea spre simplificare energia potențială a fost considerată nulă).

Dacă într-un anumit punct al plasmei există o neomogenitate în distribuția sarcinii, de exemplu un surplus de sarcină pozitivă, atunci electronii, datorită forțelor de atracție se vor deplasa în această zonă. Ca urmare a acestei deplasări se va produce o ecranare a influenței sarcinii pozitive stabilizând neutralitatea plasmei în regiunea respectivă.

### ***Oscilațiile plasmei cuantice. Plasmoni.***

Oscilațiile plasmei cuantice pot fi descrise ca o mișcare colectivă a electronilor produsă de acțiunea extinsă pe o rază lungă, a interacțiilor coulombiene. Astfel, dacă într-o anumită regiune a plasmei cuantice apare o sarcină pozitivă suplimentară electronii tind să ecraneze sarcina mișcându-se în direcția acesteia și datorită inerției se vor deplasa mai departe decât este necesar să compenseze sarcina pozitivă. Ca urmare a câmpului de selfconsistent la un moment dat electronii vor începe să se miște în direcție inversă. Astfel în vecinătatea poziției de cvasineutralitate electrică apar oscilații ale densității sarcinii „spațiale” cu o anumită frecvență  $\omega_c$ . Aceste oscilații ale plasmei electronice sunt cuantificate. Cuantele acestor oscilații pot fi asimilate unor cvasiparticule, numite *plasmoni*. Ca și fononii, plasmonii sunt niște excitații elementare de tip colectiv, deoarece sunt datorate gazului electronic ca un întreg. Plasmonii, care se supun statisticii Bose-Einstein (sunt deci bosoni), au o energie  $h \omega_c$  de ordinul 10-15 eV.

Deoarece această valoare este mult mai mare decât energia cinetică maximă a oricărui electron, (la temperatura obișnuită și chiar mai ridicată), înseamnă că oscilațiile plasmei nu pot fi produse la nivel termic obișnuit. Prin urmare excitarea termică a plasmonilor poate fi neglijată, și

din acest punct de vedere se poate admite că aceștia rămân în starea lor fundamentală, deci la energia  $h \omega_c$ , fiind excitabili pe alte căi.

### B. APROXIMAREA ELECTRONILOR CVASILIBERI (SLAB LEGAȚI)

În limitele acestei aproximări se admite că mișcarea electronilor se realizează într-un câmp „autoconsistent” al cărui potențial  $V$  este periodic, cu o periodicitate dependentă de poziția resturilor atomice (miezurilor ionici pozitive) de-a lungul direcției de propagare, respectiv pentru cazul tridimensional de parametrii rețelei. Particularitățile de simetrie ale rețelelor cristaline impune condiția ca energia potențială, independent de faptul dacă se consideră sau nu interacția dintre electroni, să fie o funcție periodică de coordonatele ionilor, respectiv:

$$V_{(r)} = V_{(r+R_n)}$$

unde  $R_n$  este vectorul de translație al rețelei periodice infinite. În acest sens este ușor de întrevăzut relația:

$$\Psi(r+R_n) = C_n \Psi_r$$

în care  $C_n$  este o constantă.

Funcția  $\Psi(r+R_n)$  satisface ecuația Schrödinger, cu aceleași valori proprii ca și  $\Psi(r)$ , putând diferi de aceasta cel mult printr-o constantă.

Pentru anumite deplasări ale electronilor se poate scrie (39):

$$\Psi(r+R_n+R_m) = C_n \Psi(r+R_m) = C_n C_m \Psi(r) \quad (39)$$

Această egalitate (39) presupune că:

$$C_n C_m = e^{iKR_n}, \text{ respectiv (40):}$$

$$\psi(r + R_n) = e^{iKR_n} \cdot \psi(r) \quad (40)$$

numită condiția de translație (teorema Bloch).

Condiția de translație permite stabilirea formei generale a funcțiilor proprii ale ecuației Schrödinger pentru electronul aflat în câmpul de potențial periodic. Plecând de la relația (40) se poate scrie că:

$$\psi(r) = e^{-iKR_n} \cdot \psi(r + R_n) \text{ respectiv:}$$

$$\psi_{(r)} = e^{-iKr} [e^{-iK(n+R_n)} \cdot \psi_{(r+R_n)}] \text{ adică (41)}$$

$$\Psi_K(r) = e^{-iKr} U_K(r) \quad (41)$$

care sunt denumite funcții Bloch, unde  $U_K(r)$  este o funcție periodică cu periodicitatea rețelei

$$U_K(r) = U_K(r+R_n)$$

Pentru electronul liber,

$$\Psi_K(r) = A e^{iKr}, V(r) \text{ fiind egal cu zero.}$$

A este o constantă care se determină din condiția de normare,  $K$  definind o suprafață de energie constantă numită suprafață izoenergetică.

### 1.2.3. TEORIA BRILLOUIN

Teoria lui Brillouin aproximează mișcarea electronului într-un cristal, pentru condițiile în care energia potențială  $V(r)$  este mică în comparație cu energia cinetică. În acest caz pentru  $V(r)$  se ia în considerare efectul de perturbație față de hamiltonianul electronului liber, iar aproximarea respectivă poartă denumirea de aproximația electronilor cvasilibri (slab legați). Problema se limitează la stabilirea corecțiilor pentru  $E_K$  și pentru funcția de undă  $\Psi_K(r)$  corespunzătoare sistemului neperturbat (adică electronilor liberi) pentru care:

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k}|^2$$

Ținând seama de teoria perturbațiilor și dezvoltarea potențialului periodic  $V(r)$  în serie Fourier, după vectorii rețelei reciproce, se obține (42):

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m} \left( K \pm n \frac{\pi}{a} \right)^2 \quad (42)$$

unde  $a$  este parametrul la care se raportează periodicitatea.

Dacă nu ar exista termenul al doilea din paranteza relației (42), dependența  $E_K$  față de  $K$  ar reprezenta o parabolă (curba punctată din figura 9). Termenul al doilea al ecuației introduce discontinuități ale energiei, pentru  $K = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a}$  Pentru  $K = \pm n \frac{\pi}{a}$  apar astfel valori interzise ale energiei.

Reprezentarea  $E_K$  funcție de  $K$ , cunoscută ca *schema zonelor reduce*, scoate în evidență aspecte edificatoare pentru această teorie. Astfel, la o analiză a acestei variații, prezentate în figura 9, se evidențiază că pentru valori ale lui  $K$ , cuprinse între  $\left[ -\frac{\pi}{a} \right]$  și  $\left[ +\frac{\pi}{a} \right]; \left[ (n+1) \frac{\pi}{a} \right]$  și  $\left[ -n \frac{\pi}{a} \right]$  respectiv  $\left[ (n+1) \frac{\pi}{a} \right]$  și  $\left[ n \frac{\pi}{a} \right]$  apar o infinitate de stări energetice, grupate în benzi de energie descrise numerele cuantice  $n = 1, 2, \dots, n$ . Acestea sunt separate prin discontinuități energetice corespunzătoare unor domenii sau benzi de energie interzise pentru  $K = \pm n \frac{\pi}{a}$ .



Zonele permise caracterizate prin  $K \neq n \frac{\pi}{a}$  sunt numite uzual zone Brillouin.

Intervalul de valori cuprins între  $-\frac{\pi}{a}$  și  $\frac{\pi}{a}$  în care energia nu prezintă discontinuități reprezintă prima zonă Brillouin. Intervalul cuprins între  $-\frac{2\pi}{a}$  și  $-\frac{\pi}{a}$  împreună cu intervalul cuprins între  $\frac{\pi}{a}$  și  $\frac{2\pi}{a}$  reprezintă a doua zonă Brillouin ș.a.m.d.

Datele teoretice stabilesc, și schema zonelor reduse confirmă că, lărgimea unei benzi interzise este cu atât mai mare cu cât energia potențială  $V(r)$  este mai mare. Odată cu creșterea  $E_K$  lărgimea benzilor de energie interzise de micșorează iar lărgimea benzilor de energie permise se mărește (figura 9). Această variație a lărgimii benzilor interzise este dependentă de amplitudinea variației periodice a potențialului  $V(r)$ , deci de tipul de rețea. De asemenea prin creșterea valorilor lui  $n$ , corespunzătoare zonelor superioare, pentru care amplitudinea variației periodice a potențialului este atenuată; lărgimea zonelor interzise scade iar lărgimea zonelor permise crește.

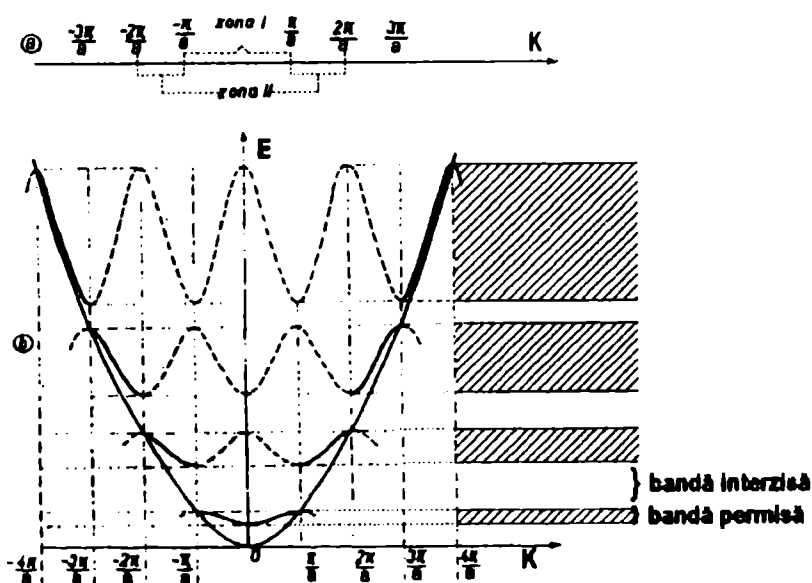


Figura 9. Schema zonelor reduse

Variația  $E_K$  în zonele Brillouin superioare se apropie tot mai mult de parabolă, care este variația energiei în spațiul  $K$  pentru electronii

liberi. Acest fenomen este fizic explicat prin faptul că odată cu creșterea valorii lui  $K$ , crește energia totală a electronului și acesta este mai puțin afectat de potențialul periodic al rețelei.

Interpretarea fizică a apariției zonelor interzise, în spectrul energetic al electronului, este legată de reflexia Wulf-Bragg a „undelor electronice” la frontierele zonelor Brillouin. Astfel valorile lui  $K$ , pentru care apar goluri energetice, deci așa numitele benzi interzise, corespund zonelor pentru care au loc reflexii Bragg de către rețea. Plecând în acest sens, de la condiția de difracție Bragg,  $\lambda n = 2a \sin\theta$  (unde  $a$  este parametrul rețelei,  $\lambda$  lungimea de undă iar  $\theta$  unghiul de incidență) se

evidențiază că pentru  $\theta = \frac{\pi}{2}$  ( $\sin\theta = 1$ ) avem  $n\lambda = 2a$ , în care dacă

înlocuim valoarea lui  $\lambda$  în funcția de  $K$ , știind că  $K = \frac{2\pi}{\lambda}$  (relația 27),

$$\text{obținem: } K = \frac{n\pi}{a}$$

Acest paralelism a permis să se facă aprecieri privitoare la reflectarea electronilor pe extremitățile zonelor Brillouin, banda interzisă corespunzând domeniului energetic pentru care este imposibil pentru unda electronică să treacă prin rețea, reflectându-se.

Se poate aprecia astfel că la valorile critice ale numărului de undă  $K$ , corespunzătoare limitelor zonelor Brillouin, funcțiile de undă reprezintă unde staționare. Aceasta înseamnă că la anumite valori ale numărului de undă, viteza electronului colectivizat în rețeaua cristalină este zero, acesta fiind continuu reflectat într-o mișcare dus-întors.

Urmărind variația densității stărilor de energie  $N(E)$  funcție de  $E$  (figura 10) se constată că aceasta este diferită de zero pe intervalele energetice corespunzătoare zonelor permise scăzând la zero când toate nivelurile energetice ale zonei sunt ocupate cu electroni.

Numărul nivelelor de energie dintr-o bandă permisă depinde practic de gardul de degenerare din nivele atomice. Astfel dacă avem o rețea cu  $n$  atomi, fiecare cu câte un orbital  $s$  și orbitali  $p$  triplu degenerați energetic, cei  $n$  atomi contribuie cu  $4n$  niveluri la formarea benzii permise Bloch stabilește că fiecare nivel energetic din bandă se ocupă cu câte doi electroni cu spin opus, în ordinea creșterii energiei.

Distribuția electronilor la  $0^\circ\text{K}$  se face pe nivelurile permise ale fiecărei benzi energetice până la nivelul energiei Fermi ( $E_F$ ) la temperaturi mai mari de  $0^\circ\text{K}$  stările ocupate cu electroni se întind dincolo de această limită.

Mișcarea electronilor într-o rețea tridimensională este descrisă deci de vectorul său numărul de undă  $K$  analizat după componentele sale  $k_x$ ,  $k_y$ ,  $k_z$ . Cei trei vectori formează în acest caz, prin extremitățile lor, o dispunere discretă de puncte într-un spațiu cunoscut sub denumirea de *rețea sau spațiu reciproc*.

Orice punct din spațiu reciproc ( $g_1, g_2, g_3$ ) corespunde la o gamă de planuri în rețeaua directă, indicate de indicii Miller ( $h, k, l$ ). Vectorul  $K$  se poate restrânge la o singură regiune, respectiv la celula elementară a rețelei reciproce. Celula elementară devine astfel cel mai mic volum delimitat de spațiul  $K$ . Acest poliedru este cunoscut ca prima zonă Brillouin, considerată ca o stare fundamentală. Poliedru se stabilește pornind de la punctul rețelei reciproce pentru care  $K = 0$  și trasând vectorii rețelei reciproce, față de care se construiesc plane perpendiculare care bisectează acești vectori, la extremitățile lor.

În cazul rețelei cubice, prima zonă Brillouin este astfel un cub cu latura  $\frac{\pi}{a}$ . A doua zonă Brillouin este formată din piramide pătratiche de înălțime  $\frac{\pi}{a}$  așezate pe cele șase fețe ale cubului ș.a.m.d.

Unul din succesele acestei teorii a benzilor de energie (permise cuantic, ce alternează cu cele interzise), pentru metale în particular și solide în general, a fost explicarea distincției dintre conductori (metale în particular), dielectrice și semiconductori.

În acest sens ne putem raporta la două cazuri limită și anume dielectrice și conductori (a, b).

#### DIELECTRICI (IZOLATORI)

Electronii pot ocupa complet un număr de benzi energetice astfel încât cel mai înalt nivel energetic ocupat cu electroni să coincidă cu limita superioară a ultimei benzi de energie ocupate. Următoarea bandă de energie permisă este complet liberă, dar separată de ultima bandă de energie permisă, printr-o bandă interzisă corespunzătoare unei energii mai mari de 4-5 eV. În acest caz, câmpul electric de valori obișnuite ale

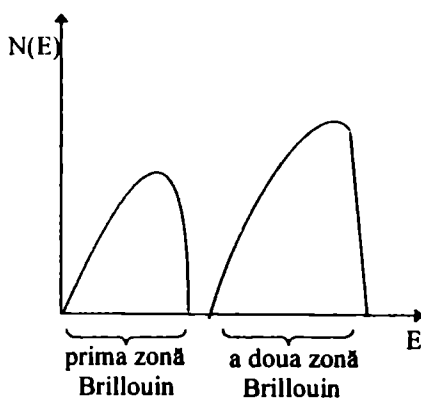


Figura 10.

intensității, nu poate să treacă electronii pe stările energetice mai înalte din banda superioară permisă, solidul fiind un *dielectric* sau *izolator*.

Trebuie menționat că și în acest caz dacă câmpul electric are intensitate foarte mare ( $E$  mai mare de circa  $10^7$ - $10^8$  V/m) atunci acesta poate trece electronii pe niveluri din banda superioară, fenomen numit *străpungere electrică*.

## CONDUCTORI

a) Electronii pot ocupa total o bandă permisă, separată de banda permisă următoare printr-o bandă interzisă îngustă, deci de nivel energetic scăzut de circa 1eV. Solidul este un izolator la 0°K, însă manifestă conductibilitate crescută când temperatura crește datorită excitării termice a electronilor peste banda interzisă în banda permisă superioară. Solidele care se comportă astfel sunt cunoscute sub denumirea de semiconductori intrinseci.

Din categoria semiconductoarelor intrinseci fac parte Sn (cenușiu) cu lărgimea benzii interzise corespunzătoare la 0,08 eV, Ge cu 0,75 eV, Si cu 1,21 eV, GaSb cu 0,8 eV, InSn cu 0,5 eV etc.

Conductibilitatea semiconductoarelor nu este influențată numai de temperatură ci și de prezența impurităților. Ne putem raporta în acest sens, la introducerea controlată (dopare) în cantități extrem de mici, a „impurităților” donoare de electroni și a „impurităților” acceptoare de electroni.

Alegerea „impurităților” nu este întâmplătoare, ci trebuie să satisfacă anumite condiții. În cazul germaniului și siliciului (elemente ale grupelei a IV-a) impuritățile trebuie să fie elemente din grupa a V-a, impurități donoare de electroni (fosfor, arsen, antimoniu, bismut) sau din grupa a III-a (bor, nidiu, galiu) impurități acceptoare de electroni.

În primul caz, corespunzător introducerii atomilor donori de electroni, în interiorul benzii interzise a rețelei gazdă, se formează (în imediata vecinătate a benzii superioare de conducție) niveluri de energie. Aceste niveluri pot furniza (la o mică excitație, de obicei termică) electroni benzii următoare goală, generând o *conducție de tip n* ( $n$  simbolizând conductibilitatea prin transfer de electroni, deci de sarcină negativă).

Un astfel de exemplu îl avem în cazul în care în rețeaua germaniului se substituie unii din atomii acesteia cu atomi de fosfor. Din cei cinci electroni de valență și fosforului, patru se implică în patru legături similare cu cele existente între atomii adiacenți ai germaniului. Al cincilea electron nu se poate plasa în banda de valență a cristalului, el aparținând în continuare (la 0°K) nucleului atomului de fosfor, dar

ocupând un orbital slab legat de acesta. Atomul de fosfor prezintă astfel o cușcă de potențial ce conține acest al cincilea electron pe un nivel de energie localizat la o mică distanță de partea inferioară a benzii de conducție a cristalului de germaniu. Nu este nevoie însă, decât de o mică energie termică, ca acest electron să fie dislocat în banda de conducție a germaniului și să devină electron de conducție liber.

În celălalt caz al „impurităților” acceptoare de electroni, atomii cu care se dopează o rețea gazdă acceptă electroni din banda de valență a acesteia. Se realizează în acest fel o *conducție de tip p* (*p* simbolizând realizarea conductibilității în banda de valență prin lacune electronice, care se comportă ca sarcini pozitive).

Considerăm, spre exemplificare, aceeași rețea gazdă a germaniului, dar de această dată dopată cu indiu. În acest caz apare tendința atomilor de indiu de a prelua câte un electron, din banda de valență a rețelei, pentru a forma patru legături cu atomii de germaniu.

Nivelul de energie, pentru acest electron, localizat la atomul de indiu (la 0°K) nu constituie un gol pozitiv în adevărata accepțiune a cuvântului. La temperaturi mai mari de 0°K, un electron din banda de valență poate sării prin activare termică, în acest nivel lăsând în locul său (în banda de valență) un gol pozitiv. Spre acesta se deplasează un electron din vecinătate ocupându-l, lăsând în locul lui un alt gol care se ocupă prin același transfer de electron din vecinătate. Apare astfel o deplasare a electronului în banda de valență în direcție opusă cu cea a golurilor pozitive (conducție de tip p).

Acest tip de conducție (*n* și *p*) se numește conducție *extrinsecă* (de impurități) iar solidele care au această proprietate *semiconductori extrinseci*.

b) Electronii pot ocupa incomplet ultima bandă permisă, astfel încât cel mai înalt nivel energetic să se afle în interiorul benzii permise. În acest caz, dacă se aplică solidului chiar un câmp electric slab, electronii dispuși în apropierea nivelului energetic Fermi vor fi accelerați și ridicați pe alte stări cuantice mai înalte neocupate, care se dispun cvasicontinuu, deasupra nivelului Fermi ( $E_F$ ). Ca rezultat apare un curent electric, materialul solid respectiv fiind un conductor.

Partea din banda permisă ocupată cu electroni (în absența câmpului electric) reprezintă *zona de valență* iar partea superioară *zona de conducție* în care sub influența câmpului electric se vor deplasa electronii excitați din banda de valență.

Un astfel de exemplu îl avem în cazul metalelor alcaline unde cei *n* electroni ai rețelei vor ocupa jumătate din banda permisă deci *n/2* stări care aparțin benzii de valență.

Metalele alcalino-pământoase, metale divalente, au prima zonă Brillouin complet ocupată cu electroni și la prima vedere s-ar putea crede că sunt izolatori sau în cel mai bun caz semiconductori. Aceste metale au însă conductibilitate electrică. Această comportare a fost atribuită prezenței nivelului energetic Fermi, între prima zonă Brillouin (ocupată total cu electroni) și cea de a doua zonă Brillouin (liberă), fapt care determină o suprapunere a celor două zone permise. Această suprapunere asigură continuitatea stărilor energetice, cea de a doua zonă Brillouin devenind zonă de conducție, care devine astfel responsabilă de conductibilitatea electrică.

### 1.2.3.1. Conductibilitatea electrică a metalelor

Conform teoriei zonelor Brillouin, electronii contribuie la apariția curentului electric în funcție de modul de ocupare al stărilor energetice. Pentru a discuta conductibilitatea electrică, în limitele teoriei zonelor Brillouin, se impune și o serie de alte precizări.

Din considerente ale statisticii Fermi-Direc s-a admis că ocuparea stărilor energetice se face în așa fel încât pentru fiecare electron care se mișcă într-o direcție anumită există un alt electron care se mișcă în sens opus, cele două contribuții anulându-se reciproc. Deci pentru o stare caracterizată prin vectorul  $\bar{K}$  există o altă stare de mișcare caracterizată prin vectorul ( $\bar{K}$ ). Ca urmare mișcarea liberă a întregului sistem de electroni dă naștere unui ansamblu de curenți care se compensează reciproc, rezultanta fiind nulă.

Sub acțiunea unui câmp electric de intensitate  $E$ , pachetul de unde care descriu mișcarea electronilor se modifică, urmare a variației vectorului de undă  $-\bar{K}$ . Are loc o trecere de la o undă Bloch la alta cu o viteză  $\frac{d\bar{K}}{dt}$  care se stabilește luând în considerare forța care se exercită asupra electronului de către câmpul de intensitate  $E$  (43):

$$F = ma = eE \quad (43)$$

și de expresia vitezei vectorului de undă  $\bar{v}_k = \frac{\hbar}{m} \bar{K}$  (25) din care scoatem

$$\text{expresia vectorului de undă, funcție de } \bar{v}_k \text{ respectiv: } \bar{K} = \frac{\bar{v}_k m}{\hbar} \quad (44)$$

$$\frac{d\bar{K}}{dt} = \frac{m}{\hbar} \frac{d\bar{v}_k}{dt} \quad (45)$$

Înlocuind expresia accelerației din relația (45) cu cea exprimată în funcție de intensitatea  $E$  a câmpului (din relația 43) obținem (46):

$$\frac{d\vec{K}}{dt} = \frac{eE}{\hbar} \quad (46)$$

care ne arată că viteza cu care se pun în mișcare electronii în spațiul  $K$  este dependentă de intensitatea  $E$  a câmpului electric exterior.

După un timp  $t_B$ , în care un electron parcurge zona Brillouin  $K$  adoptă valoarea  $K_{t_B}$  (47), stabilită prin integrarea ecuației (46)

$$K_{t_B} = \int_0^{t_B} \frac{eE}{\hbar} dt = \frac{eE}{\hbar} t_B \quad (47)$$

Introducând expresia lui  $K_{t_B}$  (47) în expresia relației (25) se obține viteza cu care se deplasează vectorul de undă și deci electronul (48)

$$\bar{v}_{K_{t_B}} = \frac{eE}{m} t_B \quad (48)$$

Pentru acest caz densitatea de curent  $J$  care este dată de produsul:  $n_B \cdot e\bar{v}_{K_{t_B}}$  devine (49):

$$J = \frac{n_B \cdot e^2}{m} \cdot t_B E \quad (49)$$

relație identică cu cea stabilită în teoria clasică a lui Drude și Lorentz, în care (50):

$$\frac{n_B \cdot e^2}{m} \cdot t_B = \sigma \quad (50)$$

este conductivitatea solidului, unde  $n_B$  reprezintă numărul electronilor din zona Brillouin.

În limitele acestei teorii se admite astfel că un electron cu vectorul de undă  $K = \frac{\pi}{a}$  ajuns la extremitățile zonei Brillouin în timpul  $t_B$ , cu

viteza  $v_{K_{t_B}}$  suferă „reflexie Wulf-Bragg” trecând în starea  $K = -\frac{\pi}{a}$

devenind din nou apt pentru conducție. Ca urmare distribuția electronilor se schimbă și este posibil ca starea  $K$  să devină ocupată de un număr mai mare de electroni decât starea compensatoare  $-K$ . În acest caz compensarea nemaiaivând loc, apare un curent rezultat provenit din preponderența electronilor ce se deplasează într-o anumită direcție față de cei care se deplasează în direcția opusă.

Ca un astfel de fenomen să se producă trebuie ca banda de energie să fie incomplet ocupată cu electroni.

Pentru cazul când banda permisă este complet ocupată cu electroni, prezența câmpului de intensitate  $E$  nu va mai genera un curent electric, compensarea având loc atât în absența cât și în prezența câmpului. În acest caz electronii cu numărul de undă  $K = +\frac{\pi}{a}$  se vor reflecta la limita zonei Brillouin, întorcându-se, ceea ce în termenii spațiului  $K$  înseamnă că electronii cu numărul de undă  $K = +\frac{\pi}{a}$  trec (sar) în starea cu numărul de undă  $K = -\frac{\pi}{a}$  pentru ca apoi să se deplaseze din nou de-a lungul axei

$OK$ , cu o viteză pozitivă până ajunge din nou la  $\frac{\pi}{a}$  ș.a.m.d. Cum nici un moment distribuția nu încetează de a fi simetrică compensarea rămâne totală în intervalul parcurs (în cazul de față de la  $-\frac{\pi}{a}$  la  $+\frac{\pi}{a}$ ).

### 1.2.3.2. Supraconductibilitatea electrică a metalelor

Urmărind variația rezistenței electrice a mercurului cu temperatură, Kommerlingh Onnes a observat (1911) că la  $4,2^{\circ}K$  se produce o scădere bruscă a tensiunii, la un curent de câțiva mA. Fenomenul a fost interpretat ca fiind legat de o dispariție practic totală a rezistenței electrice la acea temperatură, care a fost numită temperatură critică ( $T_c$ ), ceea ce determină *supraconductibilitatea* electrică constatată.

Într-o fază ulterioară s-a constatat că această proprietate este caracteristică și altor metale precum și unui număr mare de aliaje și compuși intermetalici care devin *supraconductori* la anumite temperaturi.

Anularea rezistenței electrice trebuie înțeleasă în sensul că rezistivitatea electrică ( $\rho$ ) a supraconductorilor este nesemnificativă, respectiv de ordinul  $10^{-27}\Omega m$ , deci practic neglijabilă, în comparație cu rezistivitatea electrică a unor metale cu conductibilitate electrică ridicată, cum ar fi cupru de înaltă puritate, care la temperatură joasă, are rezistivitatea electrică de  $10^{-11}\Omega m$ .

Trecerea de la starea normală la cea de supraconductibilitate are loc într-un interval foarte îngust de temperatură, în special pentru metalele pure. De exemplu pentru galiu pur, tranziția are loc într-un interval de



temperatură de  $10^{-5}^{\circ}\text{C}$ . Dacă eșantionul prezintă impurități (deci structura cristalină prezintă defecte de rețea), regimul tranziției este mult mai „larg” de ordinul  $0,04-0,05^{\circ}\text{C}$ . Aceste temperaturi critice ( $T_c$ ) la care se manifestă fenomenul de supraconductibilitate sunt apropiate de  $0^{\circ}\text{K}$  și variază în funcție de natura solidului care prezintă proprietate conductoare (tabelul 1). Cea mai ridicată temperatură ( $23,2^{\circ}\text{K}$ ) la care un material devine supraconductor a fost observată la combinația intermetalică Nb<sub>3</sub>Ge.

*Tabelul nr. 1*

***Temperatura critică la care apare fenomenul de supraconductibilitate pentru o serie de metale***

Element	$T_c$	Element	$T_c$	Element	$T_c$
Al	1,19	Hg( $\alpha$ )	4,21	Ru	0,5
Cd	0,55	Hg( $\beta$ )	3,95	Sn( $\alpha$ )	3,72
Ga	1,09	Mo	0,92	Sn( $\beta$ )	3,3
In	1,40	Nb	9,3	Ta	4,39
Ir	0,14	Pb	7,2	Tl	2,39
La( $\alpha$ )	4,8	Pa	1,3	W	0,012
La( $\beta$ )	5,9	Re	1,7	Zn	0,9

Metalele cu conductibilitate electrică ridicată (Cu, Hg, Au) care au în condiții obișnuite o rezistență mai mică decât a altor metale, nu prezintă fenomenul de supraconductibilitate în domeniile de temperaturi joase atinse până în prezent. Unele metale (cum ar fi Ba) devin supraconductoare sub temperatura critică ( $T_c \approx 5^{\circ}\text{K}$ ) și la o anumită presiune (pentru Ba  $\approx 15 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ ).

Studiile röntgenografice au arătat că prin răcire la și sub temperatura critică nu au loc modificări ale simetriei rețelelor cristaline sau parametrilor fundamentali. Prin urmare supraconductibilitatea nu este legată de variația proprietăților rețelei cristaline.

Matthias (1957) a arătat însă că există o serie de particularități care caracterizează elementele metalice la care apare fenomenul de supraconductibilitate. Astfel:

- Supraconductibilitatea se manifestă la metalele a căror atomi au un număr de electroni de valență cuprins între doi și opt.

- La metalele tranziționale, temperatura critică  $T_c$  variază cu numărul electronilor de valență al atomilor acestora, prezentând maxime pentru cazul în care prezintă trei, cinci și șapte electroni.

- Pentru fiecare număr de electroni de valență există anumite structuri preferențiale.

- Temperatura critică ( $T_c$ ) crește cu cât crește volumul atomic și scade cu creșterea masei atomice.

Existența anumitor particularități ale atomilor elementelor, care favorizează apariția supraconductibilității, lasă loc ideii existenței unor interacții speciale ale electronilor de valențe, la temperatura critică.

În prezent se cunosc un număr mare (de ordinul miilor) de materiale cu proprietăți semiconductoare. Acestea sunt în principal aliaje și compuși ai unor elemente cu caracter metalic (de exemplu CuS cu  $T_c$  de 1,6°K, BiN cu  $T_c$  de 4,25°K, TaNb cu  $T_c$  de 6,3°K, PbSi cu  $T_c$  de 8°K, Nb<sub>3</sub>Ze cu  $T_c$  de 11°K, Nb<sub>3</sub>Su cu  $T_c$  de 18,3°K, Nb<sub>3</sub>Ge cu  $T_c$  de 23,2°K etc.).

### ***Teoria microscopică a supraconductibilității***

Un prim pas în apariția și dezvoltarea teoriei microscopice a fenomenului de supraconductibilitate a fost făcut de Fröhlich (1950), care a arătat că interacția dintre electroni și oscilațiile rețelei (fononi) poate conduce la o interacție specială de tip atractiv între electroni.

Considerente asupra acestei interacții de tip special, care are loc la o anumită temperatură scăzută, și pe baza căreia s-ar explica saltul de conductibilitate electrică. deci practic anularea rezistenței, au fost prezentate de Fröhlich, prin aplicarea hamiltonianului corespunzător unui sistem de electroni și fononi aflate în interacție.

Termenul de interacție corespunzător constantei de cuplaj electron-foton, descrie într-o primă aproximație, împrăștierea electronilor pe fononi pe baza căruia se explică rezistența electrică a metalelor în condiții normale.

În a doua aproximație, respectiv în termenii pătratici, relativ la constanta de cuplaj electron-fonon acest hamiltonian descrie legătura dintre perechile de electroni. Această legătură este considerată că apare în urma unei interacții indirecte prin intermediul câmpului fononic. În acest sens se consideră că interacția electronilor cu rețeaua este însoțită de emisia sau absorbția unei cuante de vibrație (fonon), adică are loc emisia sau absorbția de fononi virtuali (se numesc virtuali deoarece interacția are loc într-un timp extrem de scurt și deci conform relației de nedeterminare pentru energie și timp este posibil să nu se considere legea conservării energiei).

Această teorie, prezentată schematic, prevede practic că în acest proces de interacție, un electron cu vectorul de undă  $\vec{K}$  interacționând cu

rețeaua produce o perturbație ce are ca rezultat emiterea unui fonon virtual cu vector de undă  $\bar{f}$ , electronul trecând în starea  $\bar{k} - \bar{f}$ . Un electron din vecinătate cu vectorul de undă  $\bar{K}'$  absoarbe fononul virtual emis, trecând în starea  $\bar{K}' + \bar{f}$ . Această interacție cu fononul virtual conduce practic la o interacție între cei doi electroni prin intermediul fononului virtual. Un proces similar se produce când un electron aflat în starea  $\bar{K}$  absoarbe un fonon virtual de vector de undă  $\bar{f}$ , emis de un electron aflat în starea  $\bar{K}'$  în timp ce electronul trece din starea  $\bar{K}'$  în  $\bar{K}' - \bar{f}$ . La interacția cu rețeaua (deci cu fononii) electronii se comportă deci ca și cum între ei ar exista o interacție directă.

Calculul specific mecanicii cuantice au arătat că pentru un anumit interval energetic foarte îngust, definit de inegalitatea:

$$E_K - E_{K-f} < \hbar\omega_f$$

în care  $\hbar\omega_f$  reprezintă energia fononului, apare posibilitatea unei astfel de interacții cu schimb de fononi virtuali.

Evaluarea cantitativă a fenomenului de supraconductibilitate, în limitele acestui tip de interacții, pe baza teoriei perturbațiilor, nu a condus la rezultate care să prezinte o bună concordanță cu datele experimentale.

Ipoteza conform căreia starea de supraconductibilitate este determinată de formarea, la o anumită temperatură (când fononii au o anumită energie) a perechilor de „electroni legați”, este reluată de Cooper (1956) care introduce o serie de noi idei importante. S-a admis astfel ca această interacție de atracție apare între electronii dispuși în apropierea suprafeței Fermi. Condiția cea mai favorabilă formării perechilor de „electroni legați” a fost stabilită pentru cazul în care  $K = K_1 + K_2 = 0$ . Aceasta înseamnă că spațiul fazelor care este util pentru formarea „perechilor Cooper” are un maxim la  $K = 0$ , deci atunci când  $K_1 = -K_2$ . Numărul cel mai mare de tranziții posibile, care conduc la cea mai pronunțată scădere a energiei, se obține prin împerechere a tuturor stărilor posibile, astfel încât impulsul total al perechilor să fie egal cu zero. În starea energetică cea mai joasă spinii celor doi electroni sunt antiparaleli și starea unei „perechi Cooper” se exprimă prin  $\bar{K} \uparrow$  și  $-\bar{K} \downarrow$ . Formarea acestor perechi de electroni „legați” cu impulsuri și spin opuși are ca rezultat apariția unei instabilități a fazei normale a metalului, care explică apariția fazei supraconductoare.

Teoria perechilor de electroni a fost dezvoltată ulterior de Bardeen și Schriffer când s-a luat în considerare și interacțiile dintre perechile de electroni legați.

Supraconductorii au aplicații tehnice în construcția electromagneților care produc câmpuri magnetice foarte intense și în tehnica mașinilor electronice de calcul.

### REZISTENȚA REZIDUALĂ A METALELOR

Rezistența electrică ideală, datorată oscilațiilor rețelei, ar trebui să se anuleze la temperatura de zero absolut, deoarece în aceste condiții nu mai poate apărea împrăștierea electronilor pe cristalul devenit la această temperatură ideal. Totuși experimental, se constată că pe măsură ce temperatura tinde spre zero absolut, rezistența metalelor tinde spre o valoare constantă numită rezistența reziduală, cu excepția metalelor și aliajelor supraconductoare, la care rezistența electrică dispare practic la și sub o anumită temperatură critică ( $T_C$ ).

Rezistența reziduală a metalelor a fost atribuită împrăștierii electronilor de conducție pe imperfecțiuni statice (defecte de rețea, dislocații, atomi de impurități) care sunt întotdeauna prezente într-o rețea metalică reală. Impuritățile pot varia spectrul fononic prin schimbarea constantelor de elasticitate ale metalului ceea ce conduce la o modificare a interacțiunilor electron-fonon.

La temperatura camerei rezistența reziduală este foarte mică astfel că și contribuția sa la rezistența electrică totală este mică. La temperaturi joase rezistența reziduală începe să predomine (fiind independentă de temperatură).

Măsurarea rezistenței reziduale a metalelor este folosită pentru evaluarea purității metalelor.

Influența rezistenței totale de către rezistența reziduală este dată de regula lui Matthiessen (51)

$$\rho = \rho_R + 497,6 \frac{T^5}{\theta_D^5}$$

în care  $\rho$  este rezistivitatea totală,  $\rho_R$  rezistivitatea reziduală iar  $\theta_D$  temperatura Debye.

### 1.2.3.3. Conductibilitatea termică și fenomene termoelectrice

#### CONDUCTIBILITATEA TERMICĂ A METALELOR

Conductibilitatea termică a metalelor este determinată de transportul de energie atât prin purtătorii de sarcină cât și prin oscilațiile rețelei (fononi!). În cazul metalelor, concentrația electronilor de conducție este foarte mare și contribuie în mod esențial la conductibilitatea termică electronică.

*Efectul Seebeck* constă în apariția unei tensiuni electromotoare într-un circuit format din două metale diferite A și B când joncțiunile celor două metale sunt menționate la temperaturi diferite  $T_1$  și  $T_2$ .

Tensiunea din circuit depinde de diferența de temperatură a contactelor și de diferența tensiunilor termoelectromotoare absolute  $\alpha_A$  și  $\alpha_B$  a celor două metale.

Dacă într-un astfel de termocuplu AB curentul circulă la contactul cald de la A la B, atunci tensiunea electromotoare a metalului B în raport cu metalul A este pozitivă.

Metalele se dispun, față de acest efect, într-o succesiune în care fiecare metal este pozitiv sub raport termoelectric față de metalul care urmează. Avem astfel seria: Sb, Fe, Mo, Cd, W, Au, Ag, Zn, Rb, Ir, Tl, Ta, Sn, Pb, Mg, Al, grafit, Hg, Pt, Li, Ne, Pd, K, Ni, Co, Bi.

Tensiunea electromotoare a joncțiunii este cu atât mai mare cu cât metalele sunt mai depărtate între ele în seria prezentată.

*Efectul Peltier* constă în degajarea sau absorbția de căldură la joncțiunea dintre două metale diferite, când prin acestea circulă un curent electric.

*Efectul Thomson* constă în degajarea sau absorbția de căldură de un metal când prin acesta circulă un curent electric, în prezența simultană a unui gradient de temperatură. Căldura degajată sau absorbția este proporțională cu gradientul de temperatură și cu densitatea curentului electric.

#### *Efectul de antrenare fononică*

Când temperatura întregului eșantion metalic este constantă, atunci fononii se mișcă în toate direcțiile posibile, deci avem o distribuție izotropă a acestora. În prezența unui gradient de temperatură, numărul fononilor care se deplasează de la capătul cald la cel rece al eșantionului este mai mare decât în sens invers. Mișcarea fononilor devine orientată într-un gradient termic (în mod analog cum, în prezența unui gradient de potențial, mișcarea haotică a electronilor capătă orientare de-a lungul câmpului electric).

Datorită mișcării lor dirijate, fononii vor antrena electronii (efect de antrenare fononică) și ca rezultat la capătul rece al conductorului se va acumula o sarcină negativă, până la apariția unei diferențe de potențial care compensează efectul de antrenare. Aceasta conduce la o tensiune termoelectromotoare suplimentară față de cea prezentată anterior (efectul Seebeck).

### 1.2.4. TEORIA LEGĂTURII DE VALENȚĂ

Această teorie a apărut în urma extinderii de către L. Pauling a metodei legăturii de valență (MLV) la starea metalică. În limitele acestei teorii Pauling admite că atomilor din rețeaua metalică le este caracteristică o *valență metalică*, în cele mai multe cazuri diferită de valența propriu-zisă pe care acești atomi o manifestă în combinațiile lor obișnuite cu alte elemente.

O simplă analiză a compoziției amalgamelor unor metale din grupa a I-a și a II-a, ca de exemplu  $\text{Li}_3\text{Hg}$ ,  $\text{Na}_3\text{Hg}$ ,  $\text{KHg}$ ,  $\text{Mg}_3\text{Hg}$  arată că într-adevăr nu se poate opera, pentru a descrie compoziția și deci formarea acestor aliaje, cu valența propriu-zisă. Evident numărul exemplurilor care conduc la aceleași concluzii sunt numeroase.

Pentru a explica modul de legare al atomilor în rețelele metalice (unde fiecare atom este înconjurat, și deci legat, de un număr mai mare de atomi decât numărul electronilor săi de valență) și totodată și o serie de proprietăți ale metalelor (densitate, duritate, proprietăți magnetice etc.) Pauling ia în considerare o implicare diferențiată a orbitalelor atomice exteriori la formarea rețelelor metalice. În acest sens împarte acești orbitali în:

- *orbitali monoelectronici de legătură*, pe baza cărora explică formarea legăturilor interatomice) care ne dau de altfel *valența metalică*;
- *orbitali de nelegătură sau magnetici* (care nu participă la legăturile interatomice dar pe baza cărora, în funcție de gradul și felul de ocupare cu electroni se explică proprietățile magnetice) și
- *orbitali metalici sau liberi* (pe baza cărora se explică delocalizările electronilor pe anumite legături și într-o oarecare măsură conductibilitatea electrică.

Premizele teoriei enunțate mai sus au fost abordate în urma analizei unor proprietăți ale atomilor elementelor care se organizează în stare metalică.

Ne oprim în cele ce urmează asupra variației razei atomice. Astfel este cunoscut faptul că în perioadele 4, 5 și 6 și în cazul de față în perioada a 4-a formată de elementele:

K Ca Sc Ti V Cr Mu Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As

distanțele interatomice (deci razele atomice) scad de la potasiu la crom, de la crom la nichel rămân aproximativ constante, ca de la nichel acestea

să crească. Acest fapt, alături de alte rezultate experimentale (care vor fi prezentate și ele, în cele ce urmează, în corelație cu premisele prezentate) l-a determinat pe L. Pauling să admită că acest mod de variație al distanțelor interatomice are la bază variația valențelor metalice după cum urmează:

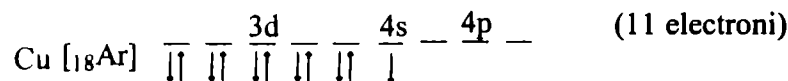
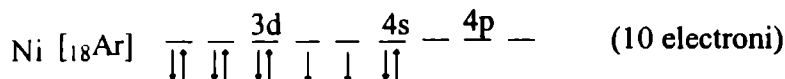
element	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As
valența metalică	1	2	3	4	5	6	6	6	6	6	5,56	4,56	3,56	2,56	1,56

Evident că o valență metalică mai mare atrage după sine o interacție mai pronunțată, ceea ce justifică distanțele interatomice mai mici (și deci raze atomice mai mici) și invers, o valență metalică identică distanțe interatomice identice (și deci raze atomice identice).

În privința valorilor atribuite valențelor metalice (în exemplul de mai sus), vom lua în considerare în cele ce urmează, considerente semnificative privitoare la proprietățile magnetice ale aliajului feromagnetic nichel-cupru, care conturează modul de atribuire al rolului ficăru orbital atomic, la nivelul interacției în rețeaua metalică.

Astfel, în cazul acestui aliaj s-a constatat experimentul că la creșterea procentului de cupru are loc o scădere lineară a momentului magnetic de saturație care devine zero pentru compoziția 56% Cu și 44% Ni.

Ținând cont de configurațiile electronice ale celor două elemente



s-a stabilit că în acest aliaj (cu un conținut de 44% Ni și 56% Cu) numărul electronilor/atom =  $(44 \cdot 10 + 56 \cdot 11)/100 = 10,56$ .

Pauling admite pentru atomii acestui aliaj *valența metalică* 6 și o hibridizare a celor 9 orbitali (5 orbitali 3 d, 1 orbital 4 s și 3 orbitali 4 p). Astfel din cei 10,56 electroni/atom, 6 vor ocupa cei 6 orbitali hibridi de legătură, urmând ca cei 4,56 electroni/atom rămași  $(10,56-6)$  să se cupleze (momentul magnetic fiind nul), în  $4,56/2 = 2,28$  orbitali hibridi de nelegătură (magnetici)/atom. Din cei 9 orbitali hibridi/atom rămân astfel  $9 - (6 + 2,28) = 0,72$  orbitali liberi (metalici)/atom

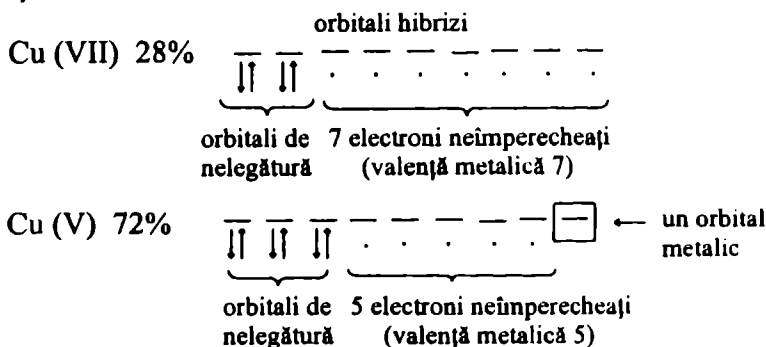
Considerând că această valoare de 0,72 orbitali liberi/atom este adoptată și de rețelele altor metale s-a stabilit valența metalică a acestora

Astfel pentru cupru (metal care are 11 electroni/atom) se vor ocupa inițial cei 8,28 orbitali hibridi/atom deci (9-0,72), rămânând 2,72 electroni/atom (11-8,28), care neavând orbitali liberi, vor cupla tot atâția electroni din cei 8,28 orbitali hibridi/atom (semiocupați inițial). Rezultă deci că valența metalică, corespunzătoare numărului orbitali monoelectronici rămași/atom deci numărului electronilor necuplați/atom va fi  $(8,28-2,72) = 5,56$ .

Asemănător pentru zinc (metal care are 12 electroni/atom) se vor ocupa cei 8,28 orbitali hibridi/atom, rămânând 3,72 electroni/atom (12-8,28), care vor cupla tot atâția electroni din cei 8,28 electroni neîmperecheați. Rămân astfel 4,56 electroni neîmperecheați/atom (8,28-3,72) în orbitați hibridi de legătură care ne dau valența metalică a zincului (4,56).

Aceste valențe metalice fracționare cât și numărul fracționar de orbitali de nelegătură (magnetici) și metalici/atom a fost explicat de Pauling prin existența în rețeaua metalică, a două „specii” de atomi ai aceleiași element care diferă între ele prin valența lor metalică.

Astfel cuprului i s-a atribuit speciile Cu(VII) cu valență metalică șapte, aflat în rețeaua metalică în procent de 28% și Cu(V) cu valența metalică cinci, aflat în rețeaua metalică în procent de 72%, cu următoarea distribuție a electronilor:



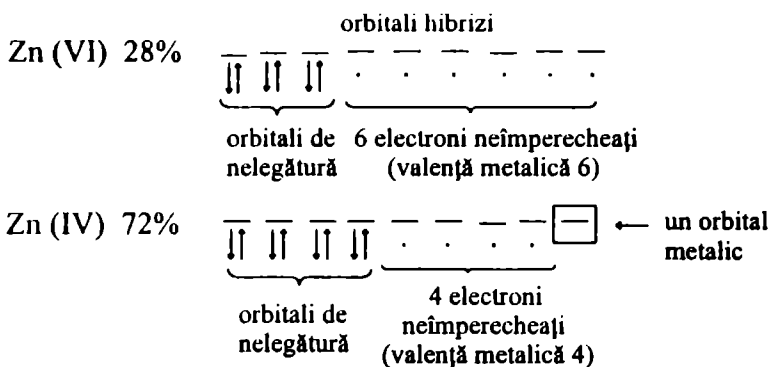
din care rezultă că:

valența metalică a cuprului =  $(28 \cdot 7 + 72 \cdot 5)/100 = 5,56$  iar,

numărul orbitalilor metalici/atom =  $(28 \cdot 0 + 72 \cdot 1)/100 = 0,72$

Asemănător pentru zinc, se consideră speciile de Zn(VI), cu valența metalică șase și procent de 28% și Zn(IV) cu procent de 72% și valența metalică (IV):





În acest sens:

valența metalică a zincului =  $(28 \cdot 6 + 4 \cdot 72)/100 = 4,56$  iar,  
 numărul orbitalilor metalici/atom =  $(28 \cdot 0 + 0,72 \cdot 1)/100 = 0,72$

Considerentele legate de existența celor trei tipuri de orbitali (de legătură, de nelegătură și metalici) au permis justificarea delocalizării electronilor de legătură pe anumite structuri de rezonanță a rețelei, variația proprietăților magnetice a metalelor și aliajelor ș.a.m.d.

#### 1.2.4.1. Interpretarea variației proprietăților magnetice

S-a constatat experimental că momentul magnetic de saturație crește la elementele perioadei a 4-a de la crom ( $0 \mu_B$ ) la fer ( $2 \mu_B$ ) atingându-se un maxim ( $2,28 \mu_B$ ) pentru aliajul Fe-Co (cărui a îi corespunde un număr de electroni/atom de 8,28), după care au loc o scădere al acestuia la cobalt ( $1,56 \mu_B$ ) și la nichel ( $0,56 \mu_B$ ) ca la cupru să ajungă la zero. De altfel, așa cum am văzut anterior momentul magnetic de saturație atinge valoarea zero chiar pentru aliajul Ni-Cu pentru care numărul de electroni/atom ajunge la 10,56.

Accastă variație a fost interpretată pe scama nivelurilor magnetice esențial de nelegătură, respectiv pe baza modului de ocupare cu electroni a celor 2,28 orbitali magnetici/atom.

Astfel până la crom se completează, pe rând, cu câte un electron orbitali de legătură ajungând ca la crom toți cei șase orbitali de legătură să fie semiocupați. De la mangan începe ocuparea orbitalilor magnetici determinând o creștere a momentului magnetic de saturație de la  $1 \mu_B$  pentru mangan la  $2 \mu_B$  pentru fer. Când toți cei 2,28 orbitali magnetici/atom sunt semiocupați determină un moment magnetic de saturație maxim ( $2,28 \mu_B$ ). Acest fapt a fost constatat la aliajul Fe-Co care

are 8,28 electroni/atom respectiv 2,28 electroni/atom (8,28-6 electroni de legătură) atlați cu același spin în cei 2,28 orbitali magnetici/atom.

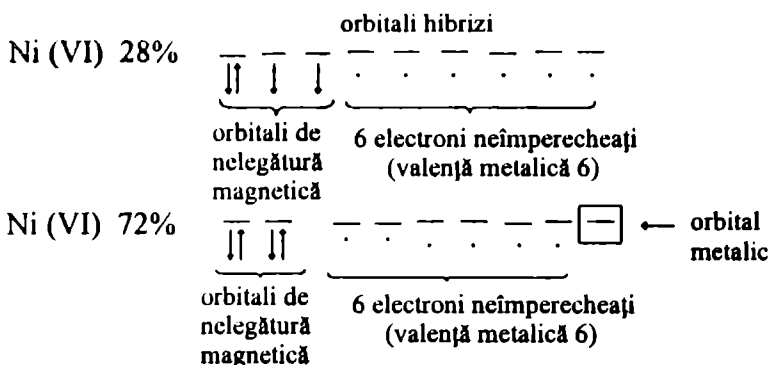
După semioocuparea celor 2,28 orbitali magnetici/atom următorii electroni intră treptat în orbitalii magnetici (de nelegătură) până la un total  $8,28 + 2,28 = 10,56$  electroni/atom determinând prin cuplarea treptată, a celor 2,28 electroni, o scădere a momentului magnetic până la zero (corespunzător aliajului cu 10,56 electroni/atom).

Astfel în cazul cobaltului (metal căruia i s-a atribuit valența metalică 6) șase din cei nouă electroni/atom vor ocupa orbitalii de legătură, cei trei electroni rămași urmând să ocupe cei 2,28 orbitali magnetici/atom. După semioocuparea celor 2,28 orbitali/atom 0,72 electroni/atom (3-2,28) vor cupla tot atâția electroni/atom (0,72) din orbitalii magnetici. Rămân astfel în orbitali magnetic 1,56 electroni necuplați/atom (2,28-0,72) care corespund momentului magnetic de  $1,56 \mu_B$ .

În cazul nichelului asemănător din cei zece electroni/atom șase vor ocupa orbitalii de legătură (valența metalică a nichelului este considerată șase). Cei patru electroni/atom rămași vor ocupa orbitalii magnetici. Astfel după semioocuparea acestora vor rămâne 1,72 electroni/atom (4-2,28) care vor cupla tot atâția electroni (1,72) în orbitalii magnetici, rămânând în aceștia 0,56 electroni/atom (2,28-1,72) necuplați care justifică momentul magnetic de  $0,56 \mu_B$  al nichelului.

După ocuparea completă cu electroni a celor 2,28 orbitali magnetici/atom (cazul aliajului Ni-Cu, cu 44% Ni și 56% Cu) următorii electroni se plasează cu spin antiparalel pe orbitalii de legătură scăzând numărul electronilor de legătură (deci a valenței metalice) urmare a cuplării acestora. Astfel în cazul cuprului valența metalică a acestuia este redusă la 5,56. Orbitalii de legătură fiind ocupate în continuare de electroni cu spini opus are loc o scădere a valenței metalice la zinc la 4,56 la galiu la 3,56, la germani la 2,56 și la arsen la 1,56.

Ca și valența metalică fracționară a unor din metale, momentele magnetice fracționare au fost atribuite existenței acelorși două stări diferite în care se afla atomi în rețeaua metalică, stări care se diferențiază între ele prin modul de ocupare al orbitalilor magnetici. Astfel, în cazul nichelului (metal căruia i s-a atribuit valența metalică șase) s-a justificat valoarea momentului magnetic prin speciile:



de unde rezultă că:

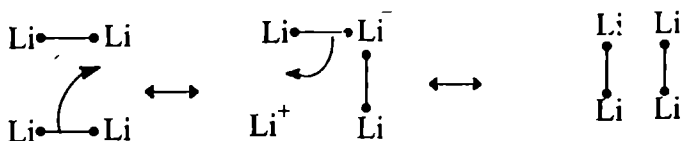
numărul electronilor impari din orbitalii magnetici/atom este  $(28 \cdot 2 + 72 \cdot 0)/100 = 0,56$ , deci momentul magnetic de  $0,56 \mu_B$ , iar numărul de orbitali metalici/atom este de  $(28 \cdot 0 + 72 \cdot 1)/100 = 0,72$ .

### 1.2.4.2. Orbitali metalici. Legătura metalică

Interpretarea formării legăturii între atomi, în rețeaua metalică a avut ca punct de plecare faptul ca în starea gazoasă metale cum ar fi litiu formează molecule diatomice ( $Li_2$ ), în care atomii sunt legați prin legături covalente dielectronice dicentrice.

Aprecierea că astfel de legături dielectronice dicentrice se pot realiza și în rețeaua metalică, avea să intre în contradicție cu faptul că numărul de electroni pe care îi poate angaja un atom în legături covalente este cu mult mai mic decât atomii care-i înconjoară și cu care se află evident într-o interacție.

Astfel, în rețeaua metalică, atomii de litiu (distribuiți într-o rețea cubică centrată intern) sunt înconjurați fiecare într-o primă vecinătate de alți opt atomi și de șase în a doua vecinătate. Cum fiecare atom de litiu nu poate forma decât o singură legătură covalentă dielectronică-dicentrică s-a admis că la formarea legăturii în rețeaua metalică participă un număr foarte mare de structuri cu legături de doi electroni, aflate într-o rezonanță sincronizată pentru cel puțin două legături. Modul de desfășurare și refacere al acestor legături a impus acceptarea unei rezonanțe a acestor structuri de doi electroni cu o serie de structuri ionice care se desfac și se refac permanent de-a lungul rețelei:



Existența structurilor ionice, implicate în delocalizarea electronilor de-a lungul legăturilor din rețea, a fost pusă în legătură cu existența orbitalilor metalici liberi, existenți la atomii din rețea.

Pe baza orbitalilor metalici liberi s-a explicat nu numai posibilitatea existenței structurilor de rezonanță dar și conductibilitatea electrică.

S-a admis astfel că în rețeaua metalică legătura este formată prin perechi de electroni între un atom al rețelei și vecinii săi care se formează și se desfac continuu. Se consideră în acest sens că electronii unui atom vor fi delocalizați, rezonanțe peste toate perechile de atomi din prima vecinătate iar în unele cazuri și din a doua vecinătate.

Numărul de electroni corespunzători unei legături a primit denumirea de indice fracționar al legăturii, număr de legătură sau indice de legătură,  $n$ .

Produsul dintre acest indice  $n$  și numărul de coordinație corespunde valenței atomului. Astfel pentru un metal trivalent care are în rețea în prima vecinătate 12 atomi cei trei electroni se delocalizează pe toate cele 12 legături deci sunt în rezonanță pe cele 12 legături, astfel că fiecărei legături îi revin  $3/12 = 1/4$  electroni pe legătură care este practic indicele sau numărul de legătură ( $n_{12} = 1/4$ ).

Pauling a stabilit o relație între distanțele interatomice din rețeaua metalică ( $D_n$ ) și indicele de legătură  $n$  (52):

$$D_n = D_2 - 0,6 \log n \quad (52)$$

în care  $D_2$  este distanța în legătura covalentă simplă (dată ca sumă a razelor atomice).

Relația a fost folosită cu succes pentru stabilirea distanțelor interatomice fapt care a determinat extinderea sa, într-o formă modificată și la nemetalele aflate în stare solidă (53)

$$D_n = D_2 - 0,7 \log n \quad (53)$$

## POLIMORFISMUL ELEMENTELOR. CORELAREA CU VALENȚA FRAȚIONARĂ

Metoda specifică teoriei legăturii de valență a lui L. Pauling a stabilit pentru staniu o valență metalică de 2,56.



Spectrele de raze X moi, care corespund tranzițiilor electronilor de valență, se caracterizează prin linii foarte apropiate. Aceste date spectrale indică faptul că, în cazul rețelelor metalice, tranzițiile electronilor de valență au loc între orbitali care au energii ușor diferențiate, în funcție de modul de combinare al orbitalilor atomici.

Din intensitatea spectrelor de raze X moi sau obținut informații asupra distribuției electronilor pe diferiți orbitali grupați pe domeniu sau benzi de energie (cu valori cuprinse între 1 și 10 eV).

În rețeaua metalică, spre deosebire de atomul izolat, se admite deci existența unor benzi de energie continue la nivelul cărora electronii se pot delocaliza având o anumită „libertate” de mișcare, fără a avea posibilitatea să părăsească rețeaua, care este înconjurată de o barieră de potențial.

În cazul metalelor din grupele principale care au în stratul de valență un orbital s și trei orbitali p, într-o rețea cu  $n$  atomi, din cei  $4n$  orbitali atomici se formează  $2n$  orbitali de legătură și  $2n$  orbitali de antilegătură. Orbitalii moleculari de legătură și antilegătură fiind într-o anumită măsură degenerați energetic aparțin unor benzi de energie. Partea inferioară a benzii de energie, corespunzătoare orbitalilor moleculari de legătură, deci orbitalilor în care intră electronii de valență a fost numită *bandă de valență*. Orbitalii aparținând diferitelor niveluri energetice din cadrul benzii de valență se ocupă cu electroni conform principiului creșterii energiei acestora, principiului lui Pauli și Hund.

În funcție de numărul de electroni din stratul de valență al atomilor metalului se formează în banda de valență, *banda de legătură* iar porțiunea neocupată din banda de valență devine *bandă de conducție* (în care electronii trec din banda de valență sub influența unei diferențe de potențial sau de temperatură).

Pe baza gradului de extindere a benzii de legătură în cadrul benzii de valență se poate explica tăria legăturilor interatomice din rețelele metalice (și deci densitatea, duritatea, punctele de topire etc.), conductibilitatea electrică și termică.

Astfel, în cazul metalelor alcaline care au un singur electron în stratul de valență, cele  $n/2$  perechi de electroni, ce aparțin unei rețele formate din  $n$  atomi, vor ocupa  $1/4$  (respectiv  $\frac{n}{2} / 2n$ ) din banda de valență,  $3/4$  rămânând bandă de conducție. Cu o bandă de legătură de numai  $1/4$  din banda de valență și o bandă de conducție de  $3/4$  din aceasta, se explică legătura mai slabă dintre atomi și ca o consecință

densitățile, durițile și punctele de topire mai mici ale metalelor alcaline totodată razele atomice și conductibilitățile electrice și termice mari pentru aceste metale.

Creșterea gradului de ocupare al benzii de valență la elementele grupa a II<sup>a</sup>-a, unde cele  $n$  perechi de electroni a celor  $n$  atomi vor ocupa jumătate ( $n/2n$ ) din banda de valență, rămânând numai jumătate din banda de valență pentru banda de conducție. Acest fapt conduce la o conductibilitate electrică și termică mai mică la aceste elemente. Lărgirea benzii de valență conduce însă la o legătură mai puternică, și în consecință densități, duriți și puncte de topire mai mari (comparativ cu metalele alcaline).

Continuarea creșterii gradului de ocupare al benzii de valență la metalele ai căror atomi posedă trei (grupa a III-a) și patru (grupa a IV-a) electroni de valență determină o lărgire a benzii de legătură și o îngustare a benzii de conducție. Acest fapt va determina creșterea densității, duriții, punctelor de topire și scăderea conductibilității. După ocuparea integrală cu electroni a benzii de valență la grupa a IV-a ( $4n/2n$ ) începe completarea orbitalilor de antilegătură din banda de energie. Această completare va avea ca urmare anularea efectului de legare al unui număr corespunzător de electroni din banda de legătură care rămâne ca electroni de nelegătură localizați la un singur atom.

La metalele aparținând grupelor secundare, din cei șase orbitali atomici (un orbital  $ns$  și cinci orbitali  $(n-1)d$ ) se vor forma pentru, o rețea formată din  $n$  atomi,  $3n$  orbitali moleculari de legătură și  $3n$  orbitali moleculari de antilegătură.

În funcție de modul de ocupare al orbitalilor de legătură și antilegătură, care este dependent de numărul electronilor din stratul exterior al atomilor metalelor, proprietățile acestora vor varia corespunzător. Astfel tăria legăturii dintre atomi se intensifică de la grupa a III-a până la grupa a VI-a, determinând o creștere a densității, duriții și punctelor de topire și concomitent o scădere a conductibilității electrice și termice. După grupa a VIII-a, intrarea electronilor în orbitalii de antilegătură ai benzii de energie conduce la o scădere a tăriei legăturii, și în consecință, a densității, duriții și punctelor de topire, dar și la o creștere a razelor atomice și conductibilității electrice și termice.

La interpretarea făcută, trebuie să avem în vedere și aspecte legate de tipul rețelei în care cristalizează metalele respective.

# Capitolul II

## STRUCTURA MATERIALELOR METALICE

### 2.1. STRUCTURA METALELOR

Proprietățile specifice metalelor sunt datorate particularităților stării metalice, respectiv caracterului neorientat al legăturii metalice, mobilității electronilor din banda de valență și distanțelor interatomice mici, urmare a structurilor compacte pe care le adoptă rețelele cristaline ale acestora.

Majoritatea metalelor cristalizează în *rețelele: cubică centrată intern* (sau rețea cubică cu volum centrat), *cubică cu fețe centrate* și *hexagonal compactă*.

În *rețeaua cubică centrată intern* numărul atomilor/celulă elementară este de 2, respectiv 1 atom în centrul, la care se adaugă cei 8 atomi din vârfurile cubului, care aparțin fiecare la 8 cuburi (deci  $8/8$ ). Intersecțiile rețelei sunt octaedrice și tetraedrice (cu volum mai mare decât interstițiile octaedrice). În acest tip de rețea cristalizează V, Cr, Mo, W, Fe( $\alpha$ ), Nb etc.

În *rețeaua cubică cu fețe centrate* numărul atomilor/celulă elementară este de 4, respectiv 6 atomi pe mijlocul fețelor, care aparțin fiecare la 2 cuburi (deci  $6/2$ ), la care se adaugă cei 8 atomi din vârfurile cubului, care aparțin fiecare la 8 cuburi (deci  $8/8$ ). Rețeaua cubică cu fețe centrate este mai compactă decât rețeaua cubică centrată intern (numărul atomilor/celulă fiind dublu). Prezintă interstiții octaedrice și interstiții tetraedrice (cu volum mai mic decât interstițiile octaedrice). În această rețea cristalizează Cu, Ag, Au, Fe( $\delta$ ) Co( $\beta$ ) Ni, Pd etc.

*Rețeaua hexagonal compactă* are 6 atomi/celulă elementară, respectiv 3 atomi dispuși în interiorul celulei, în vârfurile unui triunghi echilateral la jumătatea distanței dintre planul superior și inferior. La aceștia se adaugă 2 atomi de pe mijlocul fețelor (superioare și inferioare), fiecare aparținând la 2 celule elementare (deci  $2/2$ ) și câte 6 atomi aflați pe colțurile hexagonului superior și alți 6 pe colțurile hexagonului inferior, fiecare din aceștia aparținând la 6 celule elementare (deci  $2 \cdot 6/6$ ). În această rețea cristalizează Be, Mg, Zn, Cu, Ti, C( $\alpha$ ) etc.



Metalele nu sunt însă formate, decât în puține cazuri (atunci când solidificarea se realizează în endiții speciale) dintr-o înfinitate de celule elementare identice și identic orientate în întreg volumul cristalului.

Astfel de structuri se obțin prin inițierea cristalizării într-un singur centru al metalului topit, urmată de o răcire lentă pornind din centrul unde a început cristalizarea, deci de la *germenul de cristalizare*.

Într-o variantă a acestui procedeu se introduce în metalul topit un monocristal al metalului, care are rol de germene de cristalizare. Monocristalul se introduce în topitură de metal căruia i se ridică temperatura cu foarte puțin peste temperatura de topire. Răcind încet topitura, atomii se depun ordonat pe fețele monocristalului, respectând orientarea atomilor din rețeaua germenului. Are loc dezvoltarea în timpul acestui proces a unor monocristale mari (chiar de ordinul a 1-2 kg) în care celulele elementare identice și identic orientate se extind în tot cristalul.

Obținerea monocristalelor se poate realiza, în anumite condiții tehnologice și din pulberi metalice.

În cazul metalelor a căror solidificare se realizează printr-o răcire naturală (deci în condiții obișnuite), analiza microscopică a suprafețelor corodate ale acestora, corelată cu măsurătorile de raze X, a arătat că metalele în condiții obișnuite se prezintă sub formă de conglomerate policristaline, formate din cristale microscopice (de circa 25-150  $\mu\text{m}$ ) denumite *cristalite*. Cristalitele aflate în contact unele cu altele au orientări diferite, ceea ce explică atacul diferit al reactanților asupra suprafețelor metalice.

Formarea cristalitelor și deci a structurii de conglomerate policristaline a metalelor se explică prin începerea simultană a proceselor de cristalizare într-un număr mare de centre de cristalizare. Din aceste centre de cristalizare, unde are loc nucleația, cristalele cresc în toate direcțiile (deci nedirecționat) dezvoltându-se (arborescent) până ajung în contact cu cristalele vecine când se produce practic solidificarea completă a metalului.

Fiecare cristalit în parte, luat izolat, este anizotrop. În structura policristalină în care cristalitele au orientări întâmplătoare, anizotropia diverselor cristalite se poate compensa și acest fenomen este cu atât mai pronunțat cu cât cristalitele sunt mai mici și deci mai numeroase. În acest caz materialul în ansamblul său ajunge să se comporte cvasiizotrop, respectiv abaterile de la izotropie să fie mai puțin semnificative.

Aderența perfectă dintre cristalite este atribuită unor legături interfaciale puternice, legături considerate până în prezent o particularitate a legăturii metalice. Astfel, în teoria lui Brillouin se poate admite posibilitatea depășirii de către electroni a barierei de potențial de la limita interfacială, deci o depășire a limitelor zonelor Brillouin dincolo de limita interfacială. Teoria lui Pauling consideră posibilitatea continuării rezonanței structurilor limită dincolo de zona interfacială, prin deplasarea unui electron spre un orbital metalic aflat peste limita interfacială.

## 2.2. STRUCTURA ALIAJELOR

În stare de topitură, cu câteva excepții (ca de exemplu Al și Sb, Fe și Pb) metalele se dizolvă reciproc unele în altele deci sunt mișcibile formând sisteme omogene lichide.

La solidificarea acestor amestecuri omogene lichide se obțin sisteme solide numite *aliaje*. Diferența dintre diferitele tipuri de aliaje se reduce practic la diferența de solubilitate în fază solidă a componentilor respectivi și nu în ultimul rând la interacțiile ce apar la solidificare, între atomii componentilor.

Astfel, la solidificarea topiturilor componentii pot avea mișcibilitate nelimitată (dar aceasta într-un număr limitat de cazuri și nu de puține ori în anumite condiții de răcire), mișcibilitate limitată și mișcibilitate totală.

Aliajele sunt deci materiale metalice omogene sau eterogene formate din doi (aliaje binare) sau mai mulți componenți (aliaje polinare) care conțin în stare solidă formațiuni distincte ce aparțin soluțiilor solide fazelor intermediare, compușilor intermetalici sau unor amestecuri mecanice între componenți.

### 2.2.1. SOLUȚII SOLIDE

În aceste aliaje amestecul componentilor se realizează până la scară atomică, astfel încât atomii unuia dintre elemente intră în celula elementară a celuilalt, deci celula elementară conține atomii ambilor componenți. În funcție de particularitățile de plasare a acestor atomi distingem trei tipuri de soluții solide.

#### 2.2.1.1. Soluții solide de substituție

În acest caz amestecurile omogene din starea lichidă se mențin și în starea solidă în urma unei substituiri nelimitate în rețeaua metalică, a atomilor unuia dintre metale cu atomii celuilalt metal, de unde și denumirea de soluții solide de substituție.

Serii continue de soluții solide de substituție se obțin când elementele cristalizează în același tip de rețea, dimensiunile atomilor lor nu diferă cu mai mult de 15%, diferența dintre electronegativitățile relative este nesemnificativă iar concentrația electronilor de valență este dacă nu identică, foarte apropiată.

Astfel argintul și aurul au o structură cubică cu fețe centrate, raze atomice ce diferă numai cu circa 0,2%, electronegativitățile foarte apropiate și aceeași concentrație a electronilor de valență. Acest fapt explică solubilitatea nelimitată a celor două metale, în stare solidă.

Dacă razele atomice sunt foarte apropiate dar diferă tipul de rețea sau dacă elementele au același tip de rețea metalică dar diferă razele atomice cu mai mult de 15% solubilitatea nu mai rămâne nelimitată.

De asemenea când între elemente apar diferențe ale electronegativităților se restrâng domeniile de existență a soluțiilor solide de substituție, ajungându-se pentru diferențe semnificative la formarea de faze intermediare și chiar compuși.

Un rol important îl are și concentrația electronilor de valențe. Astfel s-a constatat experimental că în general un metal cu valență mai mică are tendința mai mare de a dizolva un element cu valența mai mare, decât invers. Deci practic solubilizarea reciprocă a două elemente unul în rețeaua celuilalt este determinată de concentrația electronilor de valență. Astfel, de exemplu, aurul dizolvat, în procente atomice, până la 30% magneziu în timp ce magneziu dizolvă mai puțin de 0,2% aur.

Acest mod diferit de solubilizare, legat de particularitățile legăturilor interatomice din rețeaua metalică, explică formarea soluțiilor solide terminale (evidențiate în diagramele de echilibru fazic la extremități).

În sensul celor prezentate rezultă că metalele cu valența inferioară pot fi considerate „solvenți” cu o anumită capacitate acceptoare de electroni de valență ai „solvatului”, metalul cu valență superioară. Când numărul electronilor de valență ai „solvatului” crește, scade solubilitatea acestuia în „solvent”. Astfel de exemplu, cupru dizolvă 36% zinc, 18% galiu, 12% germaniu și 9% arsen.

În funcție de modul de organizare al atomilor în rețelele soluțiilor solide de substituție ne putem raporta la următoarele tipuri de soluții solide de substituție.

#### a) *Soluții solide de substituție dezordonată (ideale)*

În cazul ideal al soluțiilor solide de substituție atomii „solvatului” și „solventului” se repartizează total întâmplător în rețea, deci în limitele unei dezordini ideale.

Acest tip de soluții solide de substituție ideale se întâlnesc, deși foarte rar (în multe cazuri obținându-se printr-o răcire rapidă a topiturilor) atunci când interacțiile dintre atomii identici și cei diferiți nu diferă semnificativ.

#### b) *Soluții de substituție reale (amestec de faze)*

Când între atomii de același fel se exercită interacții mai puternice decât între atomii diferiți în timpul răcirii se produc aglomerări locale de atomi identici, dispersate continuu până la o anumită temperatură de agitație termică.

Cele două tipuri de atomi tind deci să se separe și atomii de același fel să se aglomereze cu formarea de „însule” omogene submicroscopice în aliaj.

Structura unui astfel de aliaj va prezenta un amestec mecanic de formațiuni (grăunți) de faze diferite, deci un amestec de faze, acestea având compoziții diferite și în unele cazuri și structuri cristaline diferite. Există cazuri în care formațiunile (grăunții) care constituie fazele diferite nu aparțin metalelor pure ci soluțiilor solide de substituție ale acestora, situații în care avem în sistem un amestec de soluții solide de substituție.

#### c) *Soluții solide de substituție ordonată (suprastructuri)*

În cazul în care interacția dintre atomii diferiți este predominantă se poate obține, la răcire, o distribuție ordonată a atomilor în nodurile rețelei formându-se așa numitele *suprastructuri*. Într-un astfel de sistem format din doi componenți (A și B), cu solubilitate practic totală, începe să cristalizeze din starea lichidă o serie continuă de soluții solide de substituție aproape ideale. Aceste structuri se pot menține la temperatura obișnuită printr-o răcire rapidă. La o răcire lentă însă, se realizează o ordine în distribuția întâmplătoare a atomilor cu formarea unei *suprastructuri*.

Aceste suprastructuri pot să fie extinse la întreg cristalul realizându-se o rețea metalică cu ordine la distanță (ordine globală) sau la o ordine limitată în anumite zone ale cristalului numită ordine locală.

Structura ordonată a soluției solide de substituție se numește *suprastructură* iar rețeaua *suprarețea*.

Odată cu creșterea temperaturii crește și agitația termică în cristal iar distribuția ordonată se distruge. Temperatura la care dispare în întregime ordonarea se numește temperatură Curie-Kurnakov.

Ordonarea particulelor într-o rețea influențează o serie de proprietăți. Astfel, căldura specifică suferă un salt prin trecerea de la starea ordonată în cea dezordonată, conductibilitatea electrică a unui aliaj este mai mare în stare ordonată decât în stare dezordonată etc.

Ordinea în care se realizează distribuția atomilor diferiți în cadrul suprastructurilor se raportează la mai multe tipuri de structuri.

- *Structură de tipul CuZn (alamă -  $\beta$ )*

Acest tip de structură (figura 11) corespunde unui aliaj binar (A-B) cu rețea cubică cu volum centrat, în care, pentru compoziția stoichiometrică, toate nodurile din vârfurile celei elementare sunt ocupate de atomii A (atomii de Cu) iar centrul rețelei cu atomul B (atomul de Zn).

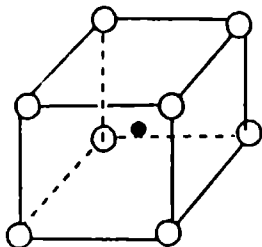


Figura 11. O Cu(A) · Zn(B)

Pentru alama- $\beta$  starea de ordonare se distruge la temperatura de 469°C.

Acest tip de suprarețea se formează în sistemele binare: Cu-Be, Cu-Pd, Ag-Mg, Au-Zn, Fe-Co etc.

- *Structură de tipul AuCu<sub>3</sub>*

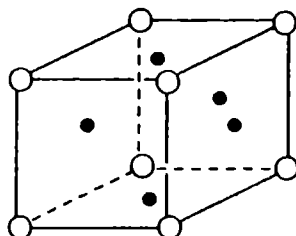
Structura aparține unei rețele cubice cu fețe centrate (figura 12). O astfel de suprastructură de tip AB<sub>3</sub>, pentru sistemul binar Au-Cu, se distruge la temperatura de 392°C când se trece într-o distribuție dezordonată a atomilor.

S-a obținut pentru același sistem binar și suprastructura Au<sub>3</sub>Cu, la care starea ordonată se distruge la o temperatură mai mică de 243°C.

Astfel de suprastructuri se formează în aliajele aparținând sistemelor binare:

Pt-Cu (PtCu<sub>3</sub>), Mn-Ni(MnNi<sub>3</sub>),

Fe-Ni(FeNi<sub>3</sub>), Ga-Ni(GaNi<sub>3</sub>) etc.



O Au · Cu

Figura 12.

- *Structură de tipul AuCu*

Acest tip de structură specifică unor aliaje binare A-B se prezintă sub forma unei rețele tetragonale. Într-un astfel de aliaj cum este cel format de Aur și Cupru, starea ordonată se menține până la temperatura de 312°C.

- *Structură de tipul Fe<sub>3</sub>Al*. În limitele acestei structuri cubice (în linii mari apropiate de rețeaua clorurii de sodiu) distribuția ordonată a atomilor de fer și de aluminiu se menține până la temperatura de 557°C.

- *Structură de tipul MgCd<sub>3</sub>*. Aliajele care formează astfel de suprastructuri prezintă atomii distribuiți într-o rețea hexagonal-compactă.

#### d) *Soluții solide de substituție lacunară*

În cazul acestor aliaje apare deficit de atomi la nivelul rețelelor, în sensul că unele poziții al celui de al doilea component, rămân vacante.

#### 2.2.1.2. *Soluții solide interstițiale (de inserție)*

În acest caz în interstițiile unei rețele „gazdă” intră atomii de aliere care au diametre mult mai mici (carbonul - 1,42 Å, borul - 1,94 Å) comparativ cu al atomilor rețelei gazdă. Rețelele metalice, în care au loc astfel de inserții, aparțin de regulă metalelor tranzionale din seriile Sc-Ni, Y-Pd, La-Pt și Ac-Pa.

Haag a arătat (1931) că în cazul în care razelor atomilor (B) care pătrund în interstiții sunt mai mici sau cel mult egale cu 0,59 din raza atomilor rețelei gazdă (A) nu se produc modificări structurale semnificative. Peste această valoare au loc însă modificări în structura rețelei.

Interstițiile pot fi ocupate, în funcție de condițiile în care se formează soluțiile solide de inserție, parțial sau într-un procent apropiat de o ocupare aproape totală, caz în care însă se produc distorsiuni importante ale rețelei gazdă.

Majoritatea soluțiilor solide de inserție corespund unor compoziții bine definite (descrise de formule de tipul AB, A<sub>2</sub>B, AB<sub>2</sub> și A<sub>4</sub>B). Unele dintre acestea se disting prin durități foarte mari (WC) sau prin puncte de topire ridicate (TaC. circa 3000°C, HfC circa 4000°C) . Soluțiile solide de inserție au aspect metalic.

### 2.2.2. *FAZE INTERMEDIARE*

În cazul în care între componenți se manifestă o solubilitate parțială în stare solidă este posibilă formarea unor faze ce prezintă rețele cristaline esențial diferite de rețelele componenților inițiali. Acest tip de aliaje se numesc *faze intermediare*.

Formarea fazelor intermediare se realizează în cazul în care componenții se deosebesc între ei prin factorul electrochimic, factorul geometric și cel determinat de concentrația electronilor de valență.

În terminologia inițială acest tip de aliaje au fost denumite frecvent și compuși intermetalici. Denumirea, utilizată adesea și în prezent (cu o anumită notă de confuzie față de termenul de compus), nu este pe deplin riguroasă și deci semnificativă, deoarece terminologia era și este impropriu folosită și pentru compuși care nu au legătură intermetalică propriu-zisă. De aceea, se va prefera în cele ce urmează terminologia de faze intermediare, menționându-se particularitățile structurale ale acestora.

Fazele intermediare încadrează de la soluțiile solide de substituție reale cu domenii de existență de la foarte înguste la domenii mai largi, până la compuși cu o compziție stoichiometrică definită.

Un aliaj poate fi o soluție solidă de substituție adevărată la temperatură ridicată și să semene nemijlocit cu un compus la temperatură joasă dacă se formează o suprastructură.

Aceste faze nu pot fi considerate compuși intermetalici decât dacă domeniul lor de existență este foarte restrâns, raportul stoichiometric mic și dacă atomii identici ocupă poziții identice de-a lungul întregii rețele. Astfel, de exemplu, în sistemul binar argint-cadmium faza  $\epsilon$  corespunde formulei  $\text{AgCd}_3$ . În structura hexagonal-compactă a acestui aliaj, atomi de argint și cadmiu nu ocupă însă o poziție echivalentă în întreaga rețea corespunzător suprastructurii  $\text{AgCd}_3$ . În acest caz cele două tipuri de atomi sunt repartizați întâmplător, repartizare corespunzătoare soluțiilor solide de substituție. Deci, în acest caz, nu putem vorbi de un compus intermetalic, datorită absenței unei suprastructuri cu extindere la nivelul întregii rețele, ca în cazul aliajului aur-cupru, la care o răcire lentă sub temperatura de  $400^\circ\text{C}$  conduce la o suprastructură corespunzătoare compusului  $\text{AuCu}_3$ .

Formarea combinațiilor intermetalice propriu-zise este o caracteristică a metalelor cu electronegativități diferite. Acestea sunt caracterizate de o serie de proprietăți metalice mai mult sau mai puțin accentuate față de ale elementelor care le formează. În general conductibilitățile electrice și termice ale acestora sunt inferioare metalelor care le formează dar punctele de topire și duritățile acestora sunt superioare. Aceste proprietăți, asemănătoare cu ale metalelor, dovedesc existența unor legături specifice rețelelor metalice.

Ca urmare a punctelor de topire mai ridicate, combinațiile intermetalice se individualizează în diagramele de solidificare-topire a echilibrelor de faze, prin apariția unor maxime în cazul în care compușii intermetalici sunt congruenți și puncte de inflexiune, ale curbelor lichidus, când compușii sunt incongruenți.

### *Stabilizarea fazelor intermetalice*

Pauling în cercetările privitoare la determinarea distanțelor interatomice în stare solidă constată că acestea nu corespund în toate cazurile valorilor așteptate ca sumă a razelor atomice ale celor două elemente. Astfel, în cazurile atribuite existenței fazelor intermediare, a constatat o contracție a razelor atomice, contracție ce a fost atribuită polarizației atomilor respectivi. Această polarizație a atomilor a fost

corelată cu stabilizarea fazelor intermediare, considerând că în acest proces de polarizare apare un transfer de electroni de la atomii unui element la atomii celui alt element, transfer în urma căruia elementele își măresc reciproc valența metalică, cu rol determinant în individualizarea unor unități structurale.

Pentru a interpreta această stabilizare prin transfer de electroni, urmare a polarizației atomilor, Pauling împarte elementele în patru categorii: elemente hipoelectronice cu valența metalică mai mică de șase, *elemente hiperelectronice* cu valența metalică mai mică de șase dar cu electroni în orbitalii de antilegătură, elemente hiperelectronice cu valență metalică mai mică decât șase datorită cuplării unor electroni din orbitalii de legătură și elemente tampon.

În cadrul elementelor hipoelectronice, Pauling grupează elementele cu valență metalică mai mică de șase, respectiv elementele grupelor: Ia, IIa, IIIb, IVb și Vb, deci metalele cu unul sau mai mulți orbitali de legătură liberi, deci cu deficit de electroni de legătură, de unde și denumirea de elemente hipoelectronice.

Elementele hiperelectronice, dar cu valență metalică mai mică de șase, sunt după Pauling, elementele în stare solidă ale grupei Va și VIa căror electroni prin ocuparea orbitalilor de antilegătură anulează efectul de legătură a unui număr egal de electroni din orbitalii de legătură.

Tot în grupul elementelor hiperelectronice cu valență metalică mai mică de șase sunt grupate și elementele care-și cuplează unul sau mai mulți electroni în cei șase orbitali de legătură (urmare a faptului că cei 2,28 orbitali magnetici/atom sunt total ocupați).

Elementelor tampon li se atribuie o valență metalică constantă pentru că electronii captați se plasează pe orbitali magnetici neocupați total, ocupare care nu afectează valența metalică.

Plecând de la această clasificare, Pauling admite că apariția și stabilitatea fazelor intermediare, respectiv a compușilor intermetalici este datorată măririi valenței metalice.

Se consideră în acest sens că elementele hipoelectronice, cu orbitali de legătură liberi prin câștig de electroni își măresc valența metalică în urma intrării electronilor în orbitalii de legătură.

Elementele hiperelectronice își măresc valența metalică prin cedarea de electroni, fie din orbitalii de antilegătură, fie prin decuplarea electronilor din cei șase orbitali de legătură.

Elementele tampon pot primi electroni de la un atom hiperelectronic care se vor plasa pe orbitalii magnetici neafectând valența



metalică, sau pot ceda electroni de pe orbitalii magnetici ai unor atomi hipoelectronici, valența metalică menținându-se și în acest caz constantă.

Transferul de electroni care duce la stabilizarea fazelor intermediare se realizează mai accentuat când între cele două elemente există o diferență de electronegativitate.

Pauling a stabilit și o relație cu ajutorul căreia calculează distanțele interatomice într-o fază intermediară (54):

$$d_{AB} = r_A + r_B - C(\chi_A - \chi_B) \quad (54)$$

în care  $r_A$  și  $r_B$  sunt razele atomilor celor două componente (A și B), C factor de corecție cu valori între 0,02 și 0,08 și  $\chi_A$  și  $\chi_B$  electronegativitățile relative ale atomilor celor doi componenți.

Foarte rar fazele intermediare au compoziții care să corespundă valențelor uzuale ale elementelor. Acest fapt este o consecință a legăturii intermediare (din aceste faze intermediare) între o legătură covalentă și o legătură cu un anumit grad de ionicitate, în care electronii sunt mai mult sau mai puțin liberi, fiind practic rezonanți pe întreg cristalul.

Există ca urmare mai multe tipuri de faze intermediare, unele dintre acestea putând fi considerate compuși intermetalici propriu-zisi.

### 2.2.2.1. Compuși electrochimici (cu valențe normale)

Acești compuși se întâlnesc în cazul elementelor care diferă sensibil prin electronegativitățile lor astfel încât între atomi se pot stabili legături covalent-ionice care conduc la individualizarea unor structuri de compoziție bine definită. Acești compuși caracterizați prin domenii foarte înguste de solubilitate și raporturi mici între atomi (în general 1:1 și uneori și 2:1) aparțin unor tipuri de structuri cristaline de referință.

#### a) Compuși binari cu structură de clorură de sodiu

Rețeaua este formată prin întrepătrunderea a două subrețele cubice cu fețe centrate. Printre compuși mai importanți se pot enumera: MgSe, CaSe, SrTe, BaTe, SnTe, PbTe, MnTe.

b) Compuși binari cu structură de tip fluorină: PtGa<sub>2</sub>, PtAl<sub>2</sub>, PtSn<sub>2</sub>, AuIn<sub>2</sub>, CoSi<sub>2</sub>.

#### c) Compuși binari și ternari cu structură de tip anti fluorină

În acești compuși antiizomorfi cu cei care cristalizează în rețeaua florinci, dispunerea atomilor A și B în cele două subrețele este inversată. Se cunosc: Mg<sub>2</sub>Pb, Mg<sub>2</sub>Sn, Mg<sub>2</sub>Ge, Mg<sub>2</sub>Se, Li<sub>2</sub>Sn, Li<sub>2</sub>Se, Cu<sub>2</sub>S cât și

compușii ternari: Cu Mg Sb, Cu Mg As, Cu Cd Sb. Majoritatea acestor compuși se remarcă prin proprietăți semiconductoare

**d) Compuși cu structură tip blindă.**

Sunt compuși formați de elemente așezate simetric la stânga și la dreapta grupei a IV în sistemul periodic. În aceste structuri fiecare atom este înconjurat tetraedric de 4 atomi vecini ai celui alt element. Se cunosc compuși de tipul:

-  $A^{II}B^{VI}$ : BeSe, BeS, ZnS, ZnSe, CdSe, ZnTe, CdTe etc.

-  $A^{III}B^V$ : AlSb, GaSb, InSb, AlP, GaP, AlAs, GaAs etc.

Compușii cu acest tip de structură în special cei de tipul  $A^{III}B^V$  au legături predominant covalente. Majoritatea acestor compuși manifestă proprietăți semiconductoare.

**e) Compuși cu structură de tip NiAs**

În acest caz în rețeaua hexagonal compactă a atomilor mai electronegativi se dispun în interstițiile octaedrice atomii electropozitivi. Majoritatea acestor compuși sunt formați de elementele tranziționale ale grupelor  $IV^b$ ,  $V^b$  și  $VI^b$  și uneori chiar din cele ale grupei a  $VIII^b$ . Se cunosc astfel: CrS, FeS, CoS, NiS, FeSe, NiSe, FeTe, PtTe, CrSb, FeSn etc.

Tendința de formare și deci stabilitatea compușilor electrochimici scade odată cu scăderea diferenței de electronegativitate dintre elementele componente (Hume și Rothery).

### 2.2.2.2. Compuși de tip geometric

În acești compuși criteriul predominant de formare îl constituie raportul razelor atomice.

**a. Faze Zintl de tip AB**

Sunt faze intermetalice ale metalelor alcaline și alcalino-pământoase în proporție de circa 50% cu alte elemente pentru care raportul razelor  $r_A/r_B$  este cuprins între 0,73 și 0,9. Aceste faze, ca de exemplu LiAg, LiHg, LiTl, MgTl, CaTl, SrTl etc. au de obicei structură de tip CsCl.

Pentru un raport al razelor  $r_A/r_B$  aproximativ egal cu unitatea acestei faze Zintl cristalizează într-o rețea de tip NaTl (două subrețele de tip diamant, întrepătrunse și deplasate cu o jumătate de diagonală a cubului). În acest tip de aliaje, ca de exemplu NaTl, LiZn, LiCd, LiIn, se

produce o contracție de volum a atomilor, datorită polarizării, ceea ce determină o creștere a stabilizării acestora (urmare a transferului de electroni de la un element la altul cu mărirea reciprocă a valenței metalice).

**b. Faze Zintl de tip  $AB_3$**

Se formează pentru un raport al atomilor  $r_A/r_B$  cuprins între 1,1 și 2,4. Prezintă o rețea cubică cu fețe centrate în care atomii A intră în vârfurile cubului iar cei ai elementului B se plasează în mijlocul fețelor. Se cunosc:  $NaPb_3$ ,  $CaPb_3$ ,  $CaTl_3$ ,  $CaSn_3$ , etc.

**2.2.2.3. Compuși electronici (faze Hume-Rothery)**

Sunt faze intermediare al căror criterii de formare îl prezintă concentrația electronilor de valență, care are una din valorile:  $\frac{3}{2}$  (corespunzătoare fazei  $\beta$  care cristalizează în rețea cubică cu volum centrat),  $\frac{21}{13}$  (corespunzătoare fazei  $\gamma$  care cristalizează într-o rețea cubică complexă cu 52 atomi/celulă elementară) și  $\frac{7}{4}$  (corespunzătoare fazei  $\epsilon$  care cristalizează într-o rețea hexagonal compactă).

În tabelul 2 sunt prezentate câteva exemple în acest sens.

*Tabelul 2*

**Faze Hume-Rothery**

Faza $\beta$		Faza $\gamma$		Faza $\epsilon$	
compoziția	conc. electroni atom	compoziția	conc. electroni atom	compoziția	conc. electroni atom
$Cu_2Zn$	$\frac{1 \cdot 1 + 2 \cdot 1}{2} = \frac{3}{2}$	$Cu_3Zn_8$	$\frac{1 \cdot 5 + 2 \cdot 8}{13} = \frac{21}{13}$	$CuZn_3$	$\frac{1 + 2 \cdot 3}{4} = \frac{7}{4}$
$Cu_3Sn$	$\frac{1 \cdot 5 + 4 \cdot 1}{6} = \frac{3}{2}$	$Cu_3_1Sn_8$	$\frac{1 \cdot 31 + 4 \cdot 8}{38} = \frac{21}{13}$	$Cu_3Sn$	$\frac{1 \cdot 3 + 4 \cdot 1}{4} = \frac{7}{4}$
$AgCd$	$\frac{1 \cdot 1 + 2 \cdot 1}{2} = \frac{3}{2}$	-	-	$AgCd_3$	$\frac{1 + 2 \cdot 3}{4} = \frac{7}{4}$

Se evidențiază din tabelul 2 că trecerea de la o fază la alta are loc cu modificarea concentrației electronilor de valență.

### 2.3. CONSIDERENTE ASUPRA PROCESULUI DE SOLIDIFICARE-TOPIRE

Transformările de fază care se produc în procesul de solidificare-topire, cât și transformările de fază care au loc în stare solidă (pentru metale și aliaje) pe parcursul tratamentelor termice se realizează pe baza deplasării atomilor la scara rețelelor cristaline.

În cazul procesului topire-solidificare, la temperatura de topire  $T_L$  (respectiv de solidificare  $T_S$ ) energia liberă ( $G_L$ ) a topiturii este practic egală cu energia liberă ( $G_S$ ) a stării solide la această temperatură. Deci  $H_L - T_L S_L = H_S - T_L S_S$  sau regroupând termenii, rezultă că  $H_L - H_S = T_L (S_L - S_S)$ . Cum diferența de entalpie  $H_L - H_S$  (sau conținutul caloric) dintre starea lichidă și cea solidă reprezintă căldura latentă molară de topire  $L$ , iar diferența dintre entropia stării lichide și a stării solide,  $S_L - S_S = \Delta S$  reprezintă entropia de topire, se poate scrie:  $\Delta S = \frac{L}{T_L}$

Din valorile variației entropiei pentru o serie de metale, la transformările reversibile topire-solidificare, se evidențiază (tabelul 3) că variația de entropie  $\Delta S$  (care este o măsură a gradului de dezordine) a sistemului la topire, (deci la temperatura de topire), diferă foarte puțin de la un metal la altul.

Tabelu 3

*Variația entropiei ( $\Delta S$ ) în procesul topire-solidificare*

Metal	Tip de rețea	L (cal/mol.at	T <sub>i</sub> (°K	$\Delta S$ (cal/°K mol.at.
Zinc	hexagonal compactă	1560	693	2,20
Cupru	cubică cu fețe centrate	2700	1355	2,0
Plumb	cubică cu fețe centrate	1300	600	2 16

Variația foarte mică a entropiei de topire ne indică că atomii în topitură au o împachetare aproape la fel de compactă ca în cristale cel puțin la o temperatură apropiată punctului de topire.

În acest sens pledează și imaginile de difracție a razelor X prin topituri metalice, în apropierea temperaturilor de topire, imagini care sunt asemănătoare cu cele pentru metale în starea lor cristalină, deosebindu-se totai de imaginile obținute în starea de vapori a acestora. Practic analiza curbelor de distribuție radială a atomilor dedusă din imaginile de difracție la temperatura de topire, ne indică o structură similară, cu cea a

rețelei cristaline, dar degradată, deci o pseudorețea. Degradarea devine accentuată prin creșterea temperaturii peste temperatura de topire.

Existența pseudorețelelor în topituri (cel puțin în apropierea punctelor de topire) presupune că structura topiturilor metalice derivă din structura rețelei cristaline prin apariția unor defecte de rețea (vacanțe sau dislocații de atomi) care se amplifică cu creșterea temperaturii.

Capacitatea topiturilor de a fi subrăcite sub temperatura de topire fără a cristaliza, l-a făcut pe Frank și Bernal să admită că, aceste domenii de ordine deși prezintă o împachetare a atomilor aproape la fel de compactă ca în cristale, nu se pot realiza și menține decât în grupări restrânse de atomi, deci o ordine la scurtă distanță. Urmare, cristalizarea nu se poate realiza decât printr-o reorganizare a structurii lichidului, în jurul acestor grupări de atomi, numite germeni de cristalizare. Imaginile de difracție cu raze X au confirmat ipoteza.

În același sens, imaginile de difracție pe topituri, care solidifică cu formarea de amestecuri eutectice, au evidențiat existența unor structuri distincte pentru fiecare metal component al eutecticului. Această observație permite să se conchidă că în acest caz, pentru intervalul de temperatură de precristalizare, în domeniile de ordine la scurtă distanță atomii de specii diferite nu sunt amestecați. Topitura nu este deci o soluție propriu-zisă.

În cazul topiturilor care solidifică cu formarea unor compuși intermetalici, imaginile de difracție ale acestora sunt total diferite de cele ale metalelor topite care formează compusul. Mai mult, acestea evidențiază existența unor domenii de ordine la scurtă distanță, cu o grupare a atomilor specifică compusului intermetalic, care se formează în stare solidă.

Rezultă din cele prezentate că, formarea structurii în stare solidă este precedată de apariția încă din topitură a unei ordonări similare a atomilor, la scurtă distanță, în cadrul unor pseudorețele.

Solidificarea topiturilor metalice reprezintă un fenomen complex în care au loc procese de transport de masă (prin difuzie dar și prin convecție în urma mișcărilor produse în masa topită) și transport termic (gradient termic creat în topitură la contactul cu exteriorul și degajarea căldurii latente de solidificare). Un rol important revine în acest proces apariției și dezvoltării germenilor de cristalizare.

### 2.3.1. GERMINAREA OMOGENĂ (AUTOGENĂ)

Probabilitatea ca toți atomii unei topituri, să treacă în mod simultan, de la un aranjament ordonat la scurtă distanță într-un aranjament la lungă distanță (deci în masa întregului sistem), este, așa cum evidențiază structura policristalină a metalelor, practic nulă.

Aceste structuri policristaline ne indică faptul că procesul de solidificare se produce pe porțiuni mici în diverse puncte ale topituri, unde atomii sunt grupați într-un aranjament specific rețelei cristaline, dar la scurtă distanță. Aceste grupări de atomi se numesc *germeni de cristalizare* iar procesul prin care se formează, *germinare omogenă sau autogenă*.

Urmărind variația energiei libere pentru unitatea de volum a fazei lichide ( $G_L$ ) și solide ( $G_S$ ), în funcție de temperatură (figura 13) se constată că la temperatura de solidificare-topire ( $T_i$ )  $G_L = G_S$ , respectiv  $\Delta G_v = 0$ , deci forța motrică a transformării în faza solidă fiind nulă cele două faze au aceeași probabilitate de existență.

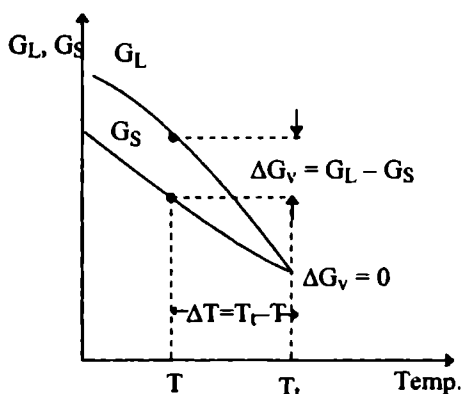


Figura 13

Răcirea topituri până la temperatura  $T$ , determină pentru variația de temperatură  $\Delta T$  o scădere a energiei libere pe unitatea de volum cu  $\Delta G_v$  care acționează ca forță motrică a transformării unității de volum de lichid în solid.

Variația energiei libere  $\Delta G$  la formarea unui embrion sferic de rază  $r$  la solidificarea metalelor pure devine astfel (54):

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \gamma \quad (54)$$

În această relație primul termen (negativ) corespunde forței motrice de formare al embrionului sferic iar termenul al doilea (pozitiv), în care  $\gamma$  este tensiunea superficială (respectiv energia liberă asociată formării unității de suprafață de separare interfazică lichid-solid), reprezintă forța de frânare a transformării în embrionul sferic. La solidificarea topiturilor formate din mai mulți componenți în expresia energiei libere (54) apar și termeni suplimentari.

Considerând variația celor doi termeni ai ecuației (54) precum și a sumei lor în funcție de raza  $r$  a embrionului, pentru o anumită răcire  $\Delta T$  a sistemului se constată un maxim al curbei  $\Delta G$  pentru o anumită rază a embrionului numită raza critică,  $r_c$  (figura 14).

Variația entalpiei libere  $\Delta G$  (la formarea embrionului) în funcție de raza embrionului ne arată că embrionii cu  $r > r_c$  sunt germei viabili care se dezvoltă (creșterea lor fiind însoțită de scăderea energiei libere  $\Delta G$ ) în timp embrioni cu  $r < r_c$  nu sunt viabili ei redizolvându-se în topitură (deoarece creșterea lor este însoțită de o creștere a energiei libere  $\Delta G$ ). Deci practic în diversele puncte va începe cristalizarea decât în jurul

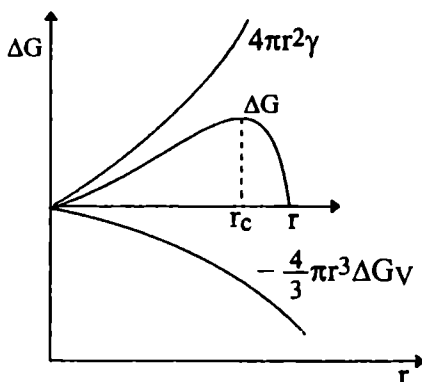


Figura 14

aceor germei care depășesc o anumită rază, raza critică. Cealaltă germei pe măsură ce se formează suferă fenomenul de redizolvare. Expresia razei critice se stabilește din condiția  $\Delta G/dr = 0$ .

Astfel, derivând relația (54) și ținând cont de condiția de mai sus, se obține expresia razei critice (55)

$$-4\pi r_c^2 \Delta G_V + 8\pi r_c \gamma = 0 \text{ respectiv } r_c = 2\gamma/\Delta G_V \quad (55)$$

$$\text{dar: } \Delta G_V = G_L - G_S = (H_L - TS_L) - (H_S - TS_S) = (H_L - H_S) - T(S_L - S_S)$$

$$\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S \quad (56)$$

Înlocuind în relația (56)  $\Delta S$  cu  $\Delta H/T_i$  (variația entropiei cu raportul dintre variația entalpiei și temperatura transformării - temperatura de topire) se obține pentru energia liberă pe unitate de volum expresia (57):

$$\Delta G_V = \Delta H - T \frac{\Delta H}{T_i} = \frac{\Delta H(T_i - T)}{T_i} = \frac{\Delta H \cdot \Delta T}{T_i} \quad (57)$$

Cum variația entalpiei pe unitate de volum ( $\Delta H$ ) se poate exprima prin raportul dintre căldura latentă molară de solidificare  $L$  și volumul molar  $M/\rho$  (unde  $M$  este masa molară iar  $\rho$  densitatea fazei solide) se obține pentru  $\Delta G_V$  expresia (58):

$$\Delta G_V = \frac{L}{M/\rho} \frac{\Delta T}{T_i} \quad (58)$$

care introdusă în expresia (55) se obține pentru raza critică (59):

$$r_c = \frac{2\gamma M}{L \cdot \rho} \cdot \frac{T_i}{\Delta T} \quad (59)$$

Înlocuind în relația energiei libere de formare a germeilor sferici (54) raza  $r$  cu valoarea razei critice  $r_c$  dată de relația (59) cât și energia liberă  $\Delta G_v$  în funcție de  $r_c$  și  $\gamma$  (din expresia 55) se obține energia liberă asociată lucrului mecanic de formare al germeului critic  $\Delta G_{r_c}$  (60)

$$\Delta G_{r_c} = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta T)^2} \left( \frac{M \cdot T_i}{L \cdot \rho} \right)^2 \quad (60)$$

Această expresie pentru  $\Delta G_{r_c}$  ne indică faptul că la temperatura de echilibru  $T_i$ , răcirea fiind nulă ( $\Delta T = 0$ ) lucrul mecanic de formare al germeului de dimensiune critică devine infinit, deci cristalizarea nu poate să se producă. Lucrul mecanic de formare rămâne mare chiar și pentru răciri nesemnificative sub  $T_i$  (deci pentru  $\Delta T$  foarte mic). Când însă gradul de răcire  $\Delta T$  este mai mare, lucrul de formare scade facilitând începerea procesului de solidificare.

În același sens acționează micșorarea tensiunii superficiale. Tensiunea superficială este cu atât mai mică cu cât este mai mare asemănarea între forțele de interacție în cele două faze aflate în contact și în distribuția atomilor.

Tensiunea superficială a suprafeței de separare metal-topitură se poate influența prin introducerea, în concentrații extrem de mici (0,01-0,001%) a unor adosuri solubile care se concentrează în straturile superficiale.

Alături de gradul de subrăcire, un rol important în procesul de cristalizare îl au viteze de germinare sau nucleație ( $v_G$ ) și viteza de creștere a cristalelor ( $v_C$ ).

Din variația acestor doi parametrii cinetici, cu gradul de răcire (figura 15), se evidențiază că pentru grade mici de subrăcire ( $\Delta T_1$ -mic), topitura conduce prin solidificare la o structură policristalină cu cristalite de granulație mare. Acest fapt este datorat vitezei mici de germinare ( $v_G$ ) și vitezei mari de creștere a cristalelor. Amplificarea subrăcirii ( $\Delta T_2$  foarte mare;  $\Delta T_2 \gg \Delta T_1$ ) are ca efect obținerea în stare solidă a structurilor policristaline cu cristalite foarte fine datorită creșterii vitezei de germinare și micșorării vitezei de creștere a cristalitelor.



Accastă influență asupra dimensiunilor cristalelor în materialul metalic policristalin este de mare importanță pentru că numai o structură policristalină cu cristale mici și numeroase asigură materialului metalic o rezistență mecanică superioară.

Din variația celor două viteze, de creștere a cristalelor ( $v_C$ ) și de germinare ( $v_G$ ), funcție de gradul de subrăcire  $\Delta T$ ;

se observă că la grade de subrăcire pentru care viteza de germinare sau nucleație ( $v_G$ ) rămâne încă la valori finite convenabile, viteza de creștere devine neglijabilă și cristalizarea nu se mai produce. La asemenea grade de subrăcire topitura se transformă într-un solid amorf, rigid și fragil, într-o *stare sticloasă*.

Accastă tranziție la *starea sticloasă* nu mai este însoțită de o variație bruscă a volumului specific sau conținutului caloric ca în cazul cristalizării unde volumul specific și schimbul de căldură prezintă o variație bruscă.

În principiu în această stare sticloasă se poate trece din orice topitură cu condiția ca aceasta să fie suficient de rapid răcită pentru a împiedica aranjarea atomilor într-o rețea cristalină.

### 2.3.2. GERMINAREA ETEROGENĂ

Germinarea eterogenă este procesul de germinare pe suprafețe suport preexistente în topitură.

Existența unor suprafețe suport reduc lucrul mecanic de formare al germenilor de cristalizare  $\Delta G_{r_c}$  mărime de care depinde probabilitatea ( $P$ ) de formare a germenilor (61)

$$P = c e^{-\Delta G_{r_c} / RT}$$

La suprafața suportului atomii din topitură continuă structura cristalină a suportului. Acest tip de *germinare*, numită curent *coerentă*, se produce mai ales când există izomorfism între rețeaua cristalină a suportului și a fazei care germinază.

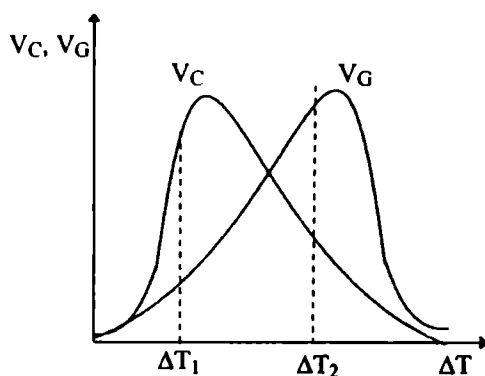


Figura 15

## 2.4. ECHILIBRE TERMICE (DIAGrame DE ECHILIBRE FAZICE)

Echilibrele termice implică o serie de procese care decurg cu modificări ale numărului fazelor dintr-un sistem, modificări care sunt redate prin diagrame ale echilibrelor fazice.

Fiecare fază a unui sistem poate fi formată din unul sau mai mulți componenți, a căror proprietăți variază independent unele de altele. Avem în acest sens: *sisteme unare, binare, ... polinare*.

În funcție de numărul fazelor, sistemele pot fi *omogene* deci formate dintr-o singură fază și *eterogene* deci formate din două sau mai multe faze.

Relația dintre numărul fazelor (F), componentelor (C) și numărul gradelor de libertate (L) cunoscută sub denumirea de legea fazelor sau regula fazelor a lui Gibbs, ne arată că:

$$F + L = C + 2 \text{ (pentru 2 variabile de stare } P \text{ și } T)$$

Dacă una din variabile este constantă (deci P sau T) se obține relația:

$$F + L = C + 1$$

care este operabilă în cazul proceselor de solidificare sau topire la care presiunea P este constantă.

Echilibrele termice, respectiv echilibrele fazice, sunt procese în care componenții implicați (A, B, C etc.) pot fi elemente unitare (ca și în cazul acestui capitol, unde componenții sunt metale) sau compuși chimici bine definiți (oxizi sau alți compuși).

Cunoașterea acestor echilibre termice care implică echilibre fazice importante au o deosebită importanță în descrierea unor transformări pe care le suferă metalele la diverse temperaturi (solidificare-topire, transformări polimorfe) sau care apar la formarea aliajelor și nu în ultimul rând al compușilor chimici.

Cum multe din aceste transformări se produc în fază solidă, la diferite temperaturi, cunoașterea lor este esențială în utilizarea compușilor tehnici anorganici.

### 2.4.1. ECHILIBRE TERMICE ÎN SISTEME UNARE

#### 2.4.1.1. Solidificarea și topirea

În cazul unui sistem unar (deci format dintr-un component), legea fazelor ne indică faptul că topirea și solidificarea, la care coexistă topitura

și solidul (deci 2 faze) se realizează la temperatură constantă, sistemul fiind invariant ( $L = 0$ )

$$2 + L = 1 + 1 ; L = 0$$

până când una din faze dispare (tot solidul s-a topit sau toată topitura a solidificat).

După dispariția uneia dintre faze, sistemul devine univariant ( $L = 1$ )

$$1 + L = 1 + 1 ; L = 1$$

temperatura putând să crească sau să scadă.

Solidificarea și topirea se pot urmări experimental prin analiză termică, respectiv analiza curbelor experimentale de încălzire (figura 16) și de răcire (figura 17).

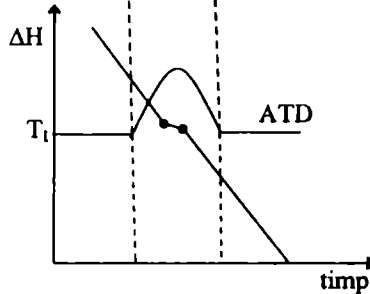
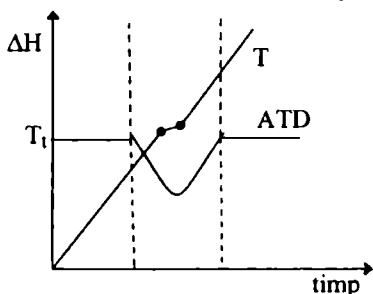
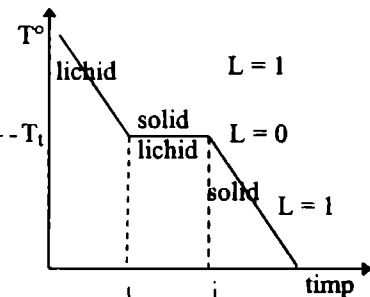
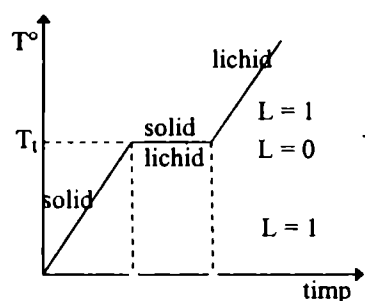


Figura 16

Figura 17

În esență se încălzește solidul cu viteză constantă, temperatura fiind măsurată în probă cu un termocuplu aflat în contact direct cu aceasta. De la temperatura  $T_1$  de la care proba începe să se topească, temperatura rămâne constantă până ce tot solidul s-a topit, deși cuptorul cedează probei căldură în continuare. În această etapă căldura este absorbită de sistem sub formă de căldură de topire, ceea ce face ca temperatura probei să rămână constantă (corespunzătoare varianței  $L = 0$ ). După epuizarea fazei solide are loc o creștere a temperaturii corespunzător varianței  $L = 1$  a sistemului.

În cazul în care se parcurge procesul invers de răcire al topirii (cu viteză constantă) atunci la  $T_i$  apare același polier (fenomenul fiind reversibil) pe care temperatura nu scade cu cea a cuptorului, ci rămâne constantă ca urmare a degajării căldurii de solidificare. După terminarea solidificării, temperatura probei scade odată cu cea a cuptorului în acord cu variația sistemului corespunzător dispariției fazei solide.

De altfel într-un montaj special de analiză termică diferențială (ATD) se pune în evidență efectul endoterm în procesul de topire și cel exoterm în procesul de solidificare pe intervalul de timp respectiv.

### 2.4.1.2. Transformări polimorfe

Trecerea unui component (a unei substanțe) dintr-o modificare structurală în alta, prezintă o temperatură de transformare  $T_p$  la care sistemul este invariant ( $L = 0$ ), așa cum rezultă din legea fazelor pentru transformare:

$$A(\alpha) \rightleftharpoons A(\beta)$$

$$2 + L = 1 + 1 ; L = 0$$

Analiza termică (figura 18) ne evidențiază și în acest caz un polier la  $T_p$  corespunzător celor două efecte: endoterme la încălzire și exoterm la răcire, indicate de analiza termică diferențială.

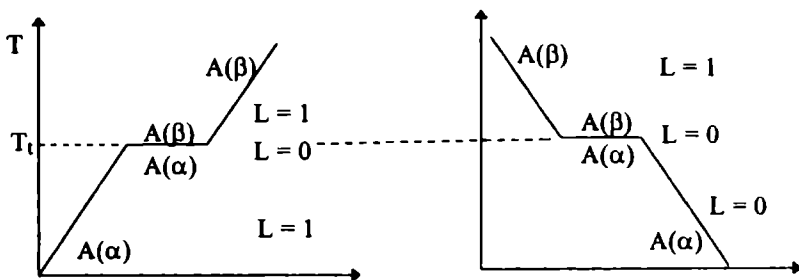


Figura 18

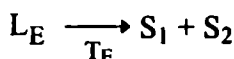
Într-un astfel de sistem la  $T > T_p$  este stabilă modificarea  $A(\beta)$  iar la  $T < T_p$  este stabilă modificarea  $A(\alpha)$ .

### 2.4.2. ECHILIBRE TERMICE ÎN SISTEME BINARE

Spre deosebire de sistemele unare, unde transformările invariante ( $L = 0$ ) aveau loc în cazul topirii, solidificării și transformărilor polimorfe, în sistemele binare sunt posibile și următoarele tipuri de transformări invariante.

- Transformare eutectică

Această transformare constă în solidificarea simultană la o anumită temperatură ( $T_E$ ) a topiturii (L) de o anumită compoziție E (bine definită), într-un amestec de cristale fine  $S_1$  și  $S_2$ , deci:



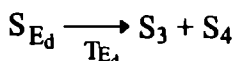
Amestecul de cristale fine ale solidului  $S_1$  și solidului  $S_2$  se numește *amestec eutectic*. Compoziția E a topiturii, la care aceasta se transformă în amestecul eutectic, se numește *concentrație eutectică* iar temperatura  $T_E$  *temperatură eutectică*.

Sistemul prezintă la această temperatură o transformare invariantă ( $L = 0$ ), deci care se desfășoară la temperatură constantă, în acord cu datele experimentale și nu în ultimul rând cu legea fazelor:

$$3 \text{ (deci } L + S_1 + S_2) + L = 2 + 1 ; L = 0$$

- Transformare eutectoidă

Transformarea constă în trecerea unui solid S de compoziție bine definită  $E_d$ , la o anumită temperatură  $T_{E_d}$  simultan în două solide  $S_3$  și  $S_4$ .



Amestecul de cristale fine ale solidului  $S_3$  cu cristalele solidului  $S_4$  se numește amestec *eutectoid*. Compoziția solidului  $E_d$  la care se produce transformarea entectoidală se numește *concentrație eutectoidă*, iar temperatura  $T_{E_d}$  la care se produce transformarea, *temperatură eutectoidă*.

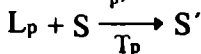
Această transformare corespunde unui proces invariant ( $L = 0$ ):

$$3(S_{E_d} + S_3 + S_4) + L = 2 + 1 ; L = 0$$

cea ce explică temperatura constantă la care se desfășoară această transformare.

- Transformare peritectică

Această transformare corespunde procesului în care prin răcirea unei topituri  $L_p$  de concentrație bine definită  $p$ , în prezența unui solid S, răcit evident la aceeași temperatură  $T_p$ , rezultă un solid  $S'$  respectiv:



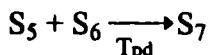
Transformarea corespunde unui proces invariant ( $L = 0$ ) deci care se desfășoară la temperatura constantă  $T_p$ , corespunzător legii fazelor:

$$3(L_p + S + S') + L = 2 + 1 ; L = 0$$

și determinărilor experimentale.

### - Transformarea peritectoidă

Această transformare se produce atunci când la răcire la temperatura  $T_{pd}$  dintr-un solid  $S_5$  și unul  $S_6$  (de compoziții bine definite) aflate într-un sistem unitar, prin transformări de fază se trece într-un solid  $S_7$ ,



Procesul este invariant ( $L = 0$ ), decurgând ca și procesele anterioare la temperatură constantă  $T_p$ , ceea ce este în acord cu legea fazelor

$$3(S_5 + S_6 + S_7) + L = 2 + 1 ; L = 0$$

### Reprezentarea transformărilor în sistemele binare

Compoziția sistemului este redată pe abscisa diagramei. Fiecare punct de pe abscisă indică compoziția în procente a unui amestec format din cei doi componenți notați uzual cu A și B.

Pe ordonată se reprezintă proprietățile urmărite, respectiv temperaturile corespunzătoare transformărilor ce au loc pentru diferite compoziții.

Diagramele echilibrelor termice în sisteme binare se stabilesc cu ajutorul curbelor de răcire, pentru fiecare component în parte (ca și în cazul sistemelor unare) și pentru amestecuri de diferite compoziții.

Curbele de răcire, care ne indică practic variația temperaturii în funcție de timp, pentru un component care nu suferă transformări polimorfe se caracterizează printr-un polier, corespunzător temperaturii constante la care se produce solidificarea (figura 19).

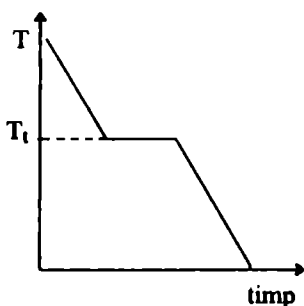


Figura 19

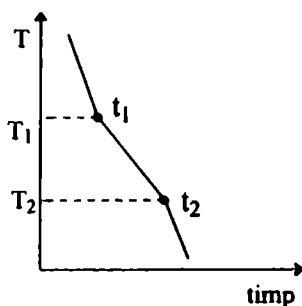


Figura 20

În cazul sistemelor binare la care între componenți se formează soluții solide de substituție, curbele de răcire corespunzătoare diferitelor concentrații își schimbă înclinația în 2 puncte  $t_1$  și  $t_2$ , respectiv prezintă 2

puncte de inflexiune (figura 20). Punctul  $t_1$  corespunde temperaturii ( $T_1$ ) la care începe separarea din topitură a cristalelor soluției solide respective iar punctul  $t_2$  temperaturii ( $T_2$ ) la care soluția solidă de substituție sa solidificat total.

Unind acest prim punct de inflexiune ( $t_1$ ) obținut pentru un număr mare de alte amestecuri ( $t_1^I, t_2^{II}, t_3^{III}$  etc.) se obține *curba liquidus* iar prin unirea celui de al doilea punct de inflexiune ( $t_2$ ) cu cele similare obținute pentru amestecuri de alte compoziții ( $t_2^I, t_2^{II}, t_2^{III}$  etc.) se trasează *curba solidus*.

În cazul în care cele două componente ale sistemului formează în stare solidă un amestec eutectic, punctul  $t_1$  indică temperatura la care începe să cristalizeze din topitură unul din componenți, iar polierul  $t_2, t_3$ , apărut în dreptul celui de al doilea punct de inflexiune, corespunde temperaturii eutectice  $T_E$ , deci temperaturii minime până la care cei doi componenți s-au mai aflat în topitură, respectiv temperaturii constante la care se formează amestecul mecanic al celor doi componenți, amestec de compoziție bine definită (figura 21).

Intervalul dintre  $t_1$  și  $t_2$  este cu atât mai mic cu cât compoziția sistemului este mai apropiată de compoziția amestecului eutectic.

#### 2.4.2.1. Sisteme binare elementare

Acste sisteme corespund cazului când componentul A (cu temperatura de topire  $T_A$ ) și componentul B (cu temperatura de topire  $T_B$ ) sunt total miscibili în topitură (deci în fază lichidă) iar în stare solidă nu formează soluții solide și nici combinații intermetalice.

Pe baza curbelor de răcire ale componenților A și B și a amestecurilor dintre aceștia, la diferite compoziții, se stabilesc diagramele de echilibru fazic al acestor sisteme (figura 22), în care  $T_A$   $T_E$   $T_B$  este curba liquidus iar  $T_A$   $T_E$   $T_B$  curba solidus.

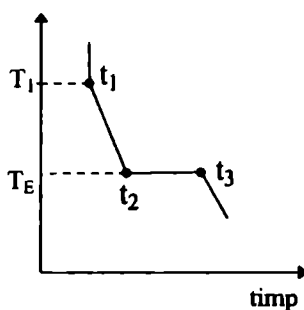


Figura 21

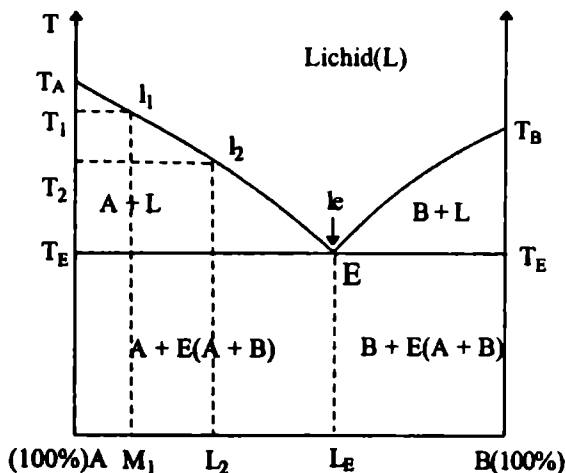


Figura 22

Aceste diagrame permit o analiză de detaliu a proceselor de solidificare-topire ale acestor sisteme.

Considerăm în acest sens un amestec de compoziție  $M_1$ , care se încălzește până ce este adus în stare de topitură completă.

Coborând temperatura amestecului binar AB de compoziție  $M_1$ , se constată că acesta prezintă o mișcibilitate totală până la temperatura  $T_1$ , când din topitura  $l_1$  (intersecția ordonatei punctului  $M_1$  cu curba liquidus) apare primul cristal, care la analiză s-a dovedit că aparține componentului A. Coborând temperatura la  $T_2$ , din topitură continuă să se cristalizeze componentul A astfel încât se ajunge la topitura  $l_2$  de compoziție  $L_2$ . Procesul de cristalizare a componentului A continuă până se ajunge la temperatura  $T_E$ . La această temperatură din topitura  $l_e$  ajunsă la compoziția  $L_E$  cristalizează simultan atât cristale de A cât și de B, până ce întreaga topitură se epuizează solidificându-se

#### a) Solidificarea

Solidificarea unui astfel de amestec binar se poate raporta practic la două etape distincte.

##### Etapa de cristalizare primară

Această etapă care se desfășoară între temperatura  $T_1$  și  $T_E$ , este caracterizată prin cristalizarea din topitură a unui singur fel de cristale (A pentru compoziții cuprinse între A și  $L_E$  și B pentru compoziții cuprinse între  $L_E$  și B), compoziția topiturii variind astfel pe măsură ce temperatura sistemului coboară. Conform legii fazelor ( $F + L = C + 1$ ), în



această perioadă de cristalizare sunt prezente în sistem două faze (o fază lichidă și una solidă) și rezultă că  $2 + L = 2 + 1$ , adică  $L = 1$ , deci sistemul în această etapă este univariant, temperatura fiind factorul variant.

### *Etapă de cristalizare secundară (eutectică)*

Etapă este caracterizată prin cristalizarea simultană din topitură a celor doi componenți A și B. În această perioadă compoziția topiturii rămâne neschimbată. Fiind prezente trei faze în echilibru în sistem (o fază lichidă și două faze solide A și B), rezultă conform legii fazelor  $3 + L = 2 + 1$ , adică  $L = 0$ . Sistemul în această etapă de cristalizare este invariant, respectiv există o anumită temperatură la care topitura  $l_e$  și cele două faze solide (A și B) pot coexista.

Temperatura rămâne astfel constantă în această transformare eutectică, până ce una din faze se epuizează, și anume faza lichidă, după care temperatura poate scădea. După ce masa s-a solidificat complet, aceasta este formată din componenții solizi A și B.

Sub aspect cristalografic, componentul format în cristalizarea primară apare la microscopul metalografic sub forma unor cristale bine dezvoltate datorită intervalului larg de temperatură ( $T_1 - T_E$ ) pe care cristalele au timp să se mărească. Cei doi componenți care cristalizează simultan în etapa secundară sub formă de amestec eutectic apar la microscopul metalografic ca microcristale, slab dezvoltate, datorită timpului scurt în care se produce cristalizarea.

### *b) Topirea*

*Topirea* unui amestec binar comportă procesul invers solidificării. Astfel considerând același amestec  $M_1$ , căruia i se ridică treptat temperatura, ajungându-se la temperatura  $T_E$ , apare o primă topitură de compoziție  $L_E$ , a eutecticului. Trece deci în topitură, din masa de solid, numai componentul B cu o parte din componentul A corespunzător compoziției procentuale a eutecticului, restul de component A rămâne netopit. *Temperatura rămâne constantă* (proces invariant) *până ce se formează topitura cu compoziția corespunzătoare eutecticului, respectiv până la completa topire a componentului B și numai după aceea are loc o creștere a temperaturii când în topitură încep să intre noi cantități din componentul A; topitura se îmbogățește astfel, prin creșterea temperaturii, în componentul A, aceasta schimbându-și compoziția până la  $M_1$ , corespunzătoare temperaturii  $T_1$ . Peste această temperatură întreaga masă este complet topită.*

Deci, topirea unui astfel de amestec binar începe la temperatura eutectică ( $T_E$ ) și se termină la  $T_1$ .

La un astfel de amestec binar nu se poate vorbi de punct de topire-solidificare ci de un interval de topire sau de solidificare cu excepția amestecului eutectic, de concentrație bine definită.

Toate amestecurile cu compoziții cuprinse pe diagramă (figura 22) între A și  $L_E$  au o solidificare asemănătoare cu cea a amestecului  $M_1$ , adică cristalizarea primară începe cu depunerea din topitură a componentului A. Toate amestecurile cu compoziții pe diagrama din figura 22, cuprinse între  $L_E$  și B la solidificare începe să cristalizeze primar componentul B.

Singurul amestec pentru care procesul de solidificare-topire, decurge la punct fix, ca și pentru componenții puri, este amestecul eutectic.

O comportare în acest sens o întâlnim în cazul unor sisteme ca: Sn-Pb, Pb-As, Pb-Sb, Cd-Bi etc.

În figura 22 a se prezintă cazul particular al sistemului binar Cd-Bi cu cele cinci domenii fazice și anume: I (topitura de Cd și Bi), II (topitură + cristale de Bi), III (topitură + cristale de Cd), IV (amestec eutectic + cristale de Bi) și V (amestec eutectic + cristale de Cd).

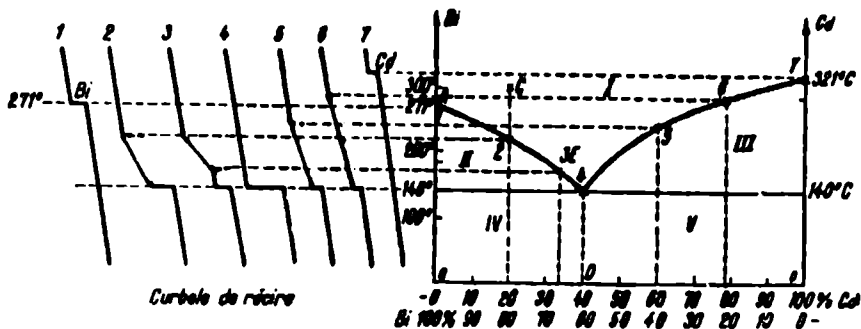


Figura 22 a

În amestecurile IV și V eutecticul poate fi considerat dizolvantul iar bismutul și respectiv codiniu dizolvatul.

### c) Stabilirea cantitativă a compoziției fazice în procesul de solidificare-topire a sistemelor binare elementare

Diagramele de echilibru fazic, permit nu numai descrierea calitativă a proceselor de solidificare-topire la compoziții bine definite, ci și o



$$\text{- topitura } l_2, \text{ în cantitate de } (G - S) = G \frac{\overline{AM}}{\overline{AL}_2}$$

aflate în raportul:

$$\frac{\text{cantitate de lichid } (l_2)}{\text{cantitate de solid } (A)} = \frac{\overline{AM}}{\overline{ML}_2} = \frac{\overline{am}}{\overline{ml}_2}$$

care provin din amestecul de compoziție M cu greutate G, ceea ce este justificat de suma cantităților celor două faze:

$$\text{cantitate solid} + \text{cantitate lichid} = G \frac{\overline{ML}_2}{\overline{AL}_2} + G \frac{\overline{AM}}{\overline{AL}_2} = G \frac{\overline{AM} + \overline{ML}_2}{\overline{AL}_2} = G$$

Deci pentru un amestec dat M (de greutate G) raportul dintre faza lichidă  $l_2$  (de greutate  $G - S$ ) și faza solidă (de greutate S) aflate în echilibru la o anumită temperatură  $T_2$  este egal cu raportul segmentului ( $am$ ) dat de punctele amestec  $m$  - component solid  $s$  ce cristalizează (A) și segmentul  $ml_2$  dat de punctele amestec  $m$  - faza lichidă  $l_2$ , la temperatura respectivă.

Exprimarea compoziției fazei lichide și solide aflate în echilibru la o temperatură dată în funcție de segmentele de pe abscisă îndreptățește un paralelism între cuplul de forțe ce apar la compunerea forțelor paralele (concurente) din mecanică (figura 24), pentru care  $F_1/F_2 = b_2/b_1$ , și cuplul de forțe (greutatea fiind forța cu care sunt atrase spre pământ corpurile aflate în câmp gravitațional -  $G = m.g$ ) ce se află la echilibru de topire între greutatea solidului format (forța S) și greutatea lichidului rămas ( $G-S$ ), ca rezultat al topirii amestecului (forța G).

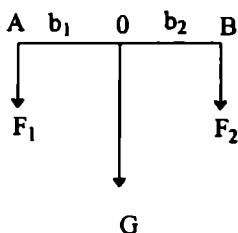


Figura 24

În acest sens, în conformitate cu regula pârgheii din mecanică, vectorul  $G$  aplicat în punctul  $m$  al pârgheii  $al_2$  (figura 23) se descompune în componentele sale  $S$  și  $G-S$  aplicate la extremitățile pârgheii, conform proporționalității între brațele pârgheii.

Rezultă deci, în conformitate cu această regulă, că un aliaj M (de greutate G) trece la o temperatură dată ( $T_2$ ) într-o fază solidă (de greutate S) care rămâne în echilibru cu o parte din faza lichidă (de greutate  $G-S$ ) din care provine. Conform cu „legea pârgheii” de descompunere a forței  $G$ , în cele două forțe concurente  $S$  și  $G-S$ , se păstrează proporționalitatea cu brațele pârgheii, conform legilor mecanicii (figura 23).

Ca urmare, componența procentuală a celor două faze, aflate în echilibru la o temperatură dată ( $T_2$ ), se poate reduce practic la trasarea, pentru sistemul prezentat de diagrama de echilibre fazice, a epurei acestuia (figura 23), după cum urmează.

Astfel din punctul I, rezultat pe ordonata ridicată din A, unind B cu  $l_2$  se duce dreapta  $l_m$ , care intersectează abscisa în K. Pârghia  $aml_2$  este adusă astfel la scara 100; brațele pârghiei  $ma$  și  $ml_2$  devin proporționale cu KA și KB, ceea ce înseamnă că din cantitatea G a amestecului M rezultă un procent de solid (cristale A) de KB% și de topitură de AK%.

Aplicațiile cantitative, ale diagramelor echilibrelor fazice, privind proporția de fază lichidă și solidă, la o anumită temperatură, au o deosebită importanță. Se pune problema de a se stabili compoziția unei mase solide care, adusă la o temperatură T, să treacă într-o anumită proporție în fază lichidă, sau se poate pune problema de a se determina temperatura T la care o masă solidă de compoziție M să treacă cu un anumit procent în fază lichidă deci în topitură.

În cazul maselor ceramice proporția în faza lichidă, la o anumită temperatură T, exprimă gradul de vitrifiere sau clincherizare a masei ceramice; în procesul tehnologic dacă la „arderea” acesteia, cantitatea de fază lichidă este prea mare, atunci masele arse se deformează în cuptor; o cantitate prea mică de fază lichidă face însă ca masele arse să rămână poroase. Rezultă deci importanța cunoașterii procentului între cele două faze la o anumită temperatură.

Astfel pe baza diagramelor de echilibre termice, respectiv fazice, pentru un amestec binar simplu AB, se poate determina compoziția M a acestuia, pentru care la temperatura T, acesta să mențină în echilibru fazic C% fază lichidă (topitură) și restul fază solidă.

În acest sens se construiește epura diagramei. Deci din T se duce abscisa T-I. Se unește apoi B cu I și se prelungește până întâlnește ordonata punctului A în I. Se unește procentul de C% de pe abscisa AB cu punctul I și se stabilește punctul m, pe abscisa temperaturii T, respectiv pe pârghia Tml. Se coboară ordonata punctului m și se obține pe abscisa AB, punctul M corespunzător compoziției căutate (figura 25).

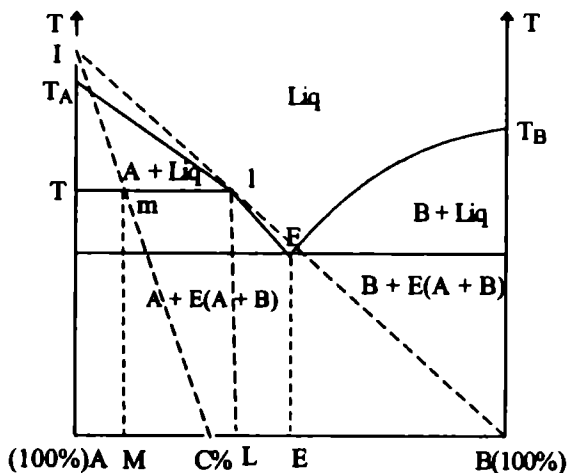


Figura 25

#### d) Efecte termice în procesul de topire-solidificare

Analizând curbele de topire-solidificare pe baza cărora s-au trasat diagramele de echilibru fazic pentru sistemele binare AB (figura 26) se constată că acestea prezintă inflexiuni, în funcție de compoziție, la diferite temperaturi și un palier la aceeași temperatură  $T_E$  pentru toate amestecurile, dar de dimensiuni diferite ( $ab$ ,  $a_1b_1$ ,  $a_2b_2$  etc.).

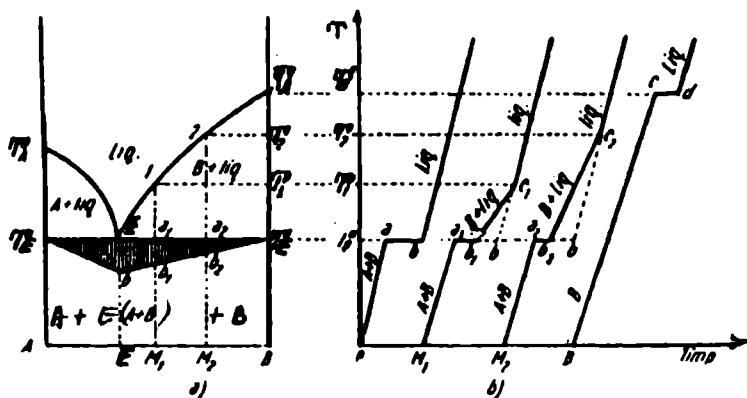


Figura 26. Efecte termice la sisteme binare

Amestecul eutectic E are la temperatura  $T_E$  polierul  $ab$  cel mai pronunțat, ceea ce corespunde efectului endoterm al topirii întregii mase la punctul eutectic, respectiv efectului exoterm la solidificarea întregii mase eutectice. Amestecului  $M_1$  îi corespunde, la temperatura  $T_E$ , un

palier  $a_1b_1$  mai mic, amestecului  $M_2$  la aceeași temperatură  $T_E$  un palier  $a_2b_2$  și mai mic ș.a.m.d. Acest fapt este datorat unui efect termic mai mic, întrucât cantitatea de masă solidă care se formează în topitură la răcire, respectiv cantitatea de masă solidă ce intră în topire la încălzire, este mai mică.

În cazul probei  $M_1$  (încălzită constant) se constată că după procesul endoterm (compensat cu creșterea constantă a temperaturii cuptorului) în urma căruia la temperatura  $T_E$  se topește masa de amestec eutectic, curba de încălzire are un prim punct de inflexiune  $b_1$  chiar la temperatura  $T_E$  urmat de un al doilea punct de inflexiune  $c_1$  la temperatura  $T_1$ . Pe acest interval de temperatură  $T_E-T_1$ , curba de încălzire a masei  $b_1c_1$  ne descrie topirea treptată a componentului B, pe măsura ridicării temperaturii, urmare a efectului endoterm constant în acest interval. La temperatura  $T_1$  cel de-al doilea punct de inflexiune  $c_1$  ne indică sfârșitul etapei de topire și a componentului B, deci a efectului endoterm, creșterea temperaturii cuptorului fiind preluată de topitura formată sub formă de energie cinetică.

Comparându-se efectul termic total a unui astfel de amestec ( $M_1$ ) cu cel dat de amestecul eutectic, dacă cei doi componenți A și B au călduri de topire practic egale, se constată egalitatea lor; respectiv:  $ab = a_1b_1 + b_1b$ . Luând în considerare și amestecul  $M_2$  rezultă ca și în cazul precedent că:  $ab = a_1b_1 + b_1b = a_2b_2 + b_2b$ .

Din relațiile de mai sus se evidențiază că efectul termic la punctul invariant  $T_E$  este diferit la amestecurile binare, fiind maxim pentru amestecul eutectic, nul pentru componenți și cu valori mai mult sau mai puțin apropiate de ale eutecticului, pentru diferite amestecuri. Efectul termic în cazul acestora este cu atât mai apropiat de al eutecticului cu cât compoziția acestora este mai apropiată de acesta.

Variația efectului termic este figurată pe diagrama de echilibre fazice, a sistemului binar AB, prin triunghiul cu vârfurile  $T_E$  b  $T_E$ . În această reprezentare E-b,  $a_1b_1$ ,  $a_2b_2$  ș.a.m.d., sunt practic palierele curbelor de topire-solidificare care descriu efectele termice pentru fiecare amestec binar la  $T_E$ .

Dacă efectele termice descrise de palierele  $a_1b_1$ ,  $a_2b_2$  etc. se raportează la scara 100 atunci acestea pot da procente de fază lichidă pentru fiecare amestec în parte ( $M_1$ ,  $M_2$  etc.) la temperatura  $T_E$ .

Determinarea efectului termic al amestecurilor binare s-a impus ca o metodă experimentală pentru stabilirea conținutului fazei lichide la o anumită temperatură.

e) *Transformări polimorfe în prezența fazei lichide*

În cazul în care unul din componenți, de exemplu componentul A, are două stări polimorfe  $A(\alpha) \xrightleftharpoons{T_1} A(\beta)$ , iar temperatura de transformare polimorfă  $T_1$  este mai mare ca temperatura eutectică  $T_E$ , transformarea polimorfă se produce în prezența fazei lichide.

Curba liquidus a diagramei de echilibru prezintă în acest caz un punct de inflexiune  $t$  (figura 26 a) și un eutectic E.

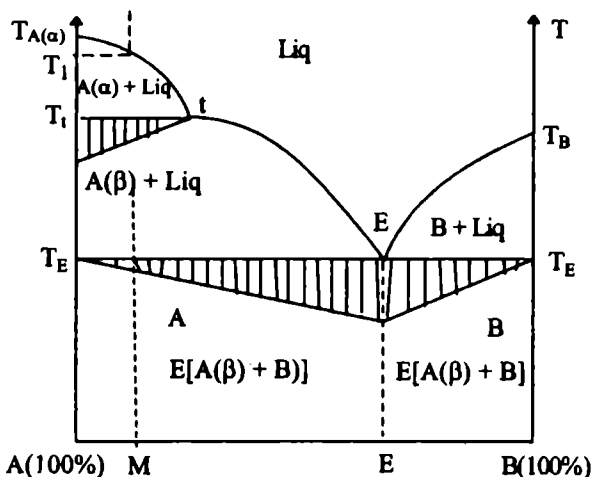


Figura 26 a

Solidificarea unui amestec M, aflat în câmpul de cristalizare a componentului A care suferă transformarea polimorfă, se realizează în patru etape.

În *prima etapă*, la  $T_1$  începe cristalizarea  $A(\alpha)$  din lichid. Cristalizarea primară a componentului  $A(\alpha)$  continuă până la temperatura  $T_i$  corespunzătoare punctului de inflexiune  $t$ . În această perioadă sistemul este univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ), fiind în prezență două faze.

În *a doua etapă*, la temperatura  $T_i$ , are loc transformarea polimorfă

$A(\alpha) \xrightleftharpoons{T_1} A(\beta)$ , când în sistem se găsesc trei faze [ $A(\alpha)$ ,  $A(\beta)$ , Liq]. Sistemul fiind invariant ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) temperatura rămâne constantă până ce  $A(\alpha)$  se epuizează transformându-se complet în  $A(\beta)$ .

*Etapă a treia* se desfășoară într-un sistem univariant de la temperatura  $T_i$  până la  $T_E$  cu cristalizarea din lichid a modității  $A(\beta)$ . Din lichid se cristalizează în continuare  $A(\beta)$  pe măsura scăderii temperaturii, până se ajungă la compoziția eutecticului E.



Ultima etapă, a patra, se desfășoară la temperatură constantă  $T_E$ , când din topitura E, cristalizează simultan  $A(\beta)$  și B. Temperatura rămâne constantă (sistemul fiind invariant  $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) la  $T_E$  până la epuizarea fazei lichide când s-a produs solidificarea completă a eutecticii alcătuit din amestecul  $A(\beta)$  și B.

Repartiția efectelor termice la punctele invariante ne arată că la temperatura de transformare polimorfă  $T_i$  apare un efect termic care are un maxim la componentul pur A și se anulează la inflexiunea de transformare t pe curba liquidus, deosebindu-se astfel de inflexiunea de incongruență i unde efectul termic este maxim (figura 29).

### f) Transformări polimorfe în fază solidă

Acest tip de transformare polimorfă  $A(\alpha) \xrightarrow{T_i} A(\beta)$  se realizează în cazul în care temperatura de transformare polimorfă  $T_i$  este mai mică decât temperatura eutectică  $T_E$ . Diagrama echilibrelor fazice (figura 26 b) ne arată că în acest caz, un amestec M aflat în compusul de cristalizare a componentului B începe cristalizarea, care se desfășoară în trei etape, cu componentul B.

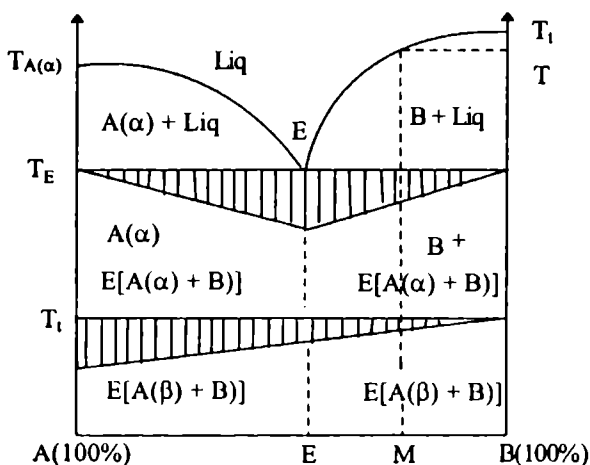


Figura 26 b

Astfel în prima etapă, după apariția primelor cristale la temperatura  $T$ , componentul B continuă cristalizarea din topitură până la temperatura  $T_E$ .

În etapa a doua la temperatura  $T_E$  cristalizează simultan  $A(\alpha)$  și B, din topitura ajunsă la compoziția eutectică, cu formarea amestecului eutectic.

Etapa a treia se desfășoară în faza solidă la temperatura  $T_1$ , când prin transformare fazică se produce transformarea polimorfă:  $A(\alpha) \xrightarrow{T_1} A(\beta)$ . Temperatura rămâne staționară la  $T_1$  până tot  $A(\alpha)$  a trecut în  $A(\beta)$ . Transformarea se produce la punct fix deoarece având 3 faze [ $A(\alpha)$ ,  $A(\beta)$  și  $B$ ] sistemul este invariant ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ).

La temperatura obișnuită masa solidificată este formată în acest caz din  $A(\beta)$  și  $B$  sub formă de amestec eutectic.

#### 2.4.2.2. Sisteme binare cu compuși (combinații intermetalice congruente)

Considerăm un sistem binar  $A-B$ , în care între cei doi componenți se formează un compus (combinație intermetalică) definit de formula  $A_mB_n$  cu o compoziție indicată pe abscisa diagramei. Dacă compusul este congruent (deci se topește fără descompunere - la punct fix) curba liquidus care ne dă temperaturile de topire a tuturor amestecurilor binare, a celor două componente ( $A$  și  $B$ ) și a compusului  $A_mB_n$  va fi caracterizate prin 3 maxime ( $T_A$ ,  $T_{A_mB_n}$  și  $T_B$ ) și 2 minime ( $E_1$  și  $E_2$ ) corespunzătoare formării a 2 amestecuri eutectice (figura 27).

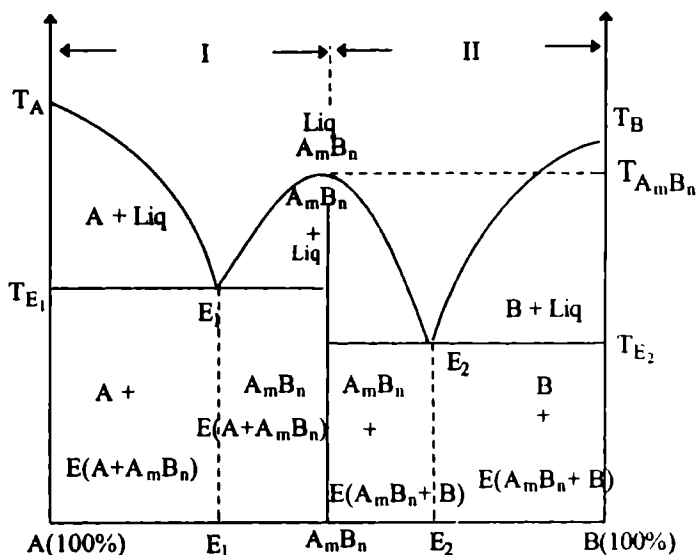


Figura 27

Sistemul binar (A-B), în care între componenții A și B se formează un compus (combinație intermetalică), se împarte în două subsisteme binare elementare (I și II) numite *câmpuri de paragenză*, având fiecare câte un eutectic.

Pentru fiecare câmp de paragenză în parte, sfârșitul solidificării sau începutul topirii, are loc la temperatura eutecticului câmpului de paragenză respectiv. Astfel la amestecurile din câmpul de paragenză  $A-A_mB_n$  (I) începe topirea (respectiv se termină solidificarea) la temperatura  $T_{E_1}$  corespunzătoare eutecticului  $E_1$  iar la cele din câmpul de paragenză  $A_mB_n-B$  (II) acestor procese le corespunde temperatura  $T_{E_1}$  specifică eutecticului  $E_2$ .

Amestecurile situate într-un anumit câmp de paragenză, au drept constituenți finali în stare solidă amestecul componenților marginali ai câmpului respectiv, numiți *constituenți de paragenză*.

Astfel în câmpul de paragenză  $A-A_mB_n$  (I) se formează amestecul eutectic  $E(A+A_mB_n)$  de compoziție corespunzătoare eutecticului  $E_1$ , iar în câmpul de paragenze  $A_mB_n-B$  (II) se formează amestecul eutectic  $E(A_mB_n+B)$  de compoziție corespunzătoare eutecticului  $E_2$ .

În stare solidă se disting alături de amestecul de cristale fine ale eutecticelor respective și cristale mai mari a unuia din componenți, formați în etapa de cristalizare primară pe un interval de temperatură și într-un timp mai îndelungat (condiții în care cristalele au avut un timp mai mare să se dezvolte în jurul germinilor de cristalizare). În acest sens pentru compoziții cuprinse între A și  $E_1$ , apar cristale mai mari de A, pentru compoziții cuprinse între  $E_1$  și  $A_mB_n$  cristale mai mari de  $A_mB_n$  ș.a.m.d. alături de eutecticele respective.

Considerentele referitoare la aplicațiile cantitative și la efectele termice din cazul sistemelor binare elementare sunt valabile pentru fiecare subsistem de paragenză în parte.

Alături de cazul în care în sistemul binar (AB) se formează un singur compus, respectiv o singură combinație intermetalică, ca de exemplu sistemul Mg-Pb prezentat în figura 27 a, există și numeroase cazuri în care cei doi componenți formează mai multe combinații intermetalice (de exemplu în sistemul binar Ag-Sr se formează  $Ag_2Sr$  cu p.t =  $667^\circ C$ ,  $AgSr$  cu p.t =  $680^\circ C$ ,  $Ag_3Sr_3$  cu p.t =  $757^\circ C$  și  $Ag_5Sr$  cu p.t =  $781^\circ C$ ).

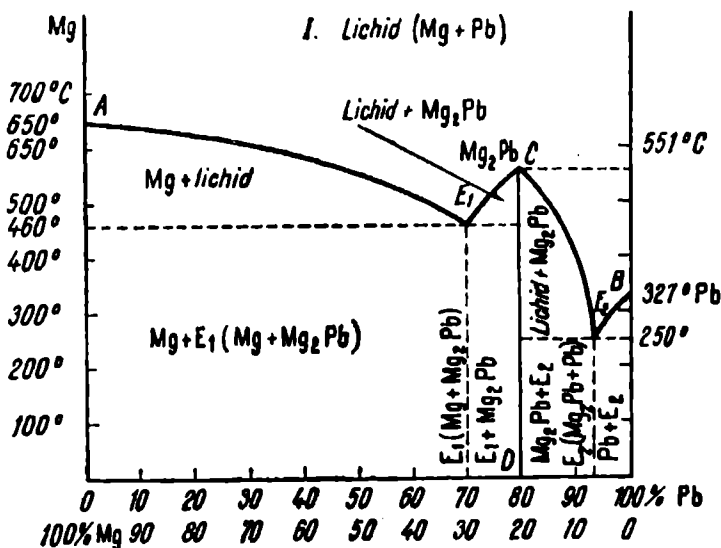


Figura 27 a. Aliaje binare cu forme de combinații intermetalice. Sistemul Mg-Pb.

În acest caz diagramele de echilibru fazic prezintă mai multe subsisteme de paragenză, fiecăruia corespunzându-i un eutectic. Astfel pentru sistemele cu doi compuși diagramele sunt formate din trei subsisteme de paragenză, pentru cele cu trei compuși din patru subsisteme de paragenză ș.a.m.d.

Deși prezentate în cadrul sistemelor metalice (pentru a interpreta formarea aliajelor) diagramele de echilibru fazic își extind utilitatea pentru descrierea riguroasă a sistemelor care conduc la formarea de compuși chimici. De altfel o interpretare a formării compușilor chimici, fără a se lua în considerare diagramele de echilibre fazice, pentru multe dintre acestea este practic imposibilă.

Astfel, în figura 27b se prezintă spre exemplificare diagrama simplă a sistemului binar CaO-SiO<sub>2</sub> cu trei eutectice.

Între CaO și SiO<sub>2</sub> se formează câteva combinații (a căror compoziții sunt prezentate prin formulele oxidice) și anume: CaO · SiO<sub>2</sub>, 2CaO · SiO<sub>2</sub>, 3CaO · SiO<sub>2</sub>, 3CaO · 2SiO<sub>2</sub>. Cea mai stabilă este combinația 2CaO · SiO<sub>2</sub> (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), al cărui punct de topire prezintă un maxim destul de pronunțat. Combinația CaO · SiO<sub>2</sub> (CaSiO<sub>3</sub>) este mult mai puțin stabilă disociind parțial chiar la temperatura de topire cu un maxim slab niarcat. Combinația 3CaO · SiO<sub>2</sub> se descompune fără topire în 2CaO · SiO<sub>2</sub> și CaO la 1900°C.

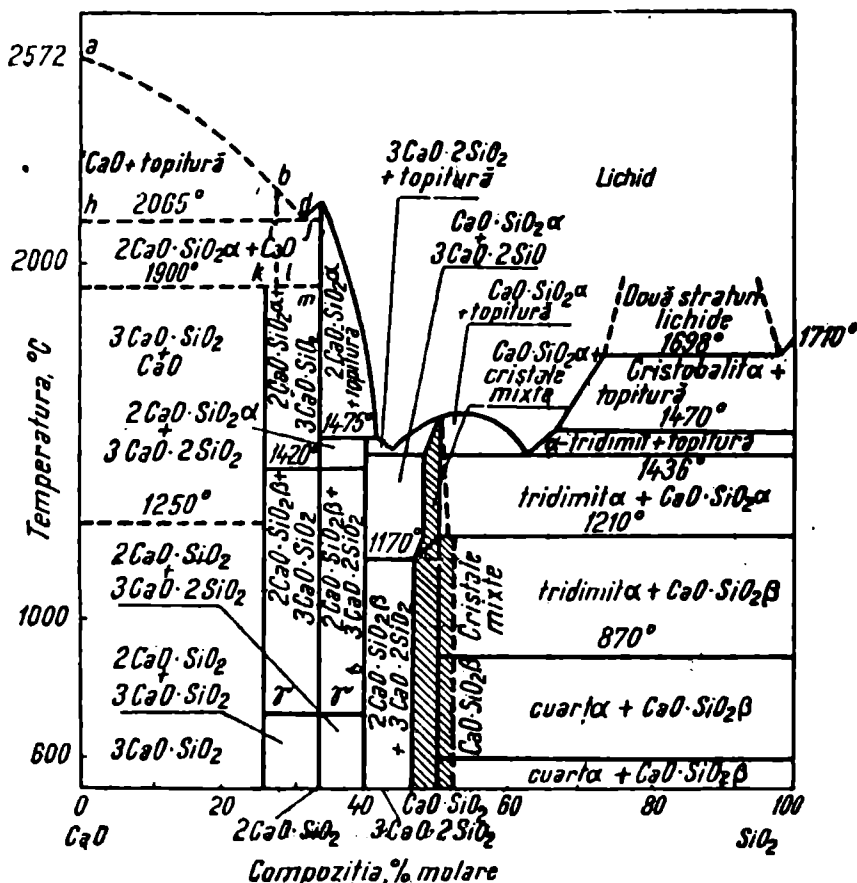


Figura 27 b. Diagrama de stare a sistemului CaO-SiO<sub>2</sub>.

Într-un interval redus de compoziție se formează și soluții solide. Astfel CaO · SiO<sub>2</sub> poate forma soluții solide atât cu 3CaO · SiO<sub>2</sub> cât și cu SiO<sub>2</sub> dizolvând un compus sau altul în proporție de aproximativ 2%.

Cantitățile relative ale diferitelor combinații formate vor depinde de compoziția topiturii inițiale. Astfel la răcirea unei topituri ce conține 72,5% CaO și 27,5% SiO<sub>2</sub> de la temperatura de 2140°C (b) până la 2065°C (d) se vor separa cristale de CaO. La această temperatură corespunzătoare eutecticului (67,5% CaO și 32,5% SiO<sub>2</sub>) se va solidifica total (temperatura menținându-se constantă) amestecul eutectic format din CaO și cristale de 2CaO · SiO<sub>2</sub>. Răcind eutecticul format la 1900° începe formarea (în fază solidă) a compusului 3CaO · SiO<sub>2</sub> din CaO și 2CaO · SiO<sub>2</sub>. Cantitatea de 3CaO · SiO<sub>2</sub> va crește la temperatură

constantă până la consumul total de CaO sau de  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ , astfel că în funcție de compoziție, în masa solidă va rămâne și CaO sau  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  alături de  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (sau numai  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  dacă compoziția corespunde acestei combinații. La  $1420^\circ\text{C}$  are loc transformarea de fază din forma  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\alpha$ ) în  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ( $\beta$ ), ca la  $675^\circ\text{C}$   $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  să se transforme din forma  $\beta$  în forma  $\gamma$ .

### 2.4.2.3. Sisteme binare cu compuși (combinații intermetalice) incongruenți (incongruente) în prezența fazei lichide

Compușii incongruenți nu au punct de topire deoarece aceștia se descompun înainte de a trece în stare de topitură, deci la o temperatură inferioară acesteia. Astfel de compuși nu sunt deci stabili peste o anumită temperatură, numită *temperatură de incongruență*.

În cazul în care într-un sistem binar (A-B) se formează un compus incongruent  $A_mB_n$ , în prezența fazei lichide, în diagrama de echilibre faze curba liquidus prezintă un eutectic  $E_1$  și un punct de inflexiune  $i$  numit *punct de incongruență* (figura 28).

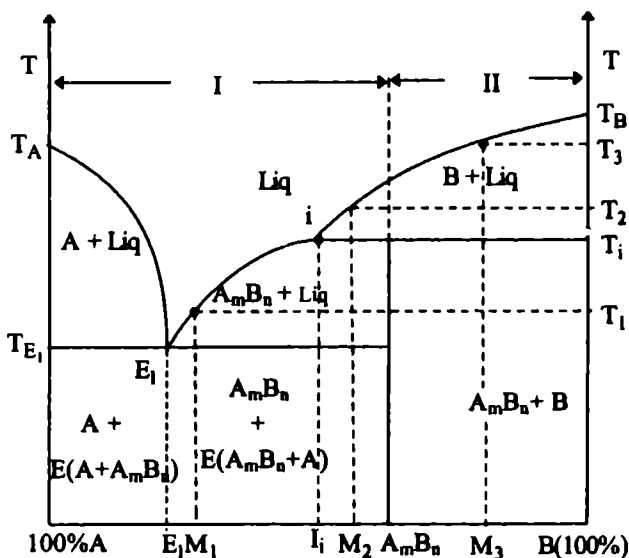
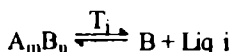


Figura 28

La temperatura  $T_i$  (temperatură sau punct de incongruență) corespunzătoare acestui punct de inflexiune, compusul  $A_mB_n$  se descompune în cristale de component B și o topitură  $i$  de compoziție  $I_i$ , mai săracă în B, procesul fiind reversibil:



### a) Procesul de incongruență

Procesul de incongruență se desfășoară la o anumită temperatură (deci la un punct fix de temperatură), întrucât la temperatura de echilibru ( $T_1$ ) se găsește în echilibru trei faze ( $A_m B_n$ , B și liq.i) și deci conform legii fazelor  $3 + L = 2 + 1$ , de unde rezultă pentru varianța sistemului (L) valoarea zero, respectiv sistem invariant. Temperatura va rămâne astfel constantă pe tot parcursul fenomenului de incongruență, modificându-se doar după dispariția uneia din faze. Astfel dispariția compusului  $A_m B_n$  va fi însoțită de o creștere de temperatură iar epuizarea cel puțin a uneia din fazele din membru drept al ecuației (61) va fi însoțită de o scădere a temperaturii. Astfel când în această transformare se epuizează total cristalele componentului B se spune că a avut loc o *resorbție totală* a componentului B. Dacă se epuizează topitura i prin interacție cu o parte a cristalelor componentului B, se spune că a avut loc o *resorbție parțială* a componentului B. La epuizarea ambelor faze (din membru drept al reacției 61) deci atât a topiturii i cât și a cristalelor componentului B topitura capătă compoziția componentului  $A_m B_n$  care cristalizează.

### b) Solidificarea și topirea

Într-un astfel de sistem procesul de solidificare-topire se realizează în funcție de cele două câmpuri de paragenză  $A-A_m B_n$  (I) și  $A_m B_n-B$  (II) deci în cele două subsisteme I și II.

În *subsistemul I* unele amestecuri se solidifică fără resorbție (compoziții cuprinse între  $A-I_1$ ) iar altele cu resorbție totală (compoziții cuprinse între  $I_1$  și  $A_m B_n$ ).

Pentru primul caz considerăm amestecul  $M_1$  la care solidificarea are loc în două etape, *fără resorbție*.

– *Etapa de la temperatura  $T_1$  la  $T_E$*

La temperatura  $T_1$  apar în topitură primele cristale de  $A_m B_n$  întrucât  $T_1 < T_n$ , deci compusul  $A_m B_n$  este stabil. Între temperatura  $T_1$  și  $T_E$ , pe care sistemul este univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ) cristalizează în continuare  $A_m B_n$  până topitura ajunge la compoziția eutecticului  $E_1$ .

– *Etapa de cristalizare la temperatura  $T_E$*

La temperatura  $T_E$ , din topitura ajunsă la compoziția eutecticului  $E_1$  cristalizează simultan amestecul eutectic  $A_m B_n + A$ . Sistemul este invariant ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) deci solidifică la temperatură constantă  $T_E$  până când una din faze se epuizează și anume cea lichidă. Prin epuizarea topiturii (fazei lichide) masa solidificată complet este formată

din cristale bine dezvoltate de  $A_mB_n$  și amestecul eutectic format din cristale fine de  $A_mB_n$  și A,  $E(A_mB_n + A)$ .

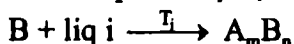
Pentru a exemplifica procesul de solidificare *cu resorbție totală*, din acest subsistem, considerăm amestecul  $M_2$  (de compoziție cuprinsă între  $I_1$  și  $A_mB_n$ ) a cărui cristalizare decurge în patru etape.

– *Prima etapă* de la temperatura  $T_2$  la  $T_1$ .

Această etapă începe cu cristalizarea din topitură a componentului B la temperatura  $T_2$ , întrucât  $T_2$  este mai mare ca  $T_1$  la care  $A_mB_n$  se descompune. Sistemul este univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ) între  $T_2$  și  $T_1$ , când pe măsură ce cristalizează din topitură componentul B, topitura devine mai săracă în componentul B, ca la temperatura  $T_1$  să ajungă la compoziția  $I_1$ .

– *A doua etapă* se desfășoară la temperatura  $T_1$

În această etapă, care se desfășoară la temperatură constantă  $T_1$ , sistemul este invariant ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ), are loc o *resorbție totală* a cristalelor componentului B depuse inițial, conform ecuației:



– *A treia etapă* se desfășoară între temperatura  $T_1$  și  $T_{E_1}$

Prin resorbția cristalelor B sistemul a devenit univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ), astfel că prin scăderea treptată a temperaturii până la  $T_{E_1}$  în topitură cristalizează  $A_mB_n$ , ajungându-se la  $T_{E_1}$  la o compoziție a topiturii care corespunde eutecticului  $E_1$ .

– *A patra etapă* se desfășoară la temperatură constantă  $T_E$  (sistemul fiind invariant  $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) când din topitură cristalizează simultan amestecul eutectic format din cristale de  $A_mB_n$  și A. Temperatura rămâne constantă până la epuizarea topiturii și masa este complet solidificată. Și în acest caz masa solidă este formată din cristale bine dezvoltate de  $A_mB_n$  și amestecul eutectic format din cristale fine de  $A_mB_n$  și A.

Se observă că amestecurile cu compoziții cuprinse în limitele acestui subsistem, după solidificare, au constituenți componentul A și compusul  $A_mB_n$ , deși pentru amestecurile cu compoziții cuprinse între  $I_1$  și  $A_mB_n$  a apărut în cristalizarea primară și componentul B. Acest component nu apare în final întrucât s-a resorbit complet.

Amestecurile din *subsistemul II*, deci care aparțin câmpului de paragenză B- $A_mB_n$  se solidifică cu *resorbție parțială*, solidificarea



realizându-se în două etape. Spre exemplificare considerăm solidificarea amestecului  $M_3$ .

– *Prima etapă* se desfășoară între temperaturile  $T_3$  și  $T_1$ .

Această etapă începe cu cristalizarea la temperatura  $T_3$ , din topitură, a primelor cristale din componentul B. Sistemul este univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ). Topitura își reduce concentrația în B pe măsură ce acesta cristalizează la scăderea temperaturii, ca la  $T_1$ , topitura  $i$  să atingă compoziția  $I_1$ .

– *A doua etapă*.

Ajuns la temperatura  $T_1$ , conform ecuației (61), topitura  $i$  reacționează cu cristalele de B formate inițial formându-se compusul  $A_mB_n$ . Acest proces care decurge la temperatura constantă  $T_1$  ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ , varianța sistemului este nulă) se finalizează cu epuizarea topiturii  $i$  când se obține solidificarea totală. Constituenții acestei mase solidificate sunt componentul B și compusul  $A_mB_n$ .

Amestecurile din acest câmp de paragenză (subsistemul II) sfârșesc solidificarea prin epuizarea topiturii  $i$ . Această topitură  $i$  de compoziție  $I_1$ , se comportă în acest subsistem ca un eutectic. Topitura  $i$  de compoziție  $I_1$  poartă numele de peritectic deoarece spre deosebire de eutectic, în această topitură are loc și un fenomen de resorbție, deci se trece în stare solidă printr-o transformare peritectică.

c) *Stabilirea cantitativă a resorbției parțiale.*

Cantitativ, acest proces de resorbție parțială, pentru amestecul  $M_3$ , se poate stabili construind *epura* pentru sfârșitul celor două etape de cristalizare (figura 28 a).

La sfârșitul primei etape, desfășurată între  $T_3$  și  $T_1$ , amestecul  $M_3$  se găsește împărțit între topitura  $i$  și cristalele B (conform cu regula pârghiei).

Unind A cu  $i$  se obține la intersecția cu ordonata lui B, punctul I, care unit cu  $m_3$  se obține o dreaptă care intersectează abscisa în punctul P. Rezultă că la sfârșitul primei etape s-a depus AP% cristale B care rămân în echilibru cu PB% topitură.

La sfârșitul perioadei a doua când are loc solidificarea completă, amestecul  $M_3$  se împarte (conform regulii pârghiei) între compusul  $A_mB_n$  (punctul c) format prin resorbția lui B în topitură și cristale de B care au rămas neresorbite.

Unind A cu c se obține la intersecția cu ordonata lui B, punctul I', care unit cu  $m_3$  se obține o dreaptă care intersectează abscisa în punctul P'. Epura arată astfel că la sfârșitul etapei a doua (desfășurată la  $T_1$ ) cristalele de B reprezintă AP%, iar cristalele de compus ( $A_mB_n$ ) P'B%.

Cum  $AP\%$  este mai mare ca  $AP'\%$ , rezultă că inițial s-a separat din topitură o cantitate mai mare de B, care ulterior s-a resorbit parțial; cantitatea de component B resorbit fiind de  $PP'\%$ .

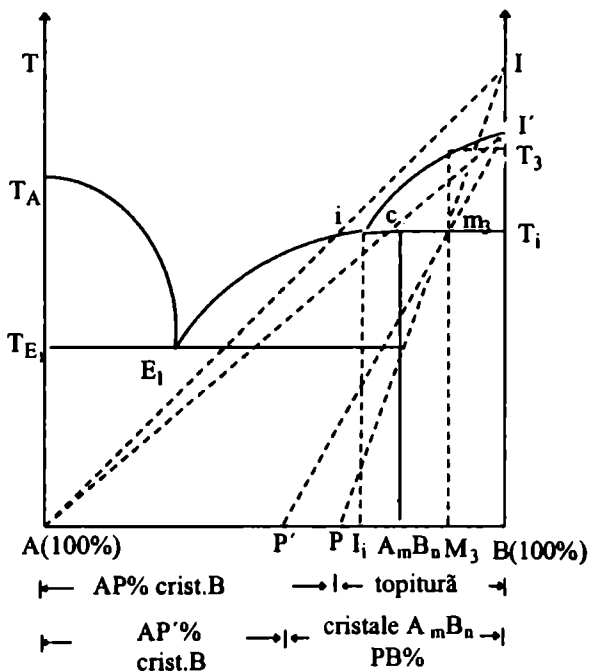


Figura 28 a

### c) Efectele termice

Sistemele binare cu compuși incongruenți se caracterizează prin două maxime de repartiție a efectelor termice, la eutecticul  $E_1$  și la punctul de incongruență  $i$  (figura 29), corespunzător mecanismului solidificării (și topirii) care se desfășoară la aceste puncte invariante.

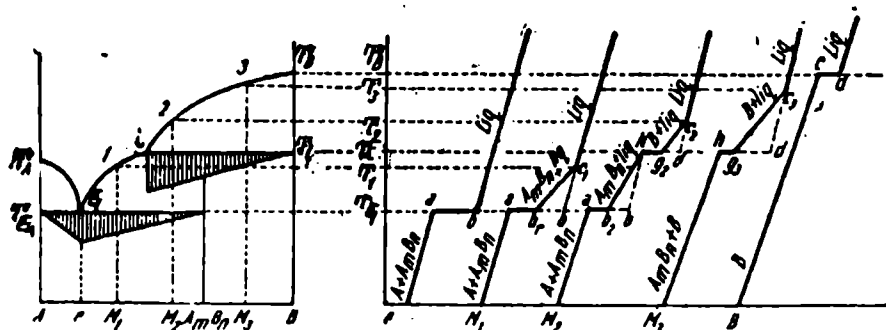


Figura 29. Efecte termice la sisteme binare cu compuși chimici incongruenți.

#### 2.4.2.4. Sisteme binare cu compuși incongruenți în fază solidă

În aceste sisteme compusul incongruent  $A_mB_n$  se descompune în fază solidă, în absența topiturii, conform ecuației:



Descompunerea se produce la o anumită temperatură fixă, sistemul fiind invariant ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ). Temperatura sistemului crește când compusul  $A_mB_n$  se epuizează sau scade când prin interacție, cu trecerea în  $A_mB_n$ , se epuizează cei doi componenți.

Se cunosc trei cazuri de incongruență în fază solidă:

a. *Sisteme binare cu compuși incongruenți stabili deasupra unei limite de temperatură*

Un astfel de sistem binar (A-B) prezintă o diagramă de echilibre fizice, cu o curbă liquidus asemănătoare sistemelor binare cu compus congruent, compusul  $A_mB_n$  fiind stabil deasupra temperaturii de incongruență  $T_i$ . Sistemul prezintă cele două câmpuri de paragenză, deci două subsisteme individualizate prin eutectice corespunzătoare fiecărui sistem în parte,  $E_1$  și  $E_2$ , cu temperaturile eutectice  $T_{E_1}$  și  $T_{E_2}$  mai mari ca temperatura de incongruență (figura 30).

Amestecurile din ambele subsisteme se solidifică asemănător sistemelor binare cu compuși congruenți. Când masa complet solidificată atinge temperatura de incongruență  $T_i$ , compusul  $A_mB_n$  din amestecurile eutectice în urma unei transformări entectoide, se descompune în stare solidă, în componenții A și B. Temperatura rămâne constantă până ce se descompune tot compusul  $A_mB_n$  din amestec.

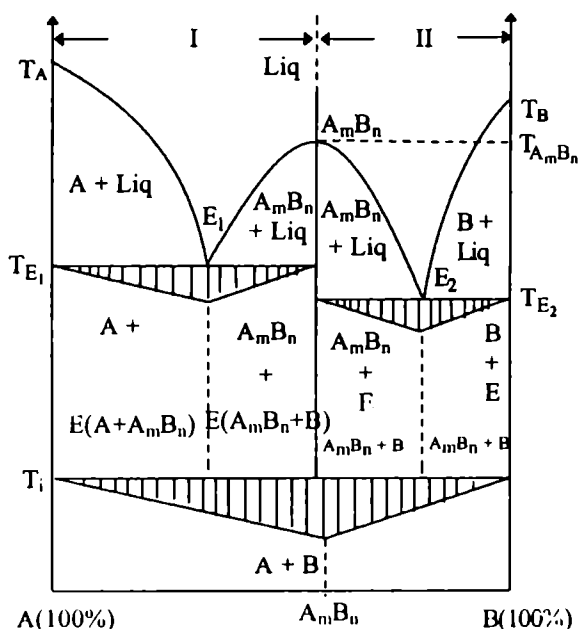


Figura 30

Repartiția efectelor termice este maximă la punctele invariante.

La temperatura obișnuită masa solidă a unor astfel de sisteme este formată din amestecul celor doi componenți A și B.

b. *Sisteme binare cu compuși incongruenți stabili sub o anumită limită de temperatură*

Diagramele de echilibru a unor astfel de sisteme prezintă curba liquidus asemănătoare sistemelor binare elementare, deci cu un eutectic (figura 31).

Amestecurile se solidifică asemănător sistemelor binare elementare. Masa solidificată total, la temperatură eutectică  $T_E$ , este formată din amestecul eutectic al celor doi componenți A și B.

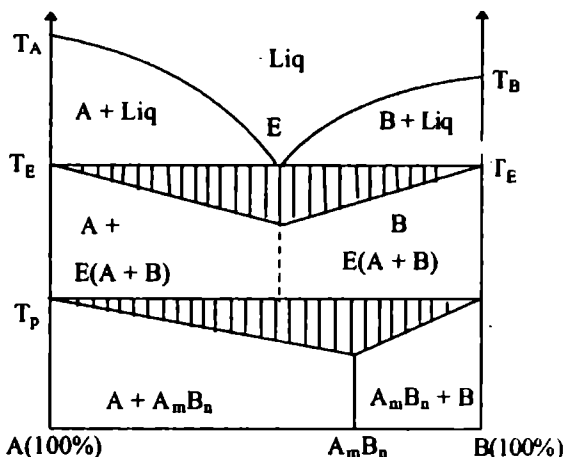
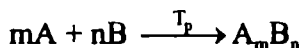


Figura 31

La atingerea temperaturii  $T_p$ , are loc în stare solidă transformarea peritectoidă:



Procesul care se desfășoară la o temperatură constantă (sistemul fiind invariant  $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) are ca urmare formarea unei mase solide compusă în câmpul de paragenză A- $A_m B_n$  din constituenții A și  $A_m B_n$  iar în câmpul de paragenză  $A_m B_n$ -B din B și  $A_m B_n$ .

Din diagramă rezultă că efectele termice ale proceselor invariante prezintă maxime și că la temperatura obișnuită masa solidă este un amestec al unuia din componenții A sau B și compusul  $A_m B_n$ .

c. *Sisteme binare cu compuși incongruenți stabili între două limite de temperatură*

În cazul acestor sisteme compușii  $A_m B_n$  sunt stabili între temperatura de transformare peritectoidă  $T_p$  la care se formează compusul  $A_m B_n$  ( $mA + nB \xrightarrow{T_p} A_m B_n$ ) și temperatura de incongruență  $T_i$  la care compusul  $A_m B_n$  în urma unei transformări eutectoide ( $A_m B_n \xrightarrow{T_i} mA + nB$ ) se descompune în componenții A și B. Curba liquidus a

diagramelor acestor sisteme binare, este asemănătoare sistemelor binare clementare, deci cu un eutectic E (figura 32),

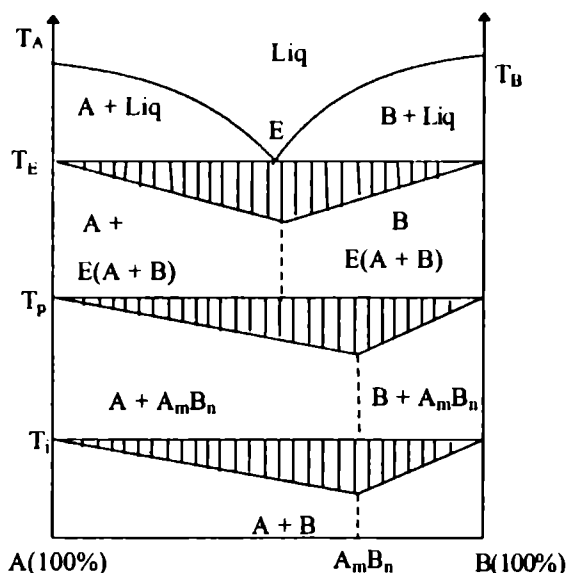


Figura 32

Astfel amestecurile de A și B din topitură, solidifică total la T<sub>E</sub> sub forma amestecului eutectic. Continuându-se răcirea la temperatura T<sub>p</sub>, se formează compusul A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>, care rămâne stabil până la temperatura de incongruență T<sub>i</sub> când în urma unei transformări eutectoide se descompune în fază solidă în cei doi componenți A și B.

Efectele termice ca și în celelalte cazuri prezintă maxime la punctele invariante.

În urma transformărilor prezentate masa solidificată va fi constituită din amestecul componentelor A și B.

#### 2.4.2.5. Sisteme binare cu izomorfie continuă

Studiul sistemelor în care cei doi componenți se pot substitui la nivelul rețelelor cristaline în orice proporție, deci care prezintă izomorfie continuă, se face cu ajutorul curbelor de răcire a diferitelor amestecuri și a analizei cristalelor formate pentru diferitele temperaturi.

Curbele de răcire ale tuturor amestecurilor topite prezintă în acest caz două puncte de inflexiune. Primul punct de inflexiune *a* (al unui amestec de o anumită compoziție) indică temperatura T<sub>i</sub> la care începe solidificarea (deci apar primele cristale mixte de soluție solidă de

substituție), și celălalt b, corespunde sfârșitului solidificării la o temperatură  $T_2$ .

Marcând aceste puncte într-o diagramă unică în care pe abscisă sunt trecute compozițiile iar pe ordonată temperaturile, prin unirea punctelor corespunzătoare temperaturilor la care începe cristalizarea (pentru fiecare amestec) se obține *curba liquidus* iar prin unirea punctelor corespunzătoare temperaturilor la care se sfârșește solidificarea (pentru aceleași amestecuri) se obține *curba solidus* (figura 33).

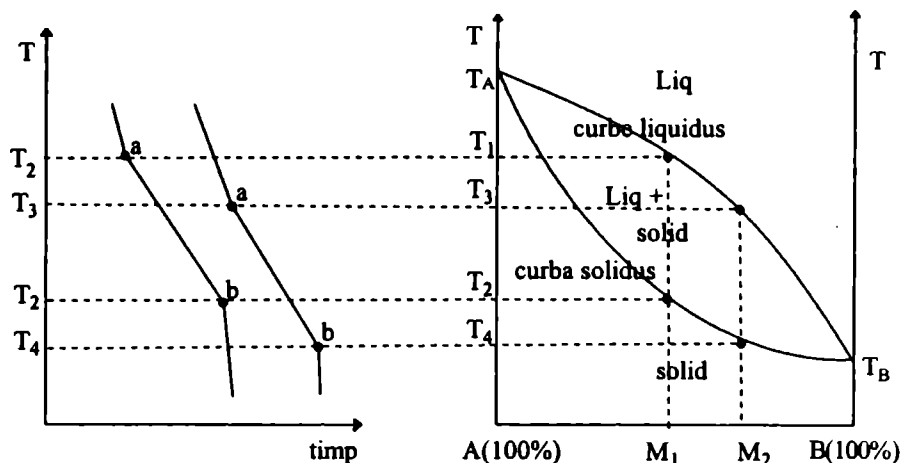


Figura 33

Așa cum evidențiază figura 33, curbele liquidus și solidus coboară de la temperatura de topire a componentului mai greu fuzibil spre temperatura de topire a componentului mai ușor fuzibil indicând pentru fiecare amestec temperatura la care începe solidificarea (curba liquidus) și la care se termină (curba solidus).

Din analiza cristalelor depuse se constată că din topitură cristalizează o soluție solidă de substituție (SSS) cu componentul mai greu fuzibil în procent mai mare.

Temperatura la care apar primele cristale de SSS pentru un amestec M se stabilește (figura 34) prin ridicarea ordonatei din acel punct, iar din punctul de intersecție cu curba liquidus  $l_1$  se duce o paralelă la abscisă. Aceasta intersectează curba solidus în  $s_1$ , iar ordonata temperaturii în  $T_1$ .  $T_1$  este temperatura la care din topitura amestecului M apar primele cristale  $s_1$  de soluție solidă, de substituție cu compoziția  $S_1$ , cristale ce rămân în echilibru cu topitura  $l_1$ . Se evidențiază procentul mult mai mare în componentul A pe care-l au cristale mixte  $s_1$  față de compoziția

amestecului supus topirii. Scăzând temperatura la  $T_2$  topitura  $l_2$  va ajunge la compoziția  $L_2$  (mai săracă în A și mai bogată în B) iar cristalele  $s_2$  de soluție solidă de substituție (SSS) care se află în echilibru cu topitura  $l_2$ , ajung la compoziția  $S_2$  (mai săracă în A și mai bogată în B, urmare a substituției în continuare a componentului A cu B, în rețeaua lui A). Scăzând temperatura la  $T_m$ , în sistem ajunge în echilibru topitura  $l_m$  (de compoziție  $L_m$ ) cu cristalele de soluție solidă de substituție  $s_m$  care au compoziția amestecului M.

Solidificarea amestecului M a început la temperatura  $T_1$  și s-a terminat  $T_m$ , ceea ce arată că solidificarea are loc într-un interval de temperatură. În tot timpul solidificării, prin scăderea temperaturii, topitura își modifică compoziția după curba liquidus iar cristalele mixte își modifică continuu compoziția după curba solidus. Prin solidificare se obține final o masă

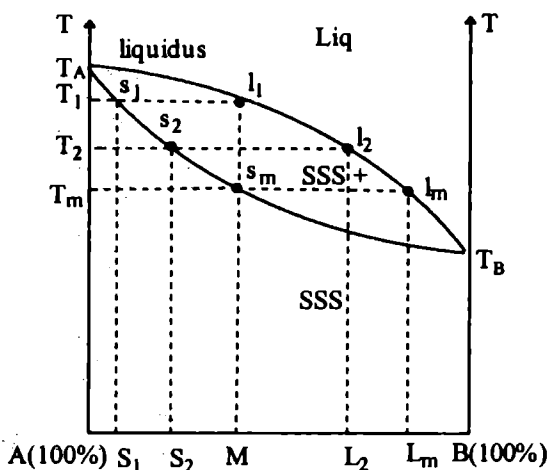


Figura 34

omogenă alcătuită dintr-un singur fel de cristale de soluție solidă de substituție (cristale mixte) de compoziția amestecului de la care s-a pornit, deși la început s-au format cristale de altă compoziție.

**Topirea**, proces invers solidificării se analizează prin ridicarea treptată a temperaturii amestecului M. Acesta începe să se topească la temperatura  $T_m$ , când apare o primă topitură de compoziție  $l_m$  mai bogată în componentul B decât amestecul M. Prin ridicarea temperaturii la  $T_2$ , topitura  $l_2$  își schimbă compoziția îmbogățindu-se în componentul A ajungând astfel la compoziția  $L_2$  iar cristalele de soluție solidă  $s_2$ , cu care rămâne în echilibru la compoziția  $S_2$ . La temperatura  $T_1$ , compoziția topiturii  $l_1$  corespunde amestecului M, ceea ce înseamnă că întreg amestecul a intrat în topire.

Ca și solidificarea amestecului topit M, topirea aceluiași amestec aflat în stare solidă se realizează într-un interval de temperatură ( $T_m - T_1$ ).

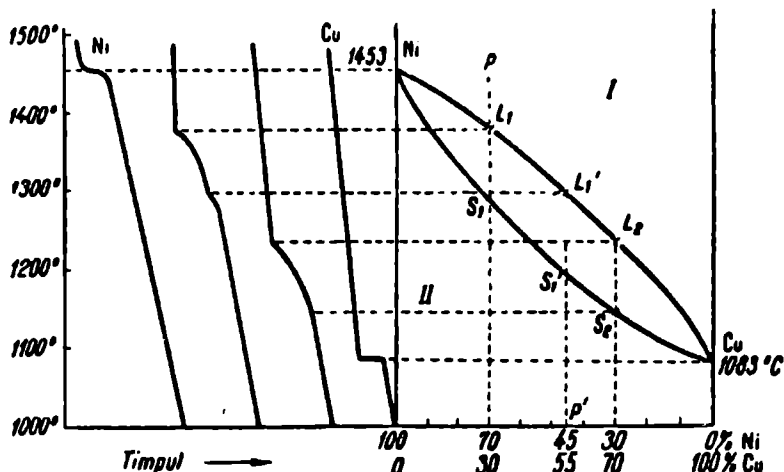


Figura 34 a. Diagrama aliajului Cu-Ni care formează soluții solide.

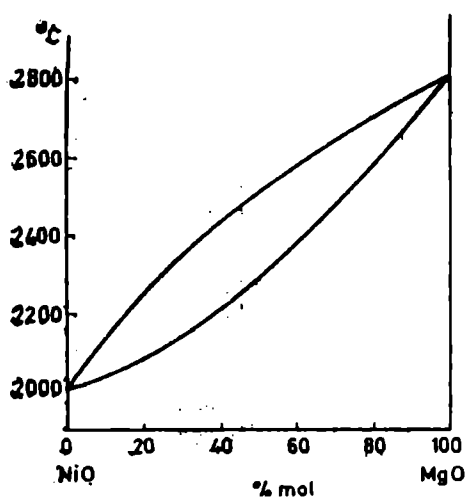


Figura 34 b

Astfel de sisteme sunt formate de metale aparținând aceleiași grupe sau subgrupe din sistemul periodic (de exemplu: K-Rb, Ag-Au, Cu-Au, Mo-W, Ni-Pd, As-Sb) precum și cele din subgrupe nu prea îndepărtate (de exemplu: Pd-Ag, Cu-Ni, Mn-Fe, Fe-Ni, Rh-Pt, Ir-Pt, In-Pb).

În figura 34 a se redă cazul particular al soluțiilor solide pentru cazul sistemului Cu-Ni.

Soluții solide se formează și în cazul unor sisteme binare a căror componenți sunt oxizii. În figura 34 b se redă diagrama de faze a sistemului binar MgO-NiO.

*Sisteme binare cu izomorfie continuă cu curbe liquidus-solidus cu minime sau maxime*

Când cei doi componenți au temperaturi de topire relativ apropiate iar soluțiile solide de substituție prezintă abateri mari de la idealitate, mai ales la anumite temperaturi, unele amestecuri, pentru anumite compoziții, au punct fix de topire-solidificare. Cum restul amestecurilor care



formează soluții solide de substituție au un interval de topire-solidificare, cu excepția unui amestec singular  $N$  în diagramele de echilibru apare un minim (figura 35 a) sau un maxim (figura 35 b).

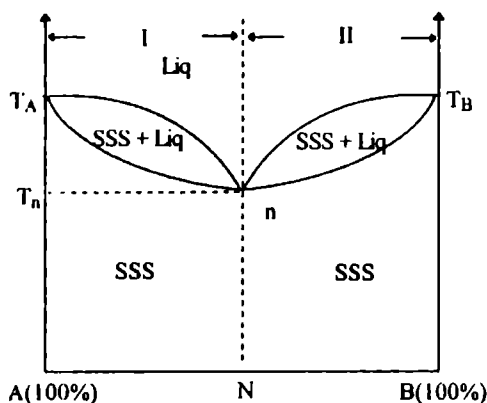


Figura 35 a

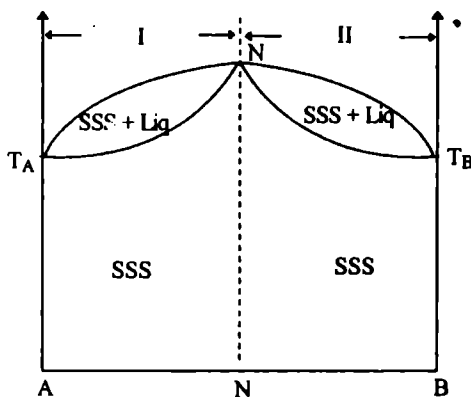


Figura 35 b

Ambele diagrame, cu curbe asemănătoare curbelor lichid-vapori de la formarea amestecurilor azeotrope, se pot împărți în două subsisteme față de amestecul cu punct de topire-solidificare fix.

Regula solidificării sistemelor binare cu izomorfie continuă se aplică și în acest caz în cazul fiecărui subsistem în parte. Astfel, amestecurile cuprinse între A și  $n$  separă cristale mixte primare mai bogate în A iar amestecurile cuprinse pe diagramă între  $n$  și B separă cristale mixte primare mai bogate în B.

Amestecul  $n$  se comportă asemănător eutecticilor binare care de asemenea nu au interval de temperatură pentru topire și solidificare ci punct fix. Totuși semnificația și rolul acestora este diferit de cel al eutecticilor.

Amestecul  $N$  se comportă ca un compus chimic definit; nu poate fi considerat însă compus întrucât nu-i poate fi atribuită o formulă stoichiometrică.

*Stabilirea cantitativă a compoziției fazice în procesul de solidificare-topire a sistemelor binare izomorfe*

Considerăm cazul în care amestecul  $M$  este adus la temperatura  $T$  (figura 36) și notăm cu:

$G$  - cantitatea în unități de masă (g, kg) a amestecului  $M$ ;

$S$  - cantitatea în unitate de masă (g, kg) a fazei solide (SSS-s);

$G-S$  - cantitatea în unități de masă (g, kg) de topitură  $l$  de compoziție  $L$ .

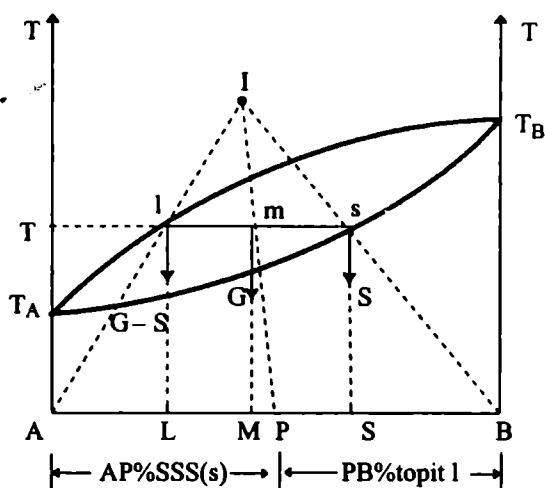


Figura 36

La temperatura  $T$  se găsesc în echilibru cristalele mixte  $s$  de compoziție  $S$  și lichidul  $l$  de compoziție  $L$ .

Cantitatea de component  $B$  din amestecul  $M$  egală cu  $\frac{\overline{AM}}{100} \cdot G$  se distribuie între cristalele  $s$  în cantitate de  $\frac{\overline{AS}}{100} \cdot S$  și topitura  $l$  în cantitate de  $\frac{\overline{AL}}{100} (G-S)$ , de unde

rezultă că:

$$\overline{GAM} = \overline{SAS} + (G-S)\overline{AL} \text{ sau regroupând termenii}$$

$$G(\overline{AM} - \overline{AL}) = S(\overline{AS} - \overline{AL}) \text{ respectiv:}$$

$$\overline{GLM} = \overline{SLS}.$$

Din relațiile de mai sus rezultă că la temperatura  $T$ , cantitatea de cristale mixte  $s$  este  $S = G \cdot \frac{\overline{LM}}{\overline{LS}}$  iar;

cantitatea de topitură  $l$  este:

$$G-S = G - \frac{\overline{LM}}{\overline{LS}} G = G \left( \frac{\overline{LS} - \overline{LM}}{\overline{LS}} \right) = G \frac{\overline{MS}}{\overline{LS}}$$

Raportul dintre greutatea topiturii  $G-S$  și cea de solid  $s$ , provenite din amestecul  $M$  de greutate  $G$  va fi:

$$\frac{\text{cantitate de topitură } l}{\text{cantitate de cristale } s} = \frac{\overline{MS}}{\overline{LM}} = \frac{ms}{ml}$$

Deci pentru amestecul dat  $M$  (de greutate  $G$ ) raportul dintre faza lichidă  $l$  (de greutate  $G-S$ ) și faza solidă  $s$  (de greutate  $S$ ), aflate în echilibru la o anumită temperatură  $T$  este egal cu raportul segmentului  $ms$  dat de punctele amestec  $m$  - component solid  $s$  ce cristalizează și segmentul  $ml$  dat de punctele amestec  $m$  - fază lichidă  $l$ , la temperatura respectivă.

Exprimarea compoziției fazice ca un raport al segmentelor de pe abscisa corespunzătoare temperaturii de echilibru  $T$ , îndreptățește un paralelism între cuplul de forțe concurente ale unei pârgșii (pentru care  $F_1/F_2 = b_2/b_1$ , figura 24) și cuplu de forțe ce se află la echilibru de topire între greutatea solidului format ( $S$ ) și greutatea lichidului rămas ( $G-S$ ) ca rezultat al topirii amestecului  $M$  (de greutate  $G$ ). Putem deci considera că vectorul  $G$ , aplicat în punctul masei  $m$  de pe pârgșia  $l-s$  se descompune în componentele sale  $G-S$  și  $S$ , aplicate la extremitățile pârgșiei, conform raportului lungimii brațelor.

Ca urmare stabilirea procentelor de solid și lichid, existente la temperatura de echilibru, se poate face pe baza construcției grafice a epurei diagramei. În acest sens se unește  $B$  cu  $s$  și  $A$  cu  $l$  și se prelungesc până în punctul de întâlnire  $I$ . Unind punctul  $I$  cu  $m$  și prelungind dreapta până la intersecția abscisei se obține pe acesta punctul  $P$ .

Procentul  $AP\%$  corespunde soluției solide de substituție care cristalizată la temperatura de echilibru  $T$  aflată în echilibru cu un procent de  $PB\%$  topitură.

#### **2.4.2.5. Sisteme binare cu izomorfie parțială și topire eutectică**

Aceste sisteme se pot considera cazuri de tranziție între sistemele cu izomorfie continuă și cele cu eutectice.

Izomorfia parțială se raportează la faptul că substituirea componentului  $B$  în rețeaua componentului  $A$  poate avea loc până la o anumită limită  $a$ , iar substituirea componentului  $A$  în rețeaua componentului  $B$  până la limita  $b$  (figura 37). Soluțiile solide de substituție (cristalele mixte) de compoziție  $a$  și  $b$  poartă numele de soluții solide de substituție limită (sau cristale mixte limită).

În cazul acestor sisteme avem un eutectic  $E$ , curba liquidus coborând de la  $T_A$  și  $T_B$  până la punctul eutectic  $E$  iar curba solidus este întreruptă și coboară de la  $T_A$  la  $S$  și de la  $T_B$  la  $S'$ .

Amestecurile binare a unui astfel de sistem se plasează, în funcție de compoziție, în limitele domeniilor de izomorfie (plasate pe diagramă între  $A$  și  $a$ , respectiv  $B$  și  $b$ ) sau în afara acestora (plasate pe diagramă între  $a$  și  $b$ ).

În funcție de câmpul de cristalizare în care se plasează compoziția unui amestec, etapele solidificării topiturii acestuia vor avea anumite particularități.

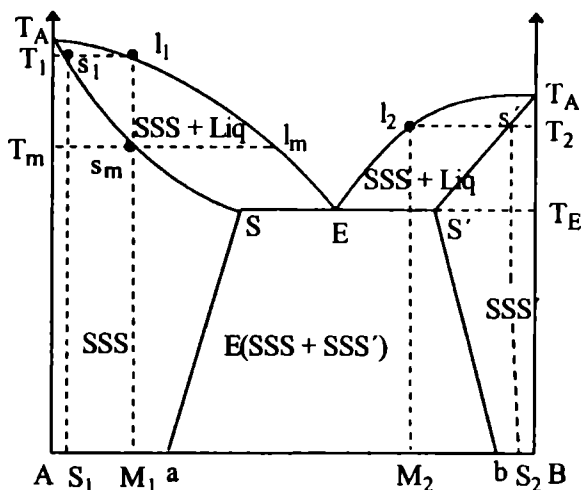


Figura 37

Astfel amestecul  $M_1$  (plasat în limitele de izomorfie) începe solidificarea la  $T_1$ , când din topitura  $l_1$  cristalizează soluția solidă de substituție (SSS)  $s_1$  (a componentului B în rețeaua lui A) de compoziție  $S_1$ . Prin scăderea în continuare a temperaturii, topitura pierde în continuare din componentul A, compoziția modificându-se după curba liquidus până la  $l_m$ . Cristalele de soluție solidă de substituție (SSS) își modifică și ele compoziția, la scăderea temperaturii, după curba solidus de la  $s_1$  la  $s_m$ . Compoziția cristalelor mixte  $s_m$  corespunde celei a amestecului M și la ea se ajunge la temperatura  $T_m$ , temperatură la care se și termină de altfel solidificarea amestecului  $M_1$ . După solidificare masa este alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte de tipul SSS. Procesul de cristalizare decurge într-un sistem univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ).

Amestecurile binare a căror compoziție se plasează în limitele de izomorfe sunt formate după solidificare dintr-un singur fel de cristale mixte de SSS sau SSS'.

Amestecurile plasate în diagrama de echilibru fazic între a și b se află în afara limitelor de izomorfie. Solidificarea acestora are loc în două etape. Considerăm în acest sens amestecul  $M_2$  care cristalizează în două etape distincte.

*Prima etapă* care se desfășoară între  $T_2$  și  $T_E$  începe cu depunerea primelor cristale mixte de soluție solidă de substituție SSS',  $s'$  de compoziție  $S_2$ . Coborând temperatura, topitura își modifică compoziția după curba liquidus ( $T_A E$ ) de la  $l_2$  la E iar compoziția cristalelor mixte de

SSS' care se depun în continuare din topitură se modifică după curba solidus ( $T_A S'$ ) de la  $s'$  la  $S'$ .

Accastă etapă în care sistemul este univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ) se finalizează cu ajungerea topituri la combinația E a eutecticului.

În *etapa a doua* care se desfășoară la temperatură constantă, sistemul devenind invariant ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ), din topitura de compoziție E cristalizează simultan cristalele mixte limită de compoziție S și  $S'$  ale soluțiilor solide de substituție SSS și SSS'. Masa solidificată este astfel formată din amestecul celor două feluri de cristale mixte de soluții solide de substituție și anume SSS și SSS'.

De obicei, așa cum este și cazul ilustrat în diagrama de echilibre fazice prezentată (figura 37), limita de izomorfie la temperatură ridicată este mai mare decât la temperatura obișnuită. Acest fapt ne indică argumentat de altfel prin studii de raze X) că în timpul răcirii cristalele mixte limită S își schimbă compoziția după curba S-a, cedând parțial din rețea componentul B până ajunge la compoziția  $a$  pentru temperatura obișnuită. Asemănător cristalele mixte limita  $S'$  își modifică compoziția după curba  $S'$ -b cedând parțial din rețea componentul A.

Acest proces de transformare fazică în stare solidă se numește *dezamestec perictic*. Un astfel de exemplu de dezamestec perictic, tipic pentru acest proces, se întâlnește la feldspații alcalini.

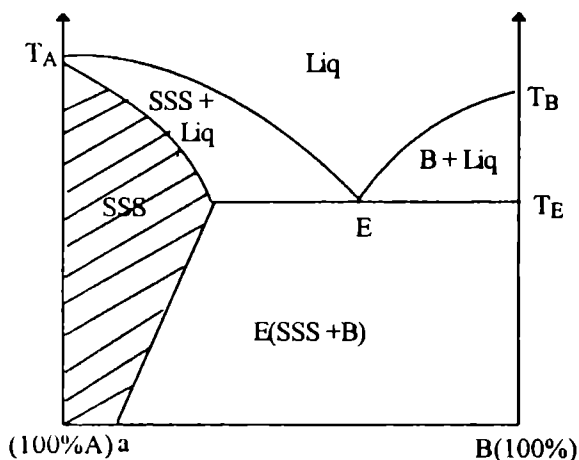


Figura 38

formează soluții solide, în funcție de compoziția amestecurilor. Astfel în cazul în care numai componentul B poate intra în rețeaua componentului A se obține diagrama de echilibru fazic prezentat în figura 38.

În cazul în care numai unul din componenți intră în rețeaua celuilalt, fenomenul invers neavând loc (datorită neîndeplinirii factorilor care determină formarea de soluții solide, de către unul din componenți) în masa solidificată apar fie numai cristale mixte de soluție solidă SSS fie amestecuri ale acestora cu cristalele componentului care nu

### 2.4.2.6. Sisteme binare cu izomorfie parțială și compus congruent

În acest caz descris de diagrama de echilibru fazic prezentată în figura 39, deosebim trei tipuri de amestecuri și anume:

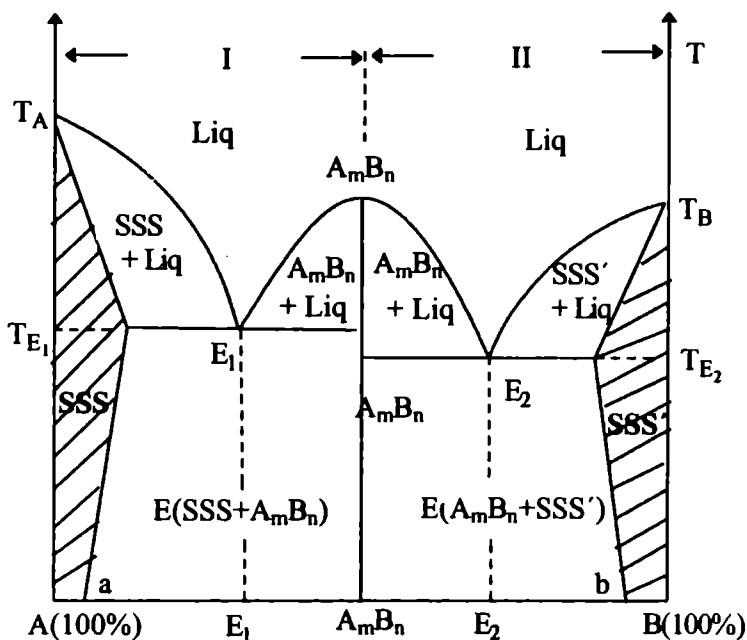


Figura 39

- Amestecuri în limitele de izomorfie A-a și b-B;
- Amestecuri în câmpul de cristalizare al celor două eutectice  $E_1$  și  $E_2$  din subsistemul I și respectiv II;
- Amestecul corespunzător compoziției compusului  $A_m B_n$ .

Procesul de solidificare, așa cum se evidențiază din diagrama de echilibre fazice, este dependent de compoziția amestecurilor, care le plasează într-un câmp de cristalizare sau altul.

În acest sens, la temperatura obișnuită solidul poate fi constituit, în funcție de compoziția topiturii din care provine, dintr-o soluție solidă de substituție SSS sau SSS', amestecuri eutectice ale acestor soluții solide cu compusul  $A_m B_n$  sau chiar numai din compusul  $A_m B_n$ .

Etapele proceselor de solidificare, pentru fiecare subsistem în parte sunt asemănătoare cu cele discutate în cazurile de izomorfie parțială discutate anterior.

### 2.4.2.7. Sisteme binare cu izomorfie parțială și fază intermediară formată de compusul congruent

Din diagrama de echilibre fazice (figura 40) rezultă că aceste sisteme pot fi abordate ca două subsisteme (I și II) ce aparțin fiecărei sistemelor binare cu izomorfie parțială și topire eutectică.

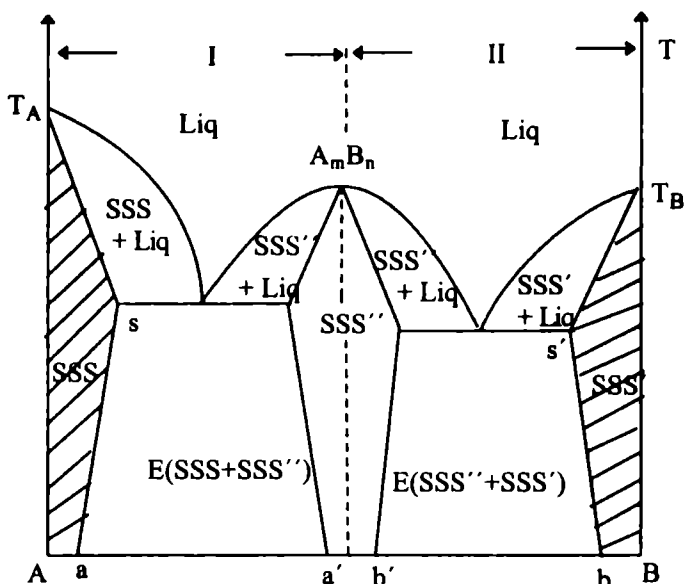


Figura 40

Particularitatea acestor sisteme este legată de faptul că, componentele A și B formează prin substituție în rețeaua compusului  $A_m B_n$  o soluție solidă de substituție secundară (SSS'') numită fază secundară sau fază intermediară, care rămâne stabilă (la temperatura obișnuită) pentru intervalul de concentrații a'-b'.

### 2.4.2.8. Sisteme binare cu izomorfie parțială și resorbție

În acest caz, în diagrama echilibrelor fazice a sistemului binar A-B (figura 41), curba liquidus  $T_A$  și  $T_B$  prezintă un punct de inflexiune  $i$  (specific procesului de incongruență) iar curba solidus este întreruptă, fiind formată din  $T_B-S'$  și  $S-T_A$ . Cristalele mixte limite, formate la temperatura  $T_i$  sunt soluții solide de substituție SSS' (realizate prin intrarea componentului A în rețeaua lui B) de concentrație S' sau soluții solide de substituție SSS (realizate prin intrarea componentului B în rețeaua componentului A) de concentrație S.

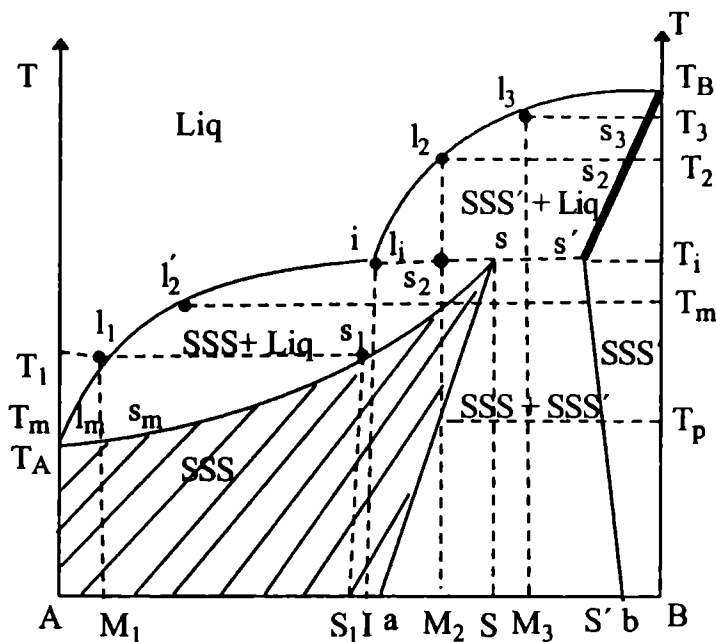


Figura 41

Aceste cristale care se formează la temperatură înaltă ( $T_1$ ) ajung la temperatura obișnuită, datorită dezamestecului peritectic la compoziția b (soluția solidă de substituție SSS'), ca urmare a proceselor fazice ce se produc în stare solidă pe măsură ce temperatura scade sub  $T_1$ .

Din punct de vedere al mecanismului solidificării-topirii, amestecurile din sistemul bina A-B pot aparține limitelor de izomorfie (A-a și b-B) sau domeniilor din afara acestora (a-b).

Un astfel de amestec  $M_1$ , aflat în limita de izomorfie (A-a) începe cristalizarea la temperatura  $T_1$  când din lichidul  $l_1$  se depun cristale mixte de soluție solidă de substituție și cu compoziția  $S_1$ . Prin coborârea temperaturii topitura pierde din B, modificându-și compoziția după curba liquidus de la  $l_1$  la  $l_m$ ; cristalele de soluție solidă de substituție își modifică compoziția după curba solidus de la  $S_1$  până la compoziția amestecului  $M_1$  la care ajung cristalele mixte  $s_m$  la temperatura  $T_m$ , când și solidificarea se termină. În intervalul de temperatură  $T_1 - T_m$  în care are loc această solidificare sistemul este univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ). După solidificare, masa este alcătuită dintr-un singur fel de cristale mixte de soluție solidă de substituție SSS. Pe acest interval de solidificare nu apare fenomenul de resorbție.



Amestecurile cu compoziții în afara limitelor de izomorfie (a-b) dar cuprinse între a și S (de exemplu  $M_2$ ) cristalizează în patru etape.

*Prima etapă* începe cu cristalizarea la temperatura  $T_2$ , din topitura  $l_2$ , a cristalelor mixte  $s_2$  de soluție solidă de substituție de tipul SSS' (rezultată prin substituirea componentului A în rețeaua componentului B). Procesul de cristalizare din această etapă, continuă până la temperatura  $T_1$ , cu modificarea compoziției topiturii după curba liquidus până la compoziția I a topiturii  $l_1$ . În toată această etapă cristalele mixte își modifică compoziția fazică a soluției solide de substituție depuse până se ajunge la compoziția S'.

Din acest moment, marcat de ajungerea la temperatura  $T_1$  începe a doua etapă de cristalizare, care se desfășoară la temperatura staționară  $T_1$ , deoarece procesul devine invariant datorită celor 3 faze aflate în echilibru (soluția solidă de substituție SSS' la care s-a ajuns și care se află în echilibru cu topitura  $l_1$  și soluția solidă de substituție SSS care se formează în urma transformării  $SSS' + liq\ l_1 \rightarrow SSS$ ). Temperatura rămâne neschimbată în această etapă, până ce se epuizează cristalele mixte SSS' precipitate primar, deci până când are loc *resorbția totală* a SSS' care prin interacție cu componenții unei părți a topiturii  $l_1$  trece în soluția solidă de substituție SSS.

În *etapa a treia* desfășurată între temperatura  $T_1$  și  $T_m$  se depun în continuare cristale mixte de SSS. La temperatura  $T_m$  aceste cristale mixte  $s_2$  (de tip SSS) ajung la compoziția  $M_2$  (mai bogate în componentul A) când de altfel se termină procesul de cristalizare a întregii topituri  $l_2$ . Masa solidă formată se răcește în continuare.

De la temperatura  $T_p$  se desfășoară, în cea de a patra etapă un proces de *dezamestec peritectic* după curba S-a.

În domeniul de compoziție cuprins între S și S' pentru un amestec  $M_3$  cristalizarea se desfășoară în două etape.

Cristalizarea din topitura amestecului  $M_3$ , începe în *prima etapă* la temperatura  $T_3$ , când din topitura  $l_3$  cristalizează soluția solidă de substituție  $s_3$ , de tip SSS' (rezultată prin substituirea componentului A în rețeaua componentului B). Prin coborârea temperaturii topitura  $l_3$  își reduce compoziția în componentul B, ajungând treptat la topitura  $l_1$  de compoziție I. Cristalele mixte de SSS' își modifică compoziția până la compoziția S' la temperatura  $T_1$ .

La atingerea temperaturii  $T_1$ , începe a doua etapă de cristalizare, care se desfășoară la temperatură constantă, sistemul fiind invariant

( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ). Temperatura rămâne neschimbată până ce în transformarea  $SSS' + \text{liq } i \rightarrow SSS$  nu se epuizează faza lichidă, deci topitura  $i$ . Formarea  $SSS$ , se realizează la această temperatură cu resorbție parțială a cristalelor  $S'$  (de tipul  $SSS'$ ) în topitura  $i$ . Continuând răcirea în faza solidă au loc fenomene de dezamestec peritectic.

#### Stabilirea cantitativă a resorbției

Determinarea cantitativă a fenomenului de resorbție parțială are la bază construirea epurei diagramei de echilibre fazice (figura 42).

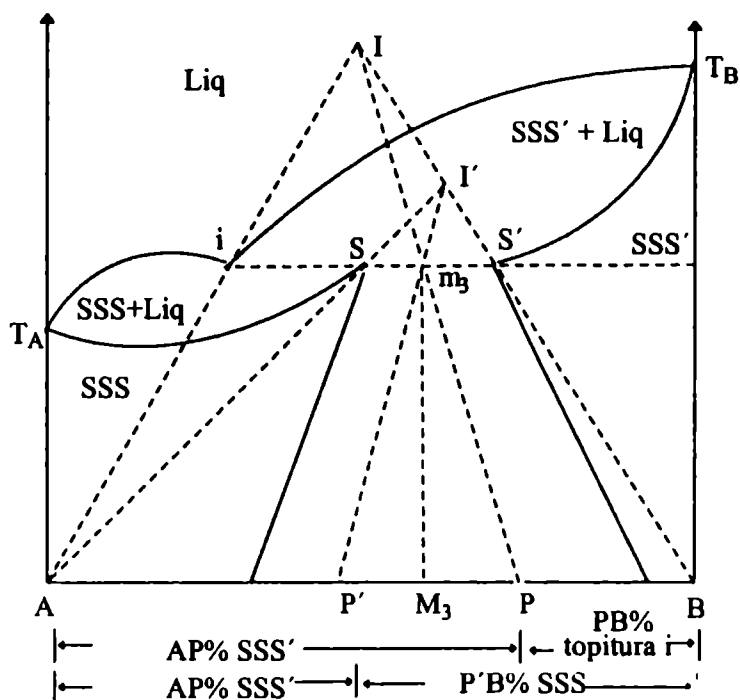


Figura 42

La sfârșitul primei etape de cristalizare amestecul  $M_3$  se împarte între topitura  $i$  și cristalele mixte de soluție solidă de substituție de tip  $SSS'$ .

Pentru a afla conținutul procentual în cristalele  $SSS'$  și a topiturii cu care se află în echilibru se construiește epura pentru sfârșitul acestei etape. Astfel se unește  $B$  cu  $S'$  și  $A$  cu  $i$ , prelungindu-se dreptele până la intersecția în punctul  $I$ . Unind acest punct de intersecție ( $I$ ) cu  $m_3$  și prelungind această dreaptă până la intersecția cu abscisa, în punctul  $P$ , se stabilește conținutul procentual al soluției solide de substituție  $SSS'$ ,  $AP\%$  și cel al topiturii  $i$ ,  $PB\%$ .

Cum la sfârșitul etapei a doua de cristalizare amestecul  $M_3$  se împarte între cristalele mixte de soluție solidă de substituție de tip SSS și de tip SSS' epura se obține prin unirea lui A cu S și a lui B cu S'. La intersecția prelungirilor se obține punctul I'. Prin unirea punctului de intersecție I' cu  $m_3$  și prelungirea până la abscisa A-B se obține punctul P' pe baza căruia se stabilește conținutul procentual în SSS' de AP' % și în SSS de P'B %.

Diferența dintre procentul AP % și AP' % ne dă procentul de cristale SSS' cristalizate primar și resorbite la temperatura  $T_1$ .

O astfel de compoziție își menține valabilitatea, în condițiile unei răcirii lente, care permite desfășurarea procesului de resorbție. În cazul unei răcirii rapide, resorbția se produce numai parțial, astfel că masa solidificată devine mai bogată în soluția solidă de substituție de tip SSS'. Se evidențiază astfel rolul important al procesului de răcire asupra componentei masei solide și deci asupra proprietăților acesteia.

#### **2.4.2.9. Sisteme binare cu izomorfie parțială și transformări polimorfe, în fază solidă, a unuia din componente**

La sistemele binare fără izomorfie transformările polimorfe decurg la temperatură constantă, deci la punct fix, asemănător metalelor pure și compușilor chimici.

În cazul sistemelor cu izomorfie, transformările polimorfe se desfășoară pe un interval de temperatură, așa cum se evidențiază din diagrama de echilibre fazice prezentată în figura 43.

În această diagramă este considerat sistemul binar A-B cu izomorfie parțială și transformare polimorfă, în stare solidă, a componentului A :  $A(\alpha) \rightleftharpoons A(\beta)$ .

Considerăm, spre exemplificare, topitura amestecului M, a cărui compoziție se plasează în câmpul de cristalizare izomorfă și transformare polimorfă a componentului A. Răcind sistemul, la temperatura  $T_1$  începe depunerea din topitura  $l_1$  a cristalelor mixte  $s_1(\alpha)$  de tipul SSS $_{\alpha}$ , deci soluția solidă de substituție corespunzătoare formei polimorfe A( $\alpha$ ), cu compoziție  $S_1(\alpha)$ . La temperatura  $T_2$ , când ajungem la topitura  $l_2$  de compoziție  $L_2$ , solidificarea se termină prin depunerea cristalelor  $s_2(\alpha)$  de tipul SSS $_{\alpha}$  a căror compoziție corespunde amestecului M.

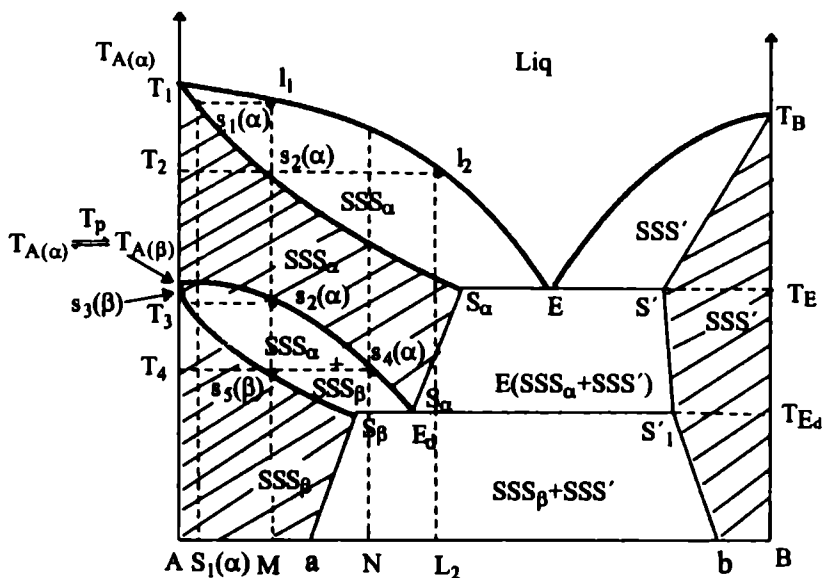


Figura 43

Răcind în continuare masa solidă de  $SSS_\alpha$ , la temperatura  $T_3$  începe transformarea polimorfă  $A(\alpha) \rightarrow A(\beta)$ , care conduce în urma unei transformări în fază solidă la formarea cristalelor mixte  $s_3(\beta)$  de tip  $SSS_\beta$  din cristalele  $S_2(\alpha)$  de tip  $SSS_\alpha$ . Scăderea în continuare a temperaturii, are ca urmare o modificare a compoziției cristalelor mixte de tip  $SSS_\alpha$  în cristale de tip  $SSS_\beta$  datorită transformării polimorfe  $A(\alpha) \rightarrow A(\beta)$ . Astfel, prin scăderea temperaturii, cristalele mixte  $s_2(\alpha)$  de tipul  $SSS_\alpha$ , ajunse la  $s_4(\alpha)$ , se transformă în cristalele mixte  $s_3(\beta)$  de tipul  $SSS_\beta$ . La această temperatură  $T_4$ , cristalele mixte  $s_4(\alpha)$  de tipul  $SSS_\alpha$  se transformă complet în cristalele mixte  $s_3(\beta)$  de tipul  $SSS_\beta$ . Modificarea compoziției este dată de curba superioară  $T_p - E_d$ , pentru cristalele mixte de tipul  $SSS_\alpha$ , și de curba inferioară  $T_p - S_\beta$  pentru cristalele mixte de tipul  $SSS_\beta$ .

Din diagramă, se observă că transformarea polimorfă a componentului A, din starea polimorfă  $\alpha$  și  $\beta$  nu are loc la temperatură fixă specifică componentului A pur, ci pe un interval de temperatură  $T_3 - T_4$  (pentru amestecul M), pe care cele două stări polimorfe se află în echilibru. Mai mult, se constată că transformarea polimorfă  $A(\alpha) \rightarrow A(\beta)$ , în cazul în care A este implicat într-o rețea izomorfă cu

componentul B, are loc la temperaturi mai mici decât punctul de transformare  $T_{A(\alpha)} \xrightleftharpoons{T_p} T_{A(\beta)}$  a componentului  $A(\alpha)$  pur. Se poate conchide că soluția izomorfă a componentului B în rețeaua componentului  $A(\alpha)$  favorizează transformarea polimorfă, care are loc la temperatură mai joasă. În acest caz componentul B îndeplinește rolul de *mineralizator* cu efect accelerator al transformării polimorfe,  $A(\alpha) \rightarrow A(\beta)$ , căreia îi coboară temperatura de transformare.

În cazul amestecului  $N$ , cu compoziții în afara limitelor de izomorfie (între a și b) transformarea polimorfă se termină printr-un punct invariant la temperatură la  $T_{E_d}$  când sistemul devine invariant urmare a coexistenței celor trei faze solide: soluția solidă de substituție  $S_\beta$  de tip  $SSS_\beta$ , soluția solidă de substituție  $S_\alpha$  de tip  $SSS_\alpha$  și soluția solidă de substituție  $S'_1$  de tip  $SSS'$ . În acest caz temperatura se menține staționară ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) până la dispariția uneia din faze și anume cea a soluției solide de substituție de tip  $SSS_\alpha$  care se transformă în  $SSS_\beta$ . În urma acestei transformări fazice se formează în masa solidă amestecul eutectoid de cristale mixte ale soluțiilor solide de substituție de tip  $SSS_\beta$  de compoziție  $S_\beta$  și de tip  $SSS'$  de compoziție  $S'_1$ . Continuarea răcirii, până la temperatura obișnuită, este însoțită de procese de dezamestec peritectic.

Un astfel de caz îl întâlnim în sistemul binar Fe-C, la transformarea perlitică (transformare eutectoidă) suferită de austenită care trece în ferită (Fe- $\alpha$ ) și cementită.

Substituirea izomorfă a componentului B în rețeaua componentului A nu are în toate cazurile efect accelerator asupra transformării polimorfe. Sunt sisteme în care transformarea polimorfă la cristalele mixte se face într-un interval de temperatură superior punctului de transformare polimorfă a compusului pur. În acest caz, mineralizatorul B are efect de întârziere al transformării așa cum evidențiază diagrama prezentată în figura 44. Amestecul M are același parcurs de solidificare ca cel prezentat în cazul anterior (figura 43, cu deosebirea că intervalul temperaturii de transformare polimorfă ( $T_3$ - $T_4$ ) este superior temperaturii de transformare polimorfă  $T_{A(\alpha)} \xrightleftharpoons{T_p} A(\beta)$ , datorită mineralizatorului B care în acest caz întârzie transformarea polimorfă.

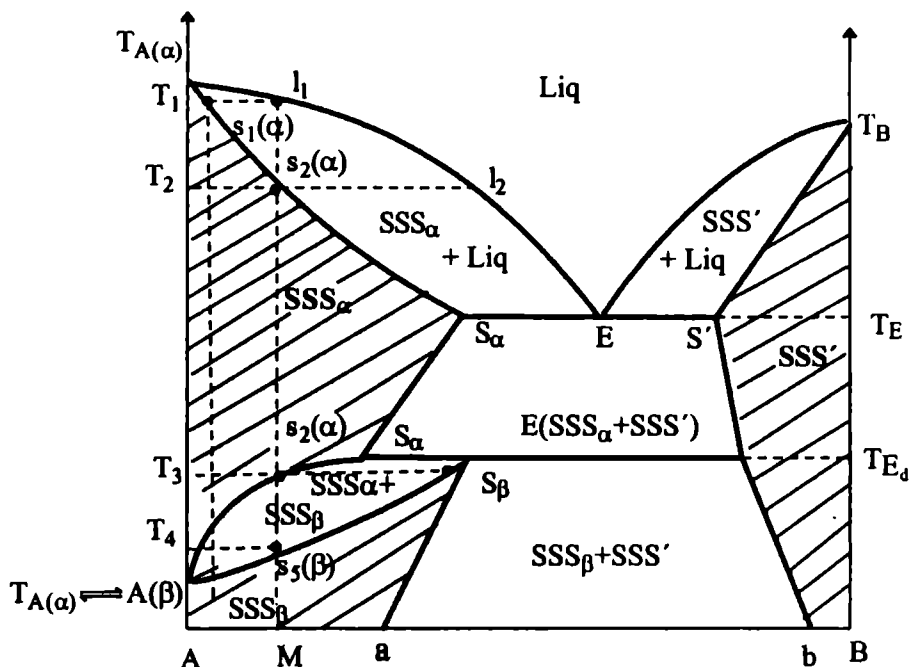


Figura 44

Datele experimentale au indicat că un component B funcționează ca accelerator al transformării polimorfe, când  $SSS_{\alpha}$  adăunează mai mult component B decât forma  $SSS_{\beta}$  și invers funcționează ca întârziator al transformării dacă  $SSS_{\beta}$  adăunează mai mult component B decât  $SSS_{\alpha}$ .

#### 2.4.2.10. Sisteme binare cu izomorfie parțială și transformări polimorfe, în prezența fazelor lichide a unuia din componenți

Un astfel de sistem binar cu izomorfie parțială, în care componentul A suferă transformare polimorfă se întâlnește, de exemplu, la transformarea  $Fe(\delta)$  în  $Fe(\gamma)$  sau austenită. În figura 45 se prezintă diagrama unor astfel de transformări.

Amestecul  $M_1$ , luat ca exemplu, începe cristalizarea din topitura  $l_1$  la temperatura  $T_1$  a cristalelor mixte  $s_1$  aparținând soluțiilor solide de substituție de tipul  $SSS_{\alpha}$  (în componența cărora intră  $A(\alpha)$  și B), cu compoziția  $S_1$ . La temperatura  $T_1$ , când cristalele mixte de soluție solidă de substituție ( $SSS_{\alpha}$ ) ajung la compoziția  $S_{\alpha}$  acestea se află în echilibru cu topitura  $l$ . La această temperatură are loc transformarea:  $liq\ t + SSS_{\alpha} \rightleftharpoons SSS_{\beta}$ . Temperatura rămâne staționară (sistemul fiind invariant;

$3 + L = 2 + 1; L = 0$ ) până ce se epuizează toată topitura  $t$  cu formarea cristalelor mixte  $S_\beta$  de soluție solidă de substituție de tip  $SSS_\beta$  (în componența cărora s-a produs transformarea fazică a componentului  $A(\alpha)$  în  $A(\beta)$ ).

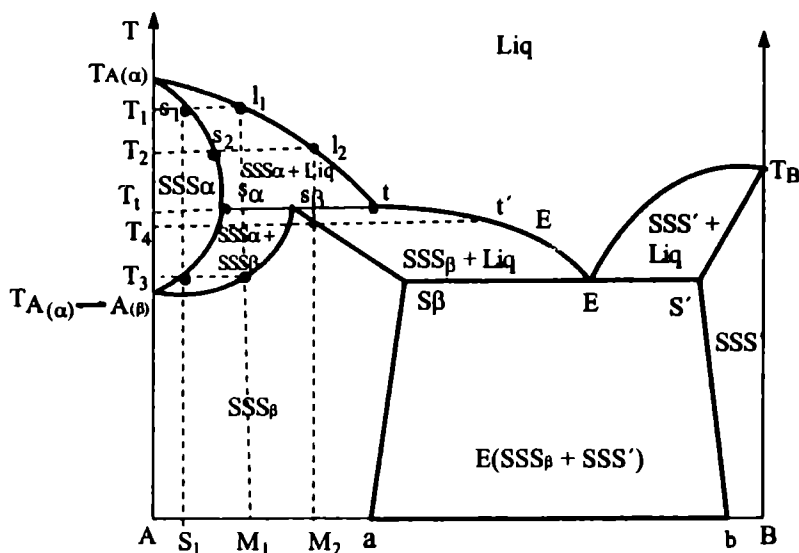


Figura 45

La temperatura  $T_1$  a început deci transformarea cristalelor mixte  $S_\alpha$  în  $S_\beta$ . Acest proces de transformare a cristalelor soluției solide de substituție  $SSS_\alpha$  în  $SSS_\beta$  (deci de transformare fazică a stării polimorfe a componentului  $A(\alpha)$  în  $A(\beta)$ , la nivelul rețelei cristaline) continuă în fază solidă, până la temperatura  $T_3$ . La această temperatură cristalele mixte de soluție solidă de substituție  $SSS_\beta$  ajung la compoziția amestecului  $M_1$ . Răcind amestecul sub temperatura  $T_3$ , cristalele mixte  $SSS_\beta$  mai suferă decât un proces de dezamestec peritectic.

În cazul amestecului  $M_2$  acesta începe cristalizarea la temperatura  $T_2$  depunându-se din topitura  $l_2$  cristalele mixte  $s_2$  de soluție solidă de substituție de tip  $SSS_\alpha$ . Procesul de cristalizare continuă, până ce se ajunge la temperatura  $T_1$ , când cristalele mixte  $s_\alpha$  se află în echilibru cu topitura  $t$ . La această temperatură are loc transformarea:  $liq\ t + SSS_\alpha \rightleftharpoons SSS_\beta$ . Temperatura rămâne staționară (sistemul fiind invariant;  $3 + L = 2 + 1; L = 0$ ) până la epuizarea cristalelor mixte  $S_\alpha$  de soluție solidă de substituție de tip  $SSS_\alpha$  în cristalele  $S_\beta$  de soluție solidă de substituție de tip  $SSS_\beta$ . În continuare din topitură se depun cristale de soluție solidă de

substituție de tip  $SSS_{\beta}$  până la temperatura  $T_4$  când din topitura  $t'$  s-au separat cristalele  $SSS_{\beta}$  corespunzătoare compoziției amestecului  $M_2$ .

În aceste transformări rolul mineralizator al componentului B este întârziator de transformare polimorfă.

#### 2.4.2.11. Sisteme binare cu izomorfie totală la temperatură ridicată și parțială sub o anumită temperatură, la care ambii componenți au stări polimorfe

În acest caz, cei doi componenți care prezintă transformările polimorfe  $A(\alpha) \xrightleftharpoons{T_p} A(\beta)$  și  $B(\alpha) \xrightleftharpoons{T_p} B(\beta)$ , la temperatură ridicată formează o serie izomorfă continuă iar la temperatură joasă  $A(\beta)$  și  $B(\beta)$  prezintă un izomorfism discontinuu (figura 46).

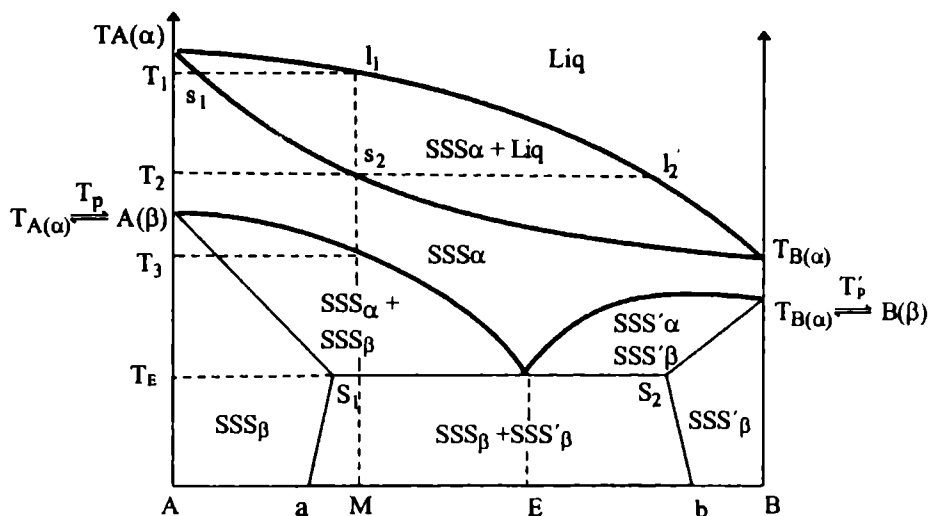


Figura 46

Izomorfia limitată de la temperatura scăzută este datorată transformării polimorfe, ce se produce în fază solidă, pentru cei doi componenți A și B.

Pentru a descrie procesul de solidificare într-un astfel de sistem considerăm topitura amestecului M.

Solidificarea începe pentru acest amestec la temperatura  $T_1$ , când din topitură începe solidificarea cristalelor mixte  $s_1$  de soluție solidă de substituție de tip  $SSS_{\alpha}$ , aflate în echilibru cu topitura  $l_1$ .



Prin răcire în continuare, soluția solidă de substituție de tip  $SSS_\alpha$  (în componenta căreia intră formele polimorfe a lui  $A(\alpha)$  și  $B(\alpha)$ ) își îmbogățește conținutul în componentul  $B(\alpha)$ . La temperatura  $T_2$  cristalele mixte  $s_2$  ajung la compoziția amestecului  $M$  și solidificarea se termină.

Pe intervalul de temperatură  $T_2-T_3$ , masa solidificată alcătuită din cristale mixte de  $SSS_\alpha$  se răcește fără transformare.

În intervalul de temperatură de la  $T_3$  la  $T_E$  are loc transformarea polimorfă a cristalelor mixte de  $SSS_\alpha$  în  $SSS_\beta$ . La temperatura  $T_E$  soluția solidă de substituție  $SSS_\beta$  se prezintă sub forma cristalelor mixte  $S_1$  iar  $SSS_\alpha$  ajunge la compoziția eutectoidă  $E$ . În sistemul aflat în stare solidă, în urma unei transformări de faze ce se desfășoară la temperatura constantă  $T_E$  (sistemul fiind invariant, datorită celor trei faze și anume:  $SSS_\alpha$  și  $SSS'_\alpha$  care ajunge tot la compoziția eutectoidă corespunzătoare lui  $SSS_\alpha$ ,  $SSS_\beta$  și  $SSS'_\beta$  deci  $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) se formează amestecul eutectoid de cristale mixte  $S_1$  de soluție solidă de substituție de tip  $SSS_\beta$  și cristale mixte  $S_2$  de soluție solidă de substituție de tip  $SSS'_\beta$ . Procesul se termină cu epuizarea totală a cristalelor de  $SSS_\alpha$  și  $SSS'_\alpha$ .

Se obține astfel dintr-o masă omogenă cu un singur fel de cristale mixte  $SSS_\alpha$  o masă solidă eterogenă alcătuită din două feluri de cristale mixte și anume  $SSS_\beta$  și  $SSS'_\beta$  care la temperatura  $T_E$  corespund compoziției cristalelor mixte  $S_1$  și  $S_2$ .

Prin răcire până la temperatura obișnuită cristalele  $S_1$  și  $S_2$  suferă un proces de dezamestec peritectic care le aduce la compoziția  $a$  și respectiv  $b$ .

#### **2.4.2.12. Sisteme binare cu mișcibilitate limitată în stare lichidă și nemiscibilitate în stare solidă**

Anumite amestecuri binare, de o anumită compoziție ca de exemplu amestecul  $N$ , se topesc la o anumită temperatură  $T_n$ , dând două topituri nemiscibile între ele  $n$  și  $n'$  (figura 47).

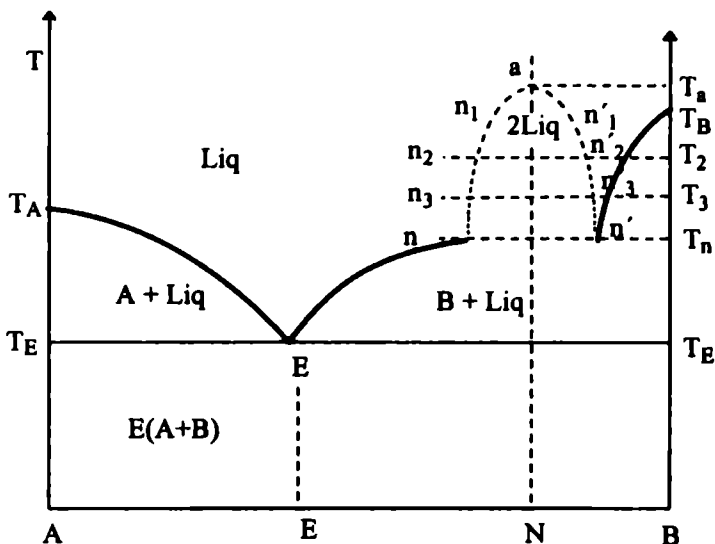


Figura 47

Din diagrama prezentată în figura 47, se vede că nu toate amestecurile dau topituri nemiscibile (pe diagrama echilibrului fazice se trasează punctat zona în care apar lichide nemiscibile) și ca la o temperatură mai mare de  $T_a$  nemiscibilitatea topiturilor dispare.

Curba liquidus pentru acest sistem coboară de la  $T_A$  la  $E$ , se ridică de la  $E$  la  $n$ , rămâne apoi pe un palier  $n-n'$  după care urcă de la  $n'$  la  $T_B$ .

Amestecul  $N$ , considerat în zona de nemiscibilitate, încălzit la o temperatură  $T_a$  topește sub forma unui lichid omogen  $a$ . Sub temperatura  $T_a$  până la temperatura  $T_n$ , topitura se dezamestecă separându-se în două faze nemiscibile ( $n_1-n_1'$ ,  $n_2-n_2'$ ,  $n_3-n_3'$  etc.). În acest interval de temperatură ( $T_a-T_n$ ) sistemul este univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ) fiind în echilibru două faze.

Procesul de cristalizare începe la temperatura  $T_n$  când apare o primă fază cristalină și anume cristale ale componentului  $B$ . Temperatura  $T_n$  este un punct invariant, procesul de cristalizare a componentului  $B$  având loc la o temperatură constantă, aflându-se în echilibru trei faze, respectiv topitura  $n$ , topitura  $n'$  și cristale  $B$  ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ).

La această temperatură topitura  $n'$  trece în topitura  $n$  și componentul  $B$  (topitura  $n'$  fiind mai bogată în componentul  $B$ ), respectiv are loc transformarea:



Practic topitura  $n'$  pierzând din componentul  $B$ , care se solidifică, trece în topitura  $n$ . După epuizarea topiturii  $n'$  sistemul format din două faze (componentul  $B$  și topitura  $n$ ) devine univariant ( $2 + L = 2 + 1$ ;  $L = 1$ ).

În etapa a doua de cristalizare, desfășurată între temperatura  $T_n$  și  $T_E$ , din topitură se separă în continuare componentul  $B$  până se ajunge la compoziția eutecticului  $E$ .

Etapa a treia, care se desfășoară la temperatura  $T_E$ , este caracterizată prin separarea simultană a cristalelor componentilor  $A$  și  $B$ , din topitura ajunsă ca compoziție  $E$  a eutecticului. Această etapă se termină după epuizarea completă a topiturii de compoziție  $E$ .

Procesul de dezamestec a unei topituri în două lichide de compoziție diferită se numește *licuație*. Cazurile cu sisteme de topituri nemiscibile sunt numeroase în tehnică și pe baza lor se realizează importante procese de separare (ca de exemplu topiturile de zguri metalurgice de metalele topite aflate în prezență).

#### 2.4.2.13. Sisteme binare cu compuși, care prin topire formează două faze lichide nemiscibile

Pentru un astfel de sistem diagrama echilibrului fazice, prezentată în figura 48, se caracterizează prin existența a trei puncte fixe deci trei transformări la temperatura staționară și anume  $T_{E_1}$  (temperatura corespunzătoare eutecticului  $E_1$ ),  $T_{E_2}$  (temperatura corespunzătoare

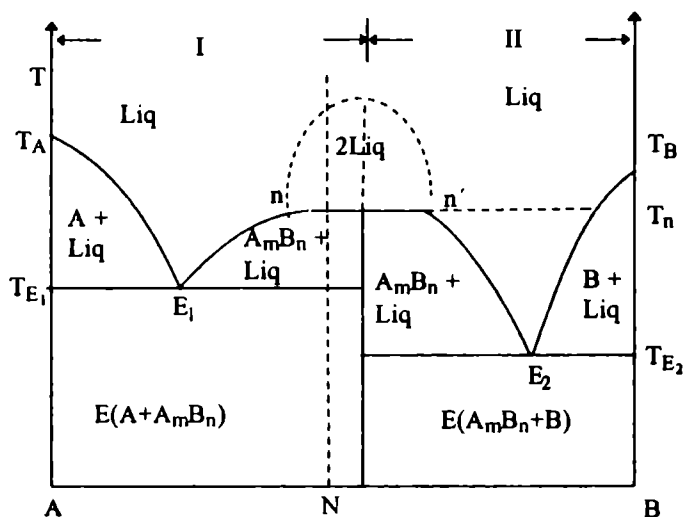


Figura 48

eutecticului  $E_2$ ) și temperatură staționară  $T_n$  la care compusul  $A_mB_n$  se descompune în două topituri nemișcibile  $n$  și  $n'$ . Curba liquidus nu mai prezintă un maxim (ca în cazul obișnuit al compuşilor, curba punctată) ci un polier  $n-n'$ .

În acest caz solidificarea amestecului  $N$  începe la temperatura  $T_n$  cristalizând compusul  $A_mB_n$  în prezența celor două topituri  $n$  și  $n'$ . Temperatura rămâne staționară până se epuizează, în urma procesului  $n + n' \xrightarrow{T_n} A_mB_n$ , topitura  $n'$ . Solidificarea se termină la  $T_{E_1}$  corespunzătoare eutecticului  $E_1$  format din amestecul de cristale  $A$  și compus  $A_mB_n$ .

La răcire rapidă, în anumite condiții care să evite procese de difuziune fiecare topitură  $n$  și  $n'$  poate solidifica independent. În această situație masa solidificată, cu o structură eterogenă este formată din componenți solizi  $A$ ,  $A_mB_n$ ,  $B$  și două amestecuri de compoziție diferită corespunzător eutecticelor  $E_1$  și  $E_2$ .

### 2.4.3. ECHILIBRE TERMICE ÎN SISTEME TERNARE

Reprezentarea tuturor amestecurilor posibile între cei trei componenți, notați uzual cu  $A$ ,  $B$  și  $C$ , folosește metoda grafică a triunghiului echilateral. Astfel în cele trei vârfuri se indică compoziția componentilor puri (respectiv  $A-100\%$ ,  $B-100\%$ ,  $C-100\%$ ), pe laturile triunghiului compoziția procentuală a sistemelor binare, iar în suprafața delimitată de laturile triunghiului compoziția procentuală a amestecurilor ternare. Stabilirea compoziției amestecurilor ternare se face prin metoda Gibbs sau Roozenboom, care au la bază următoarele considerente geometrice:

- suma perpendicularelor coborâte dintr-un punct oarecare, pe laturile triunghiului echilateral, este egală cu înălțimea acestuia. Fiecare înălțime (împărțită în o sută de unități de procente) poate fi asimilată astfel abscisei fiecărui component ce aparține unui sistem ternar (metoda Gibbs);
- suma segmentelor duse dintr-un punct oarecare din interiorul triunghiului echilateral, paralele cu laturile lui este egală cu latura triunghiului echilateral (metoda Roozenboom).

În metoda Gibbs (figura 49) pentru a stabili compoziția unui amestec  $M$  se coboară (sau se ridică) din acel punct, perpendiculare pe cele trei înălțimi. Cum trecerea de la fiecare latură dată, spre vârful opus,

corespunde creșterii proporționale a conținutului componentului din acel vârf, punctele de intersecție ale perpendicularelor  $Ma'$ ,  $Mb'$  și  $Mc'$  ne dau compoziția procentuală ( $a'\%$ ) a componentului A, compoziția procentuală ( $b'\%$ ) a componentului B și compoziția procentuală ( $c'\%$ ) a componentului C, din amestecul ternar M. Elementele de geometrie care stau la baza metodei ne arată că  $a' + b' + c' = 100$ .

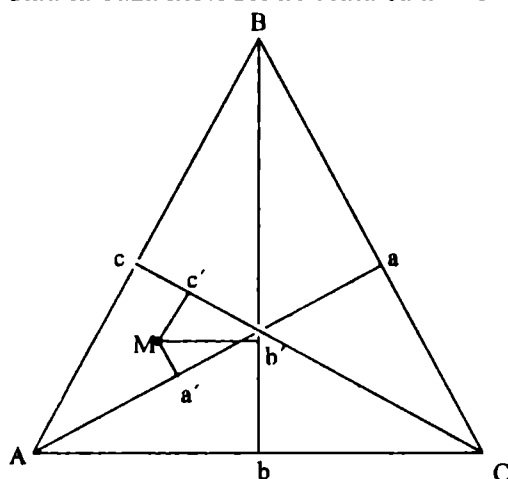


Figura 49

Plasarea în cadrul suprafeței triunghiului a unui punct corespunzător unui amestec se face prin operație inversă, respectiv din pozițiile de pe înălțimi în care se marchează compoziția procentuală a fiecărui component se ridică perpendiculare, la intersecția cărora se va plasa amestecul M.

În metoda Roozenboom, pe fiecare latură se marchează conținutul procentual în creștere, al unuia din componenți (figura 50). Conținutul procentual al

fiecărui component în amestecul ternar M se determină în felul următor:

Compoziția în componentul A se determină ducând o paralelă din M, la latura opusă lui A (deci BC), până la intersecția cu abscisa AC în punctul  $a$ , care ne dă compoziția (de 50%) pentru componentul A. Compoziția în componentul B se determină ducând din punctul M o paralelă la latura opusă lui B (AC). Intersecția  $b$  cu abscisa AB ne dă compoziția procentuală

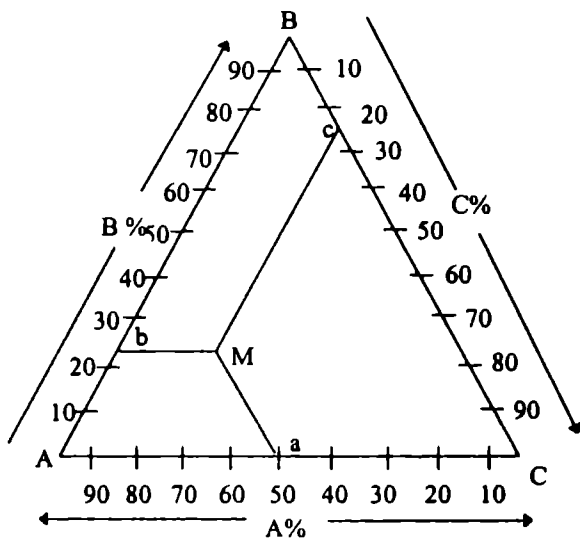


Figura 50

a componentului B (25%) în amestecul ternar. Compoziția în componentul C se determină ducând din punctul M o paralelă la latura opusă lui C (AB). Intersecția  $c$  cu abscisa BC ne dă compoziția procentuală a componentului C (25%).

Plasarea în cadrul suprafeței triunghiului a unui punct corespunzător amestecului M se face prin operația inversă, respectiv din  $a$ ,  $b$  și  $c$  se duc paralelele respective iar la intersecția lor se plasează punctul M.

Ca și în cazul amestecurilor binare temperaturile amestecurilor ternare de diferite compoziții, de la temperatura obișnuită până la temperatura în care acestea sunt aduse în stare lichidă, se reprezintă grafic pe ordonata în spațiu a punctelor ce reprezintă compoziția fiecărui amestec.

#### 2.4.3.1. Sisteme ternare elementare (cu eutectic ternar)

În diagrama echilibrelor fazice a sistemelor ternare (figura 51), punctele de topire ( $T_A$ ,  $T_B$  și  $T_C$ ) a componentelor A, B și C se indică pe ordonatele ridicate din vârfurile triunghiului. Sistemele binare A-B, B-C și AC, care alcătuiesc sistemul ternar sunt descrise în planele perpendiculare pe abscisele fiecăruia (AB, BC și AC) care formează laturile triunghiului de bază. Astfel, solidificarea amestecurilor binare AB este descrisă de curba liquidus  $T_A E_1 T_B$  (care coboară din punctele  $T_A$  și  $T_B$  la eutecticul binar  $E_1$ ), a amestecurilor binare BC de curba liquidus  $T_B E_2 T_C$  (care coboară din punctele  $T_B$  și  $T_C$  la eutecticul binar  $E_2$ ) și a amestecurilor binare AC de curba liquidus  $T_A E_3 T_C$  (care coboară din punctele  $T_A$  și  $T_C$  la eutecticul binar  $E_3$ ). Fiecărui amestec eutectic  $E_1$ ,  $E_2$  și  $E_3$  corespund compozițiile  $e_1$ ,  $e_2$  și  $e_3$  indicate pe abscisele AB, BC și AC.

Temperatura la care apar primele cristale din topitura unui amestec ternar și natură (compoziție) acestora se determină experimental pentru fiecare amestec ternar în parte. Aceste temperaturi se indică cu ajutorul absciselor ridicate din fiecare punct de compoziție marcat în planul de bază. Prin unirea tuturor punctelor  $l_1, l_2, l_3, l_4, l_5, \dots, E; l'_1, l'_2, l'_3, \dots, E$  ș.a.m.d. se obține o suprafață limitată de curbele liquidus ale celor trei sisteme binare, care pleacă din punctele  $T_A, T_B, T_C$  și coboară către un punct minim  $E_T$ .

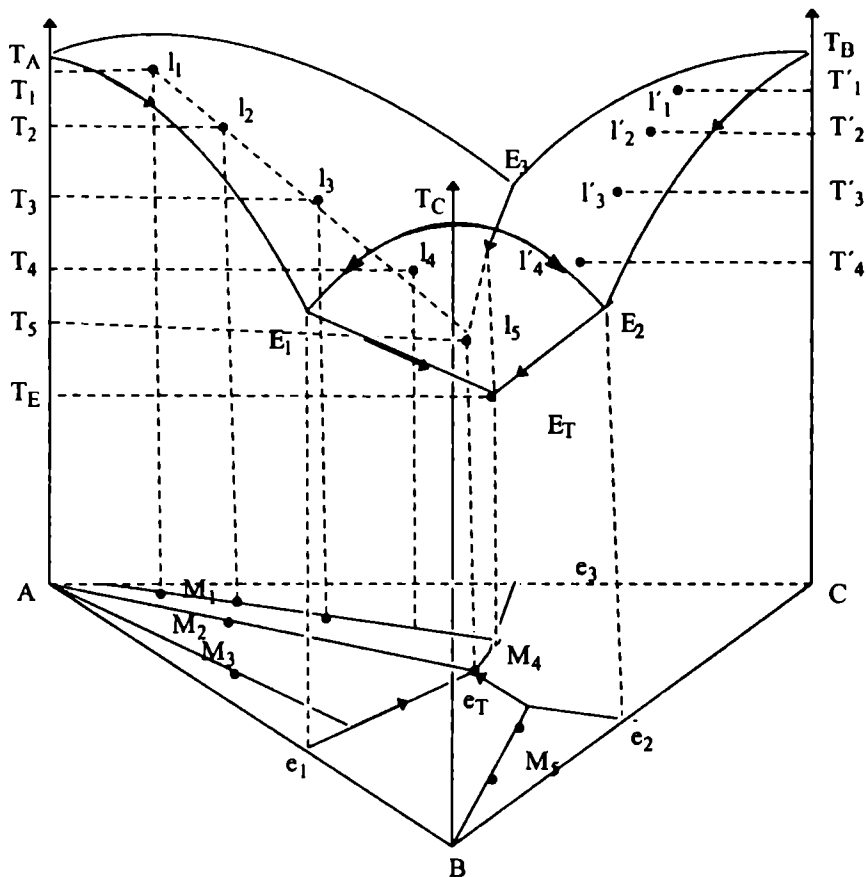


Figura 51

Suprafața formată numită suprafața liquidus ne arată că există un amestec ternar  $E_T$  de compoziție  $e_T$  care are temperatura de solidificare cea mai scăzută față de toate amestecurile ternare din sistem, amestec ce poartă numele de *eutectic ternar* iar temperatura  $T_E$  corespunzătoare acestui amestec *temperatura eutectică a sistemului*.

### a. Solidificarea

Traseul de solidificare-topire a amestecurilor ternare poate fi urmărit atât cu ajutorul diagramei echilibrului fazice în ansamblul său (figura 51) cât și cu ajutorul proiecției în planul bazei (ABC), a traseului de solidificare pentru compoziția diferitelor amestecuri ( $M_1, M_2, M_3, \dots$ ), caz în care temperaturile diferitelor echilibre se stabilesc pe baza curbelor

de nivel de temperatură, denumite izoterme (figura 52) sau prin interpolare între izotermele vecine.

În funcție de compoziția amestecurilor, procesul de solidificare se desfășoară în etape distincte, prin depunerea din topitură inițial numai a unui singur tip de cristale (A, B sau C) urmate de depunerea la răcire sub o anumită temperatură a unui amestec de cristale formate din două componente (A și C, A și B sau B și C) ca la o anumită temperatură ( $T_E$ ) să se depună simultan amestecul eutectic (eutectic ternar) al celor trei componente.

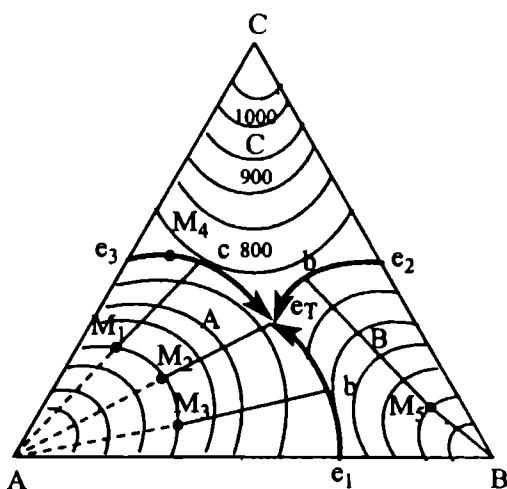


Figura 52

Sunt cazuri în care cristalizarea începe cu amestecul a doi componenți și se termină cu cristalizarea amestecului celor trei componenți sau cazuri în care cristalizarea are loc cu formarea simultană a amestecului celor trei componenți.

Răcind astfel topitura amestecului  $M_1$ , la temperatura  $T_1$  (corespunzătoare intersecției ordonatei ridicate din punctul  $M_1$  cu suprafața liquidus) din topitura  $l_1$  apare primul cristal al componentului A. Răcind în continuare topitura, se continuă depunerea de cristale a componentului A. Are loc astfel o scădere continuă a compoziției topiturii în componentul A care trece în topitura  $l_2, l_3, l_4, l_5$  (corespunzător temperaturilor  $T_2, T_3, \dots, T_5$ ). De la temperatura  $T_5$  din topitura  $l_5$  începe cristalizarea simultană a cristalelor componentilor A și C (corespunzător curbei eutectice  $E_3-E_T$ ) până la temperatura  $T_E$  (temperatura eutecticului ternar). La temperatura  $T_E$  din topitură cristalizează simultan cele trei componente (A, B și C). Temperatura se menține staționară până la solidificarea totală a topiturii. Practic această temperatură este temperatura minimă până la care componentele amestecului (A, B și C) se mai pot afla în fază lichidă.

Rezultă deci că solidificarea acestui amestec a parcurs trei etape distincte și anume:



*Prima etapă* (cristalizare primară), care se desfășoară între temperaturile  $T_1$  și  $T_3$ , este caracterizată prin separarea unui singur fel de cristale (A). Sistemul în această etapă este divariant ( $2 + L = 3 + 1$ ;  $L = 2$ ), adică prin variația temperaturii topitura își schimbă compoziția.

*A doua etapă* (cristalizarea secundară) se desfășoară între temperaturile  $T_3$  și  $T_E$  și este caracterizată prin cristalizarea simultană a componentelor A și C (conform curbei eutectice  $E_3-E_T$ ). Sistemul în această etapă este univariant ( $3 + L = 3 + 1$ ;  $L = 1$ ), ceea ce face ca scăderea temperaturii să conducă la modificarea compoziției topiturii (după curba eutectică  $E_3-E_T$ ).

*Etapă a treia* (cristalizarea terțiară) care se desfășoară la temperatură constantă  $T_E$  este caracterizată de separarea simultană a celor trei componente (A, B și C). Sistemul în această etapă este invariant ( $4 + L = 3 + 1$ ;  $L = 0$ ) deci temperatura va rămâne staționară până dispăre una din faze și anume cea lichidă, care are loc când întreaga topitură este complet solidificată sub forma amestecului celor trei componente.

Amestecurile de compoziție  $M_2$  și  $M_3$  cristalizează primar tot componentul A. În cazul amestecului  $M_2$  cristalizarea componentului A este urmată de cristalizarea concomitentă la  $T_E$  a amestecului celor trei componente (A, B și C), deci de cristalizarea terțiară, cristalizarea secundară ne mai având loc. Amestecul  $M_3$  cristalizează primar componentul A, dar în etapa de cristalizare secundară cristalizează simultan componentele A și B urmată de cristalizarea terțiară a celor trei componente (A, B și C) la temperatura  $T_E$ . Amestecul  $M_4$  nu mai prezintă cristalizare primară. În acest caz procesul de solidificare începe cu cristalizarea concomitentă a cristalelor componentelor A și C (cristalizare secundară) și se termină cu cristalizarea simultană (la  $T_E$ ) a amestecului format din cele trei componente.

Amestecul  $M_5$  are un traseu de solidificare asemănător cu al amestecului  $M_1$  numai că în acest caz cristalizarea primară începe cu depunerea din topitură a cristalelor B iar cristalizarea secundară cu depunerea concomitentă de cristale B și C. La cristalizarea terțiară de la  $T_E$ , cristalizează concomitent ca și în cazul tuturor celorlalte amestecuri, amestecul celor trei componente (A, B și C).

Amestecul  $e_T$  nu are etapă de cristalizare primară și secundară și nici interval de solidificare ci o temperatură fixă de solidificare ( $T_E$ ).

Din cele prezentate rezultă că unele amestecuri sunt plasate în câmpul de cristalizare primară a unuia din componente și anume  $M_1$ ,  $M_2$  și  $M_3$  în câmpul de cristalizare a componentului A iar  $M_5$  în câmpul de

cristalizare a componentului B, altele în câmpul de cristalizare a doi componenți ca de exemplu amestecul  $M_4$  (A și C) iar amestecul ternar se plasează în câmpul de cristalizare a celor trei componenți (A, B, și C).

### b) Topirea

Topirea unui amestec ternar se desfășoară ca proces invers solidificării.

Astfel la încălzirea masei de solid obținută din amestecul  $M_1$  la temperatura  $T_E$  apare o primă topitură de compoziție corespunzătoare amestecului ternar  $e_T$  și anume componentul B antrenează în topitură o parte din componenții A și C corespunzător compoziției eutecticului ternar, surplusul de component A și C rămânând în faza solidă. Temperatura rămâne constantă până la completa topire a eutecticului ternar și deci dispariția uneia dintre faze, cea a componentului B.

Ridicând temperatura de la  $T_E$  la  $T_5$  din solid noi cantități din componentul A și C intră în topitură care-și schimbă compoziția de-a lungul curbei eutectice  $E_T-e_5$ . La temperatura  $T_5$  toată cantitatea de component C a intrat în topitură și a rămas în faza solidă numai componentul A, care intră în topitură prin ridicarea temperaturii în continuare până la  $T_1$ . Când s-a ajuns la această temperatură întreaga masă solidă a intrat în topitură, compoziția acestuia corespunzând amestecului  $M_1$ . Deci topirea unui astfel de amestec ternar se desfășoară pe interval de temperatură numit *intervalul de topire*.

Urmărind traseul de solidificare-topire, paralel pe diagrama echilibrului fazic (figura 51) și pe proiecția în planul de bază al epurei în spațiu a suprafeței liquidus (figura 52), se observă că traseul de solidificare-topire pentru sistemele ternare se poate stabili riguros și chiar mai simplu pe baza acestei proiecții în plan. De altfel relațiile cantitative aferente diferitelor etape de cristalizare se stabilesc cu ajutorul acestor proiecții în plan a suprafeței liquidus.

În această diagramă suprafața A  $e_1e_Te_3$  delimitează câmpul de cristalizare a componentului A, suprafața B  $e_1e_Te_2$  câmpul de cristalizare a componentului B iar suprafața C  $e_2e_1e_3$  câmpul de cristalizare a componentului C.  $M_1$  c,  $M_2$   $e_T$ ,  $M_3$  b și  $M_5$  b ne dau traseul de cristalizare primară iar  $e_3e_T$ ,  $e_2e_T$  și  $e_1e_T$  traseul de cristalizare secundară.

Proiecțiile respective, pentru sistemele ternare cu compuși binari (congruenți sau incongruenți în prezența fazei lichide sau în stare solidă) sau cu compuși ternari, cu transformări polimorfe (în prezența fazei lichide sau în stare solidă) datorită complexității grafice a diagramelor echilibrului fizic sunt analizate doar cu ajutorul proiecțiilor acestora în planul descris de cele trei abscise (în limitele triunghiului echilateral ABC).

### 2.4.3.2. Sisteme ternare cu compus binar congruent

Suprafața liquidus în cazul unor astfel de sisteme ternare (formate din componenții A, B și C) care formează un compus binar  $A_mB_n$  are patru vârfuri corespunzătoare punctelor de topire a componentelor A, B, C și compusului binar  $A_mB_n$ , cât și două puncte de minime ale celor două amestecuri ternare  $E_1$  și  $E_2$ . Un astfel de sistem este format practic din două subsisteme ternare elementare și anume:

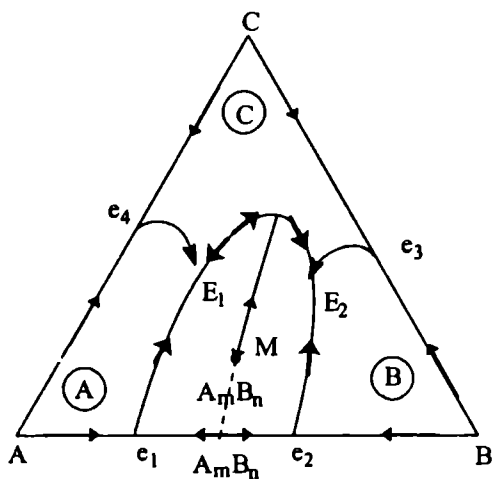


Figura 53

- subsistemul ternar elementar A- $A_mB_n$ -C cu eutecticul  $E_1$  și

- subsistemul ternar elementar  $A_mB_n$ -B-C cu eutecticul  $E_2$ .

Proiecția epurei liquidus pentru un astfel de sistem (în care nu sunt trecute izotermele pentru simplificarea diagramei) prezentată în figura 53, permite analiza calitativă și cantitativă a procesului de solidificare-topire.

Pentru cazul în care cristalizarea primară începe cu compusul congruent  $A_mB_n$ , traseul solidificării pentru un amestec de compoziție M se stabilește unind punctul din plan corespunzător vârfului compusului  $A_mB_n$  cu punctul corespunzător compoziției amestecului M, prelungind dreapta până la intersecția curbei eutectice în punctul x. Pe tot acest interval de temperatură, (stabilit din izotermele transformărilor) descris de  $Mx$ , cristalizează primar compusul  $A_mB_n$ . Din punctul x traseul de solidificare se desfășoară după curba eutectică până la eutecticul ternar  $E_2$ . În această etapă cristalizează simultan amestecuri de cristale aparținând compusului  $A_mB_n$  și componentului C. La temperatura staționară ( $T_{E_2}$ ) corespunzătoare eutecticului ternar  $E_2$  se termină solidificarea prin cristalizarea simultană a compusului  $A_mB_n$ , componentului C și B.

Analizând procesul de solidificare-topire pentru un mare număr de amestecuri ternare cu compus chimic binar, s-a stabilit că evoluția acestui proces poate fi raportată la două triunghiuri de parageneză delimitate de

A,  $A_mB_n$ , B și C și anume: triunghiul A- $A_mB_n$ -C și triunghiul  $A_mB_n$ -C-B, fiecareua corespunzându-i un eutectic ternar.

Toate amestecurile situate în perimetrul de compoziție delimitat de unul din triunghiurile de parageneză, termină solidificarea, respectiv încep topirea, la temperatura eutecticului paragenezei respective. În constituția masei solidificate intră componenții de la vârfurile triunghiului de parageneză corespunzător eutecticului  $E_1$  sau  $E_2$ . Astfel, din amestecurile aflate în câmpul de parageneză A- $A_mB_n$ -C se obțin amestecuri de A,  $A_mB_n$  și C, iar din cele aflate în câmpul de parageneză  $A_mB_n$ -C-B amestecuri formate din  $A_mB_n$ , C și B.

### 2.4.3.3. Sisteme ternare cu compus binar incongruent

În cazul unor astfel de sisteme unul din câmpurile de parageneză nu are eutectic (figura 54). Subsistemul lipsit de eutectic se numește pseudo-sistem ternar și acesta are un peritectic P care nu este un punct de minim ci un punct de inflexiune numit *peritectic ternar*, plasat pe curba eutectică  $e_4$ -P- $E_2$  cu sens de coborâre către eutecticul  $E_2$ .

Curba formată de peritectic binar p și cel ternar P reprezintă curba peritectică sau de resorbție.

Amestecurile din domeniul de parageneză  $A_mB_n$ -B-C se solidifică diferit, unele fără resorbție altele cu resorbție. Astfel amestecul  $M_1$  se solidifică *fără resorbție* începând cu cristalizarea cristalelor de  $A_mB_n$  și continuând cu cristalizarea (din punctul x) a cristalelor de  $A_mB_n$  și B până se ajunge la compoziția eutecticului ternar când cristalizează simultan  $A_mB_n$ , B și C.

Amestecul  $M_2$  care se solidifică cu *resorbție totală* ( $A + \text{liq} \rightleftharpoons A_mB_n$ ), începe cristalizarea componentului A (până la punctul y) când începe resorbția lui A cu formarea compusului  $A_mB_n$ . Acest proces descris de curba peritectică (pP), care are loc cu resorbție totală a lui A până în punctul z, continuă din acest punct cu cristalizarea din topitură a compusului  $A_mB_n$ . Din punctul x să începă să se

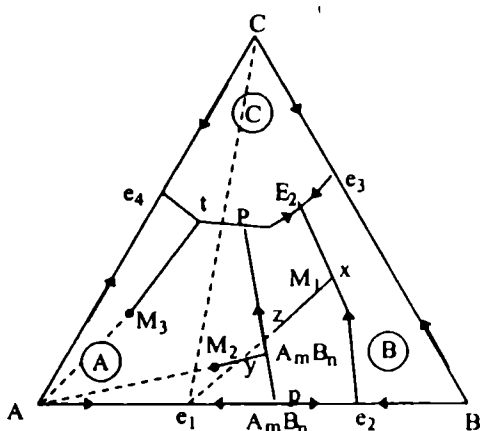


Figura 54

depună pe lângă cristalele  $A_mB_n$  și cristale de B, (după curba  $e_2E_2$ ) până se ajunge la temperatura corespunzătoare amestecului ternar, când cristalizează simultan  $A_mB_n$ , B și C. Sistemul este invariant deci transformarea se desfășoară la temperatură constantă până ce se epuizează faza lichidă.

Amestecurile din domeniul de paragenază A- $A_mB_n$ -C se solidifică cu *resorbție parțială*. Astfel în cazul amestecului  $M_3$  cristalizează pe traseul de solidificare obținut prin unirea lui A cu  $M_3$ , până în punctul t. Din punctul t începe cristalizarea simultană din topitură alături de A și e componentului C (după curba  $e_4-t-P$ ). La temperatura corespunzătoare punctului peritectic P ajung în prezent fazele A, C,  $A_mB_n$  + liq P. Sistemul devine invariant ( $4 + L = 3 + 1$ ;  $L = 0$ ) până la epuizarea topiturii P. La peritecticul P, o parte din componentul A se resoarbe parțial pentru a forma compusul  $A_mB_n$  ( $A + \text{liq P} \rightleftharpoons A_mB_n$ ).

Evident că și în cazul acestor sisteme ternare procesul poate fi analizat cantitativ pe baza epurelor diagramelor de echilibre fazice, argumentând și interpretarea calitativă făcută.

Sistemul ternar discutat este un sistem simplu, în practica curentă întâlnindu-se sisteme ternare complexe cu mai mulți compuși. Un astfel de caz îl întâlnim la sistemul  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , căruia îi aparține cele mai importante produse din industria silicaților (ca de exemplu cimentul Portland, cimenturile aluminioase, porțelanul, șamota etc.).

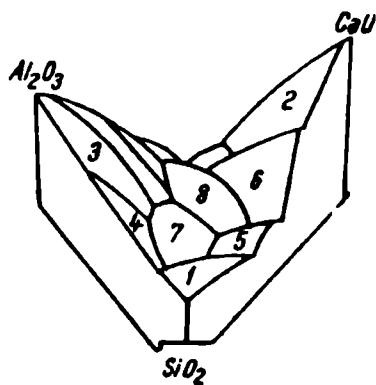


Figura 54'a

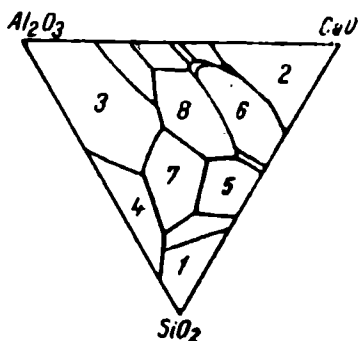


Figura 54'b

În diagrama spațială a acestui sistem, redată schematic de figura 54'a și în diagrama lui triunghiulară (figura 54' b), suprafețele 1, 2 și 3

(care ajung la muchii prismei și respectiv la vârfurile triunghiului) reprezintă câmpurile de cristalizare ale componentilor puri. Suprafețele 4, 5, 6 (care ajung la fețele prismei, dar nu și la muchiile ei, respectiv ajung la laturile triunghiului) reprezintă câmpurile de cristalizare ale combinațiilor binare formate de componenți, adică silicații și aluminații de calciu și silicatul de aluminiu. Suprafețele 7 și 8 (care nu ajung la fețele prismei respective la laturile triunghiului) ne dau câmpurile de cristalizare ale combinațiilor ternare respectiv a aluminosilicaților de calciu (cu o compoziție oxidică  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  și  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ).

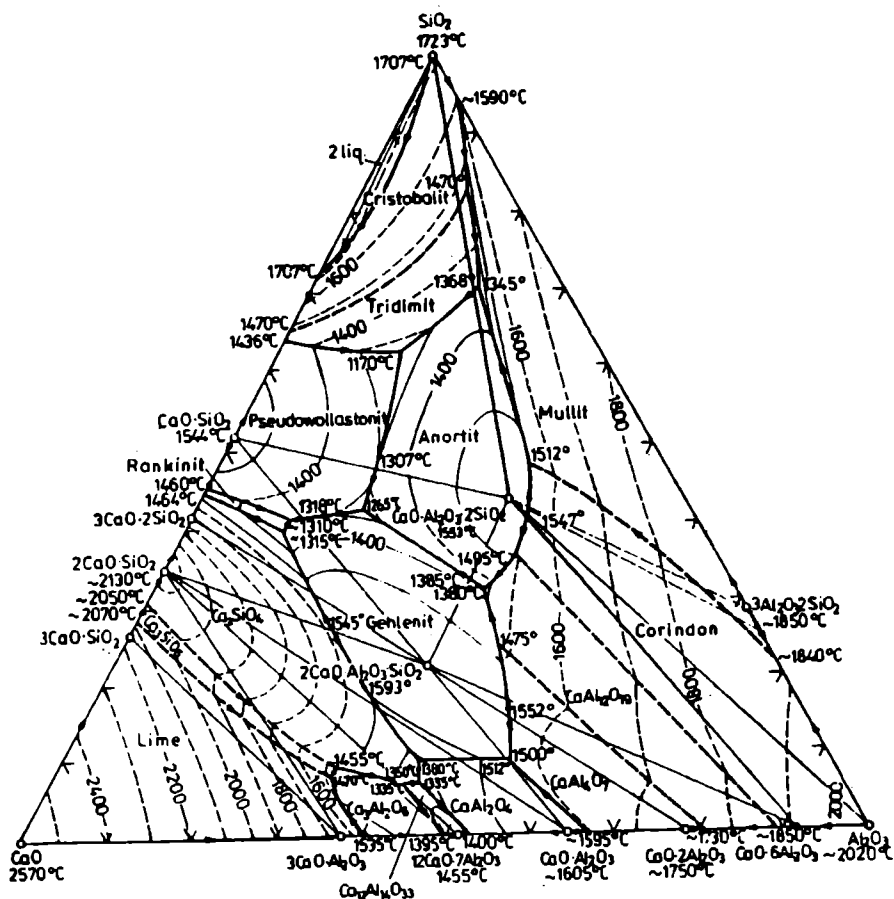


Figura 54'c

Figura 54'c, prezintă diagrama triunghiulară, în toată complexitatea sa, pentru acest sistem.

#### 2.4.4. ECHILIBRE TERMICE ÎN SISTEME CUATERNARE

Analiza sistemelor cuaternare se face cu ajutorul sistemelor de abscise descrise cu ajutorul unui tetraedru echilateral. Astfel în cazul sistemului cuaternar elementar (cu eutectic cuaternar) pe muchii se marchează cele șase eutectice binare ( $e_1 \dots e_6$ ) pe fețe cele patru eutectice ternare iar în interiorul tetraedrului eutecticul cuaternar (figura 54).

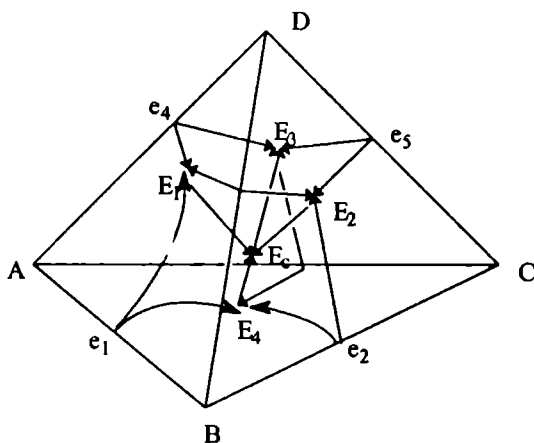


Figura 54

#### 2.5. CONSTITUȚIA ȘI STRUCTURA UNOR ALIAJE ALE FIERULUI

Obținerea industrială a fierului pur ridică numeroase probleme. Practic cel mai pur fier, fierul puron (pure iron) a fost adus până la puritatea de 99,99% Fe iar primul monocristal de fier a fost obținut abia în 1937. În cantități de ordinul tonelor, s-a obținut (în cuptoarele bazice Martin), fierul ARMCO (American Rolling Millco - firmă care l-a produs inițial) cu un conținut de 99,85-99,90% Fe, 0,02% C, 0,01-0,02% Mn și circa 0,025% sulf, fosfor, oxigen și alte impurități.

În urma analizei curbelor experimentale de încălzire-răcire a fierului puron (figura 55) alături pe procesul invariant de solidificare-topire (de la temperatura de 1538°C) există și alte temperaturi critice (la 1394°C, 912°C și 770°C) la care sistemul devine invariant. Aceste temperaturi critice au fost atribuite inițial transformărilor:

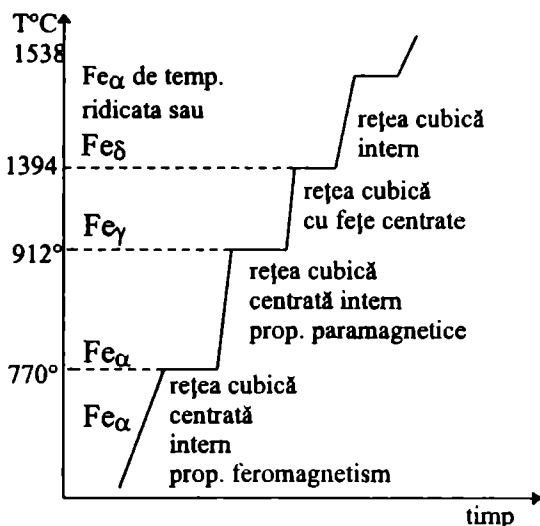
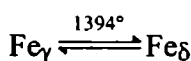
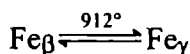
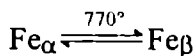


Figura 55

Cum analiza cu raze X a stabilit că  $\text{Fe}_\alpha$  și  $\text{Fe}_\beta$  aparțin aceleiași structuri cristaline (cubică centrată intern – CCI, care se menține până la  $912^\circ\text{C}$ ), transformarea de la  $770^\circ\text{C}$ , la care se pierde brusc proprietățile feromagnetice a fost atribuită punctului Curie al acestei transformări care se produce în starea polimorfă  $\text{Fe}_\alpha$ .

Difracția cu raze X indică că între temperatura de  $912^\circ\text{C}$  și  $1394^\circ\text{C}$  se stabilizează o structură cubică cu fețe centrate (CFC) și în acest sens transformarea invariantă de la  $912^\circ\text{C}$  a fost atribuită transformării polimorfe  $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$ .

Cum analiza cu raze X, arată că după temperatura de  $1394^\circ\text{C}$  până la topire ( $1538^\circ\text{C}$ ) se revine la o rețea CCI (evident cu parametrii ai rețelei modifiacăți față de cei de la temperaturi sub  $912^\circ\text{C}$ , datorită temperaturii mai mari) s-a atribuit procesului invariant de la  $1394^\circ\text{C}$  transformarea polimorfă  $\text{Fe}_\gamma \rightleftharpoons \text{Fe}_\delta$  ( $\text{Fe}_\alpha$  de temperatură ridicată).



Analiza dilatometrică, bazată pe apariția unor discontinuități la punctele de transformare pe curba dilatație-temperatură (urmare a modificărilor de volum specific și deci a dimensiunilor lineare care se produc la trecerea dintr-un tip de rețea în altul) sunt în acord cu aprecierile anterioare. Astfel, prin analiza dilatometrică (figura 56) se regăsește transformarea polimorfă de la 912°C ( $\text{Fe}_\alpha \rightleftharpoons \text{Fe}_\gamma$ ), temperatură la care are loc o contracție de volum de 1,03%, ceea ce corespunde la o variație a lungimii de 0,34%. La temperatura de 1394°C [atribuită transformării  $\text{Fe}_\gamma \rightleftharpoons \text{Fe}_\delta$  ( $\text{Fe}_\alpha$  de temperatură ridicată)] are loc o dilatare de volum de 0,54%.

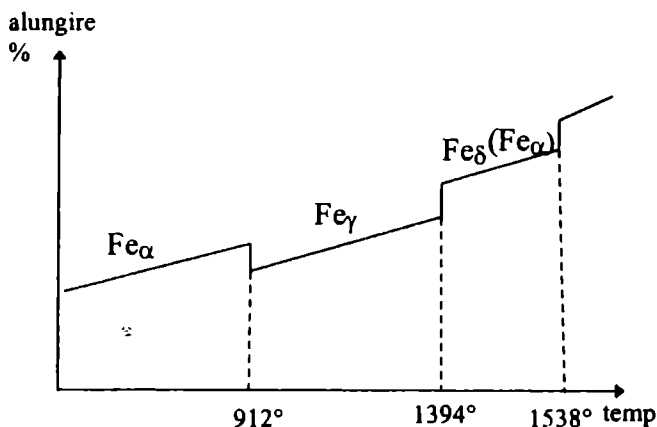


Figura 56

La temperatura de 1538°C când  $\text{Fe}_\delta$  ( $\text{Fe}_\alpha$  de temperatură ridicată) trece în topitură, are loc o dilatare de 3,58%.

Rezultă deci că modificația  $\text{Fe}_\alpha$  există la o temperatură mai mică de 912°C și după temperatura de 1394°C până la temperatura de topire (1538).  $\text{Fe}_\alpha$  de temperatură ridicată cunoscut și ca  $\text{Fe}_\delta$  are parametrii rețelei măriți (deci a  $\gg$  ca 2,866Å) datorită temperaturii mai ridicate. Modificația polimorfă  $\text{Fe}_\gamma$  cu rețea cubică cu fețe centrate (CFI) se stabilizează între 912°C și 1394°C.

Transformările alotropice ale fierului sunt datorate modificărilor rețelei cristaline a acestui element, în urma unui proces de germinare și creștere (în fază solidă) analog celui de la solidicare. Dubla transformare alotropică de la 912°C și 1394°C se explică pe baza variației cu temperatură a energiei libere a fierului (figura 57) cu rețea cubică cu fețe centrate (CFC) față de cea a fierului cu rețea cubică centrată intern (CCI).

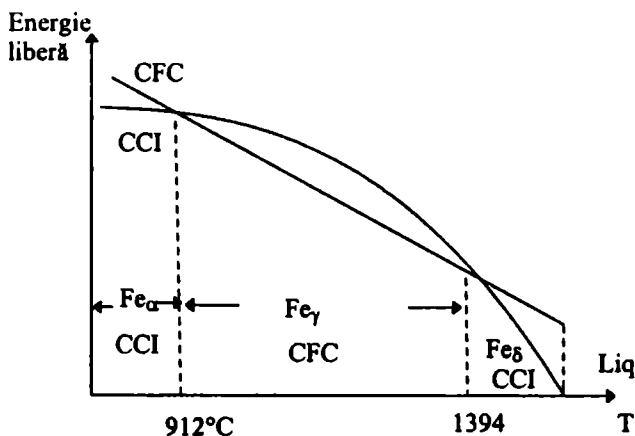


Figura 57

Evident că tipul de structură, deci modificația alotropică sub care se află fierul la o anumită temperatură, va influența direct particularitățile sistemelor binare, ternare sau polinare pe care acest element le formează și evident și proprietățile acestora.

### 2.5.1. SISTEMUL BINAR Fe-C

Fierul formează cu carbonul soluții solide de interstiție (sau de pătrundere) a carbonului în golurile rețelei metalice și carburi.

În soluțiile solide de interstiție atomii de carbon pătrund în spațiile libere ale rețelei fierului, distribuindu-se în general dezordonat. Deoarece volumul atomic al atomilor de carbon este mai mare decât dimensiunile acestor goluri, intrarea atomilor de carbon determină o ușoară creștere a parametrilor rețelei metalice.

Cum transformările alotropice ale fierului constau într-o modificare a rețelei cristaline, acestea vor influența direct solubilitatea carbonului. Astfel golurile interstițiale fiind mai mari în rețeaua cubică cu fețe centrate (specifică pentru  $Fe_{\gamma}$ ) decât în rețeaua cubică centrată intern (specifică  $Fe_{\alpha}$  și  $Fe_{\delta}$  sau  $Fe_{\alpha}$  de temperatură ridicată) și solubilitatea carbonului în  $Fe_{\gamma}$  este mai mare (circa 2%) decât în  $Fe_{\alpha}$  (circa 0,021%) și  $Fe_{\delta}$  (circa 0,09%).

Soluția solidă de interstiție a C în  $Fe_\alpha$  este numită *ferita*  $\alpha$ , în  $Fe\delta$  este numită *ferită*  $\delta$  iar în  $Fe_\gamma$  - *austenită*.

Fierul formează cu carbonul carburile nestoichiometrice:  $Fe_4C$ ,  $Fe_3C$ ,  $Fe_{2,2}C$ ,  $Fe_2C$ ,  $FeC$ ,  $FeC_2$ ,  $FeC_3$  și  $Fe_3C_4$ . Dintre aceste carburi numai  $Fe_3C$  și  $Fe_{2,2}C$  au fost studiate în condițiile de echilibru metastabil și le vom regăsi în diagrama echilibrelor fazice Fe- $Fe_3C$ .

Carbura de fier,  $Fe_3C$ , numită *cementită* sau carbura  $\Theta$  este un compus feromagnetic cu temperatura Curie cuprinsă între  $210^\circ C$  și  $215^\circ C$ . Se prezintă sub forma unei rețele ortorombice cu 12 atomi de fier și 4 atomi de carbon pe celula elementară. Cementita este instabilă termic descompunându-se la încălzire cu trecerea în grafit (forma stabilă a carbonului în sistemul Fe-C).

Cabura de fier,  $Fe_{2,2}C$ , numită și carbură Haag se formează între  $230^\circ C$  și  $350^\circ C$ . Această carbură are punctul Curie de  $274^\circ C$  și o rețea ortorombică.

În timpul tratamentelor termice al oțelurilor se formează și alte carburi cu rețele cristaline și formule diferite, cum ar fi  $Fe_2C$  cristalizată în sistemul hexagonal. La temperaturi de peste  $300-400^\circ C$  acestea se descompun.

### 2.5.1.1. Diagrama echilibrelor fazice a sistemului Fe-C

Diagrama Fe-C în forma cunoscută în prezent, este rezultatul numeroaselor cercetări întreprinse de Sorby, Martens, Ledebur, Austen și alți cercetători. Diagrama prezintă în figura 58, este formată din diagrama sistemului metastabil sau diagrama Fe- $Fe_3C$  (trasată grafic cu linie continuă) și diagrama sistemului stabil sau diagrama Fe-C (grafit), trasată grafic cu linie discontinuă.

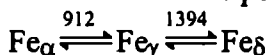
În această diagramă, care aparține unui sistem cu solubilitate nelimitată în stare lichidă, liniile transformărilor de fază ale diagramei sistemului stabil (Fe-grafit) nu coincid cu liniile diagramei sistemului metastabil (Fe- $Fe_3C$ ). Apare, o ușoară deplasare a liniilor sistemului metastabil spre conținuturi mai mari în carbon și temperaturi mai mici.

Deși în cazul sistemului metastabil carbonul se găsește sub formă de cementită, aliajele fier-carbon se caracterizează mai precis prin conținutul procentual de carbon decât prin cel de cementită, care nu numai că este un compus nestoichiometric dar se determină și greu.



În această diagramă curba ABCD este curba liquidus (care ne prezintă echilibrele de la apariția primului cristal de aliaj) iar curba AHIECFD este curba solidus care ne dă temperaturile la care sfârșește procesul de solidificare (respectiv începe procesul de topire) pentru diferite compoziții în carbon a fierului.

Punctul A din diagramă corespunde punctului de topire al fierului  $\delta$  (1538°C) iar punctul D punctul de topire al cementitei (1227°C), temperatură care a fost calculată de Chipman (deoarece cementita se descompune înainte de a se topi). Punctele N (de la 1394°C) și G (de la 912°C) corespund punctelor de transformare polimorfă a fierului:

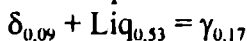


Punctul *H* (de la 1495°C) indică concentrația maximă de carbon (0,09%) la care poate ajunge *ferita*  $\delta$  (care prescurtat, o vom nota în continuare  $\delta_{0,09}$ ), punctul *P* (de la 727°C) indică concentrația maximă de carbon (0,021%) la care poate ajunge *ferita*  $\alpha$  (notată în continuare  $\alpha_{0,021}$ ), iar punctul *E* (de la 1148°C) concentrația maximă de carbon (2,11%) la care ajunge *austenita* (notată prescurtat în continuare  $\gamma_{2,11}$ ).

Punctul *I* (de la 1495°C), care corespunde compoziției de 0,17% carbon a austenitei (notat prescurtat  $\gamma_{0,17}$ ) reprezintă *punctul peritectic*. Punctul *C* (de la 1148°C) care corespunde compoziției în carbon a topiturii de 4,33% (notat prescurtat  $\text{Liq}_{4,33}$ ) reprezintă *punctul eutectic*. Punctul *S* (de la 727°C) care corespunde compoziției de 0,77% carboni a austenitei (notat prescurtat  $\gamma_{0,77}$ ) reprezintă *punctul eutectoid*.

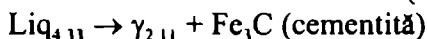
În esență diagrama sistemului Fe–C poate fi condiderată practic însumarea echilibrelor fazice a trei tipuri de transformări și anume.

– Transformarea peritectică de la 1495°C ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ):



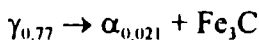
în urma căreia *ferita*  $\delta$  (cu 0,09% C) în interacție cu topitura (ce conține 0,53% C) formează *austenită* (cu 0,17% C).

– Transformarea eutectică de la 1148°C ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ):



în urma căreia din topitura, ajunsă la compoziția eutectică cristalizează simultan amestecul format din *austenită* cu o compoziție de 2,11% C– $\gamma_{2,11}$ ) și *cementită primară* ( $\text{Fe}_3\text{C}$  – corespunzătoare la 6,67% C), amestec care poartă numele de *ledeburită*.

Transformarea eutectoidă de la 727°C ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ )



în urma căreia austenita, ajunsă la compoziția eutectoidă ( $\gamma_{0,77}$ ) printr-o transformare fazică, trece la temperatură constantă în eutectoidul ( $\alpha_{0,021} + \text{Fe}_3\text{C}$ ) numit *perlită*.

Evident că, în funcție de procentul de carbon aflat în fier, procesul de solidificare-topire va prezenta un traseu specific. Considerăm spre exemplificare aliajele Fe-C:  $A_1$  (cu mai puțin de 0,01% C),  $A_2$  (cu un conținut de carbon cuprins între 0,01% C și 0,021% C),  $A_3$  (cu un conținut de carbon cuprins între 0,021% C și 0,09% C),  $A_4$  (cu 0,17% C),  $A_5$  (cu un conținut în carbon cuprins între 0,77% C și 2,11% C),  $A_6$  (cu un conținut în carbon cuprins între 2,11% C și 4,33% C) și  $A_7$  (cu un conținut în carbon mai mare de 4,33% C).

*Aliajulul*  $A_1$ , prin răcire, începe cristalizarea în punctul 1 cu separarea din topitură a cristalelor de soluție solidă de ferită  $\delta$ , procesul terminându-se în punctul 2. Între punctul 2 și 3 ferita  $\delta$  se răcește fără transformare. Între punctele 3 și 4 apare o nouă transformare, când soluția solidă de ferită  $\delta$  trece în soluție solidă de austenită, procesul terminându-se în punctul 4. Între punctele 4 și 5 austenita se răcește fără transformare. Din punctul 5 austenita începe să treacă în ferita  $\alpha$ . În punctul 6 acest proces se termină prin formarea soluției solide de ferită  $\alpha$  cu un conținut în carbon corespunzător aliajului. În continuare masa de soluție solidă de ferită  $\alpha$  se răcește fără transformare.

*Aliajul*  $A_2$  (cu mai puțin de 0,021% carbon), prin răcire începe cristalizarea în punctul 7 cu cristalizarea din topitură a soluției solide de ferită  $\delta$  ( $\delta$ ). Concentrația topiturii la răcirea aliajului  $A_2$  va varia după curba AB iar a cristalelor după curba AH. În punctul 8 se termină procesul de cristalizare al feritei  $\delta$ , cu o compoziție corespunzătoare. Între punctele 8 și 9 ferita  $\delta$  se răcește fără transformare. Începând din punctul 9 faza omogenă de ferită  $\delta$  începe transformarea în soluție solidă de austenită ( $\gamma$ ). Procesul se termină în punctul 10. Evident că acest proces este datorat transformării polimorfe de  $\text{Fe}\delta$  în  $\text{Fe}\gamma$ . Între punctele 10 și 11 soluția solidă de austenită ( $\gamma$ ) se răcește fără transformare. În punctul 11 începe o nouă transformare, cea a soluției solide de austenită ( $\gamma$ ), în ferită  $\alpha$ , transformare care se termină în punctul 12. Între punctul 12 și 13 masa omogenă de ferită  $\alpha$  se răcește fără transformare. La punctul 13 începe separarea din ferită a cementitei terțiare. Această separare continuă în timpul răcirii după curba PR.

*Aliajul A<sub>3</sub>* (cu conținut în carbon cuprins între 0,021% și 0,09%), prin răcire, începe cristalizarea în punctul 14. Procesul de răcire se desfășoară până în punctul 18 asemănător cu aliajul A<sub>2</sub>. În punctul 18 începe transformarea soluției solide de austenită  $\gamma$  în ferita  $\alpha$ , care continuă până la temperatura de 727°C când soluția solidă de ferită  $\alpha$  ajunge la compoziția de 0,021% carbon, iar austenita ( $\gamma$ ) la 0,77% carbon. La această temperatură austenita ( $\gamma$ ) ajunge la compoziția eutectoidă. La această temperatură, care rămâne staționară ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) austenita ( $\gamma_{0,77}$ ) se descompune (în urma unui proces fazic, în stare solidă) într-un amestec fin format din două faze și anume ferita  $\alpha_{0,021}$  și cementită ( $\text{Fe}_3\text{C}$ -6,67% C) în urma procesului:  $\gamma_{0,77} \rightarrow \alpha_{0,021} + \text{Fe}_3\text{C}$ . Amestecul eutectoid format este numit curent *perlită*.

*Aliajul A<sub>4</sub>* (cu un conținut de 0,17% carbon) începe cristalizarea din topitură, în punctul 19, cu formarea de cristale de ferită  $\delta$ . În punctul I, la temperatura de 1495°C, topitura ajunge la concentrația B în carbon (0,53% carbon) iar ferita  $\delta$  la concentrația corespunzătoare punctului H (0,09% carbon). Temperatura rămâne staționară ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) până când, în urma transformării peritectice:  $\delta_{0,09} + \text{Liq}_{0,53} \rightarrow \gamma_{0,17}$  se consumă atât topitura cu concentrație de 0,53% C cât și ferita  $\delta$  cu formarea de austenită  $\gamma$ . Trecerea totală a soluției solide de ferită  $\delta$  și a topiturii B în austenită ( $\gamma_{0,17}$ ) este urmată de o răcire a acesteia, fără transformări, până în punctul 20, când începe transformarea soluției solide de austenită ( $\gamma$ ) în ferita  $\alpha$ . La 727°C soluția solidă de austenită ( $\gamma$ ) ajunsă la concentrația eutectoidă (0,77% carbon), trece prin același proces invariant (ca și aliajul A<sub>3</sub>) în amestecul fin al cristalelor de ferită  $\alpha_{0,021}$  și cementită ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) deci în *perlită*.

Aliajele cu compoziție cuprinse între H și I suferă procese similare, cu deosebire că la transformarea peritectică (de la 1495°C), temperatura rămâne constantă până se epuizează topitura B. Aliajele cu compoziție între I și B se comportă asemănător cu deosebirea că la transformarea peritectică temperatura rămâne constantă până ce se epuizează soluția solidă de ferită  $\delta(\delta_{0,09})$ .

*Aliajul A<sub>5</sub>*, aliaj hipoeutectic cu un conținut de carbon plasat între 0,53% și 2,11% începe, la răcirea topiturii, cristalizarea de soluție solidă de austenită  $\gamma$  în punctul 21. Compoziția topiturii variază prin răcirea în continuare a sistemului după curba BC iar a austenitei formată inițial după curba IE. Solidificarea se termină în punctul 22. Între punctele 22 și

23 austenita ( $\gamma$ ) formată se răcește fără transformări. În punctul 23 începe procesul de separare al cementitei secundare (cementita (II)) fapt ce atrage o scădere a compoziției în carbon a austenitei care ajunge, la  $727^{\circ}\text{C}$ , la compoziția eutectoidului  $S(\gamma_{0,77})$ . Ajuns la această temperatură, printr-o transformare eutectoidă (care se desfășoară la temperatură staționară,  $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) se formează amestecul intim de ferită  $\alpha_{0,021}$  și cementită (sau altfel spus excesul de carbon se precipită sub formă de cementită) amestec numit *perlită*.

*Aliajul  $A_6$* , aliaj hipoeutectic cu o compoziție cuprinsă între 2,11% și 4,33% carbon începe, prin răcire la temperatura corespunzătoare punctului 24, să separe primele cristale de austenită ( $\gamma$ ). Cu scăderea temperaturii are loc o îmbogățire în carbon a austenitei ( $\gamma$ ) conform curbei IE și a topiturii conform curbei BC. La temperatura de  $1148^{\circ}\text{C}$ , topitura ajunsă la compoziția eutectică (4,33% carbon) trece la temperatură staționară în amestecul eutectic de austenită ( $\gamma_{2,11}$ ) și cementită (6,67% C), respectiv are loc transformarea eutectică:  $L_{4,33} \xrightarrow{1148^{\circ}} \gamma_{2,11} + \text{Cementită}_{6,67}$ . În acest amestec numit uzual *ledeburită* se reduce treptat conținutul în carbon, ca la  $727^{\circ}\text{C}$  să treacă în *perlită*.

*Aliajul hipereutectic  $A_7$* , cu un conținut mai mare de 4,33% carbon, începe cristalizarea cementitei (6,67% C) în punctul 25. Depunerea primară a cementitei conduce la sărăcirea topiturii în carbon care, ajungând la compoziția eutecticului (4,33%) trece concomitent la temperatura staționară de  $1148^{\circ}\text{C}$  ( $3 + L = 2 + 1$ ;  $L = 0$ ) în amestecul intim de austenită ( $\gamma_{2,11}$ ) și ferita (6,67%) numit *ledebuntă*. În continuare masa solidă formată după epuizarea topiturii se răcește cu transformări asemănătoare aliajului  $A_6$ .

### 2.5.1.2. Concluzii asupra procesului de solidificare

La temperatura de  $1495^{\circ}\text{C}$  ferita  $\delta$  a cărei compoziție variază pe curba AH, până în punctul H (0,09% C), suferă o reacție peritectică cu topitura ajunsă la compoziția B (0,53% C) rezultând austenită ( $\gamma$ ) de compoziție corespunzătoare punctului I (0,17% C). În acest caz intrarea atomilor de carbon în interstițiile rețelei ferului  $\delta$  determină ridicarea temperaturii transformării alotropice a acestuia în  $\text{Fe}_{\gamma}$  și în consecință trecerea feritei  $\delta$  în austenită ( $\gamma$ ). Acest proces de convertire, prin recristalizare fazică, continuă în întreg domeniul HIN.



Intrarea atomilor de carbon în interstițiile rețelei ferului face ca austenita să-și mențină stabilitatea la temperaturi din ce în ce mai mici pe măsură ce conținutul de carbon crește (curba G-S). Punctul S(0,77% C), de la 727°C reprezintă temperatura minimă de stabilitate a austenitei în condiții de echilibru. La aceste temperaturi staționare austenita ( $\gamma_{0,77}$ ) printr-un proces de recristalizare fazică suferă o descompunere eutectoidă precipitând excesul de carbon sub formă de cementită.

Atât pentru aliajele hipoeutectice cât și pentru cele hipereutectice orizontala PSK, corespunde temperaturii procesului eutectoid (727°C) numit și proces de austenitizare. Excesul de carbon precipită până la această temperatură (1148°C-727°C) ca cementita secundară care nu se separă în formațiuni distincte ci se contopește cu cementita eutectică. De aceea, la temperatura eutectoidă ledeburita va conține mai multă cementită și mai puțină austenită ( $\gamma$ ). Această compoziție este cunoscută sub denumirea de *ledeburită transformată*.

### 2.5.1.3. Identificarea metalografică a constituenților

O soluție slab alcoolică de acid azotic, atacă suprafața metalică a unui aliaj Fe-C (după o șlefuire specială) decât la limitele suprafețelor de separare dintre granulele de ferită și cementită. Ambii constituenți rămân neatacați și cu aspect luminos. Perlita prezintă un aspect întunecat datorat multitudinii de suprafețe interfazice care se corodează.

Soluția apoasă alcalină de picrat de sodiu atacă (la cald) cementita lăsând ferita neatacată. Ferita (proeutectoidă) se prezintă sub formă de granule relativ sferice de mărimi variabile, cementita proeutectoidă se prezintă ca o rețea cu aspect acicular iar austenita sub formă poliedrică.

Vizualizarea suprafețelor corodate și deci aspectul acestora se face cu microscopul metalografic.

### 2.5.2. DELIMITAREA TEHNOLOGICĂ A ALIAJELOR SISTEMULUI BINAR Fe-C

În funcție de punctul E (figura 58), corespunzător compoziției de 2,11% carbon, aliajele sistemului Fe-C se împart în: oțeluri carbon, aliaje cu mai puțin de 2,11% carbon (aliaje forjabile) și fonte, aliaje cu mai mult de 2,11% carbon (aliaje deformabile, de turnare).

Din punct de vedere practic aliajele cu compoziție în regiunea punctului de demarcație (E) între oțeluri și fonte nu sunt utilizate. Prezintă interes oțelurile cu mai puțin de 1,2% carbon și fontele cu un conținut mai mare de 2,2% carbon.

#### a) *Fonte*

Dintre aceste aliaje mai importante sunt fontele hipoeutectice care, într-o primă aproximație, pot fi considerate ca fiind constituite din perlită dispensată într-o masă aproape continuă de cementită. Prezența unui procent mai mare de cementită, în microstructura fontelor conferă acestor aliaje, la suprafața de rupere, nuanță argintie de unde și denumirea de *fonte albe*.

Caracteristică fontelor albe în raport cu oțelurile carbon constă în procesul eutectic prin care se termină solidificarea sau începe topirea (1148°C).

#### b) *Oțeluri carbon*

Sunt aliaje formate din ferită și perlită ( $\alpha_{0,021}$  + cementită). Proprietățile acestora se vor plasa între cele ale feritei și cementitei. Oțelurile vor fi astfel materiale metalice mai dure și mai puțin plastice decât ferita dar nu atât de dure și fragile ca cementita. Raportul dintre ferită și cementită, în oțelurile carbon, va influența direct duritatea și plasticitatea oțelurilor.

### 2.5.3. OȚELURI ALIATE

Microstructura aliajelor cu elemente aliate este dependentă de influența acestor elemente asupra echilibrelor fazice ale sistemului Fe-C. În acest sens ne putem raporta la faptul că majoritatea elementelor de aliere formează cu fierul soluții solide de substituție iar cu unele elemente fierul formează compuși intermetalici (de exemplu FeCr, FeW, Fe<sub>3</sub>W<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Mo<sub>2</sub> etc.). Cu carbonul din constituția oțelurilor carbon, elementele de aliere pot forma carburi sau se dizolvă în cementită, înlocuind atomii de fier din rețeaua acestora. Ca urmare domeniile monofazice constituite de austenită și ferită se măresc sau se micșorează, în comparație cu cele specifice sistemului Fe-C, în funcție de natura elementelor de aliere și de aici apar și modificări importante în proprietățile aliajului.

În raport cu influența elementelor de aliere asupra domeniilor monofazice ale sistemului Fe-C, care este practic o influență asupra transformărilor alotropice ale fierului, elementele de aliere se împart în două grupe distincte (a, b):

a) *elementele de aliere gamagene*, deci elementele care largesc domeniul austenitei. Aliate cu oțelul carbon într-un anumit procent conduc la obținerea de structuri austenitice chiar la temperatura ambiantă. Elemente cu astfel de efect sunt: Mn, Co, Ni, Pt, As, Zn etc.

b) *elementele de aliere alifagene*, îngustând domeniul austenitei lărgesc domeniul de existență al feritei. Mai reprezentative în acest sens sunt elementele: Be, Cr, Nb, W, V, Sn, Ti etc.

În ceea ce privește comportarea elementelor de aliere în raport cu carbonul, acestea se pot împărți în trei grupe (c, d și e):

c) *elemente grafitizante* cum sunt Si, Ni, Cu și Al.

Aceste elemente în anumite cantități, provoacă în aliajul Fe-C descompunerea cementitei în fier și grafit, proces numit *grafitizare*. Elementele de aliere formează cu fierul rezultat soluții solide.

d) *elemente care formează numai soluții solide de substituție* și care nu produc grafitizare și nici nu formează carburi.

e) *elemente carburigene*, elemente de aliere care formează carburi. Aceste elemente, în ordinea creșterii afinității față de carbon și a stabilității carburilor formate sunt: Fe, Mn, Cr, Mo, Nb, V, Ti.

### **2.5.3.1. Oțeluri aliate cu nichel, element de aliere gamagen**

Un astfel de aliaj cu 9% Ni și mai puțin de 0,05% C (așa numitele oțeluri carbon feritice) are temperatură de tranziție foarte scăzută (circa  $-200^{\circ}\text{C}$ ) motiv pentru care sunt utilizate la stocarea și manipularea gazelor lichefiate.

Nichelul, ca element de aliere, influențează coeficientul de dilatare lineară al aliajului. Astfel aliajul Fe-Ni (cu 36% Ni și cel mult 0,3% C), numit *invar*, are coeficientul de dilatare aproape zero între  $0^{\circ}\text{C}$  și  $100^{\circ}\text{C}$ . Acest aliaj se folosește la fabricarea aparatelor și instrumentelor de măsură

Un coeficient de dilatare foarte mic și constant îl au și aliajele numite *superinvar* (31% Ni, 4-6% Co și restul Fe), *elinvar* (33% Ni, 4-5% Cr, 1-3% W, Mn-Si-C 0,5-2%, restul Fe) și Kovar (28% Ni, 18% Co, 54% Fe). Kovarul, cu același coeficient de dilatare ca sticla se utilizează sub formă de fire în locul platinei, la sudarea de sticlă pentru confecționarea becurilor. De altfel modificarea conținutului în nichel în aliajele sale cu fierul conduc la o modulare a coeficientului de dilatare care se poate apropia de un material sau altul. Astfel aliajul Fe-Ni (cu 46% Ni, 12% C și restul Fe), numit *platinit*, are și el același coeficient de dilatare ca și sticla și platina ceea ce permite sudarea sa cu materialele respective.

Alicrea cu nichel până la un procent de 78,5% Ni mărește permeabilitatea magnetică a fierului. Acest aliaj (cu 78,5% Ni) numit *permalloy* este utilizat pentru materiale magnetice moi.

### **2.5.3.2. Oțeluri aliate cu cupru, element de aliere gamagen**

Cu fierul formează soluții solide. La un conținut de numai 0,15-0,25% Cu se mărește rezistența aliajului la coroziunea atmosferică.

### **2.5.3.3. Oțeluri aliate cu crom, element de aliere alfa gen**

Cu carbonul cromul formează o serie de carburi care cu carburile fierului formează o serie de soluții solide  $(Cr, Fe)_{23}C_6$  iar cementita dizolvând crom formează soluția solidă  $(Fe, Cr)_3C$ . O parte din crom se dizolvă și în ferită. Cromul formând carburi crește proporția de perlită exercitând o acțiune durificatoare asupra oțelurilor și în acest sens aceste oțeluri sunt utilizate pentru confecționarea sculelor și ca materiale rezistente la coroziune, la oxidare la cald.

Oțelurile aliate cu crom, datorită afinității cromului pentru azot, cu care formează azoturile  $CrN$  și  $Cr_2N$ , sunt folosite curent pentru operația de nitrurare în urma căroră oțelurile formează straturi dure la suprafață.

### **2.5.3.4. Oțeluri cu molibden, element de aliere alfa gen**

În oțelurile carbon molibdenul se dizolvă parțial în ferită și în cementită restul formând carburite  $MoC$ ,  $Mo_2C$  și  $Mo_3C$ . Formarea carburilor conduce la creșterea durtății și rezistenței la uzură a oțelurilor. În acest sens aceste oțeluri sunt folosite pentru confecționarea părților frontale și a ajutorajelor rachetelor.

Molibdenul amplificând câmpul coercitiv și inducția remanentă a aliajelor acestea se folosesc curent pentru confecționarea magneților permanenți (97% Fe, 2-2,5% Mo și circa 1% carbon).

Molibdenul mărește stabilitatea chimică față de acidul sulfuric și clorhidric fiind folosite în acest sens pentru construirea reactoarelor chimice.

### **2.5.3.5. Oțeluri aliate cu wolfram, element de aliere alfa gen**

Wolframul este un element puternic carburigen formând carburile  $WC$ ,  $W_2C$ ,  $W_6C$  și  $W_{23}C_6$ . În oțelurile carbon wolframul se dizolvă parțial în ferită și parțial în cementită formând soluțiile solide  $(Fe, W)_6C$  și  $(Fe, W)_{23}C_6$  care măresc semnificativ durtatea oțelurilor.

### **2.5.3.6. Oțeluri aliate cu vanadiu, element de aliere alfa gen**

Fiind un element excesiv de carburigen, carburile formate  $(VC, V_4C_3)$  deosebit de stabile, măresc durtatea acestor oțeluri. Se folosesc în acest sens, mai ales pentru confecționarea sculelor.

### **2.5.3.7. Oțeluri aliate cu siliciu, element de aliere alfa gen**

Cu fierul, siliciu nu formează compuși ci se dizolvă în cea mai mare parte în ferită iar restul în cementită. Siliciul acționează ca un element grafitizant; la procente de 15-20% se semnalează prezența grafitului în masa aliajului.

Siliciu mărește rezistența mecanică a oțelurilor (determinând folosirea acestor aliaje pentru confecționarea arcurilor), rezistența față de acid sulfuric și acid azotic (aliajele fiind folosite pentru confecționarea reactoarelor chimice) și îmbunătățește permeabilitatea magnetică (tabla formată din aceste aliaje fiind utilizate la confecționarea tolelor de transformator.

### **2.5.3.8. Oțeluri aliate cu bor, element de aliere alfa gen**

Oțelurile cu 2% B, 18-22% Cr și 10-11 Ni, restul Fier sunt utilizate în tehnologia nucleară la ecrane de protecție față de fluxurile de neutroni.

### **2.5.3.9. Oțelurile aliate cu cobalt, element de aliere alfa gen**

Cobaltul se dizolvă parțial în ferită și parțial în cementită formând aliaje cu proprietăți magnetice speciale.

## **2.5.4. ALIAJE COMPLEXE**

Proprietățile unor aliaje, fie ele binare, ternare sau cuaternare au fost folosite pentru o serie de utilizări în diferite domenii, unele din ele aparținând tehnologiilor de vârf.

a) *Crom-nichelurile*, sunt aliaje aparținând sistemului ternar Ni-Cr-Fe, din care mai utilizate sunt acelea cu un conținut 50-70% Ni, 10-30% Cr și 10-30% Fe. Aceste aliaje sunt folosite pentru confecționarea rezistențelor electrice și în tehnica dentară sub formă de *chromanit N* (24% Cr; 8% Fe; 2,5% Si; 0,8% Mn, 0,01% C și restul Ni), *phenix* (14,8% Cr; 5% Si; 3,8% Mo, 1% Fe, 0,45% B; 0,08% C; 0,06% Mn; 0,02% Al și restul Ni) și *platinelul* (16% Cr; 16% Mo; 6% Fe, 4% Ti; 2% Co și restul Ni).

Tot în tehnica dentară se folosește un aliaj, pe bază de cobalt (62% Co; 27% Cr; 3% Ni; 1% Fe; 5,5% Mo restul Mn, Si și C), numit *vitalium*, care permite o turnare mult mai precisă.

b) *Aliaje pe bază de argint* sunt destinate contactelor electrice, obținerii unor detalii dentare și aliajelor speciale de lipit. Aliajele de lipit aparțin sistemului binar Ag-Cu cu o compoziție apropiată eutecticului

său (28% Cu) sau sistemului ternar Ag–Cu–Zn cu o compoziție apropiată celei eutectice ternare (63% Ag, 23% Cu și 10% Zn). Aceste aliaje sunt caracterizate prin temperaturi de topire scăzute, intervale de solidificare mici, fluiditate bună și capacități de aderență și umectare mari. Ca urmare au proprietăți foarte bune în lipirea atât a metalelor și aliajelor feroase cât și a celor neferoase; aliajul ternar cu compoziție indicată se folosește pentru lipirea detaliilor dentare din oțeluri inoxidabile.

Dintre aliajele dentare, (folosite în confecționarea coroanelor dentare) se detașează aliajul Ag–Pd cu 25-30% Pd, cunoscut sub denumirea de *paliag*.

Aliajul format din Ag (66-74%), Sn (25-27%), Cu (0,01-6%) și Zn (0,2%) este utilizat pentru obținerea prin amestec cu mercurul a amalgamelor dentare folosite pentru plombe.

c) *Aliajele pe bază de metale platinice* prezintă un rol important. Astfel paladiu sub formă de aliaje cu aurul și iridiu se utilizează în medicină la fabricarea instrumentelor chirurgicale și în tehnica dentară, sub forma aliajului *palidor*, aliaj Pd–Au cu 35% Aur.

Aliajul Pt–Rh, cu 20% Rh, se folosește împreună cu Pt sub formă de fire, la confecționarea termocuplelor, iar cel cu 3,5% Rh este utilizat la fabricarea creuzetelor.

Aliajele Pt–Pd ce conține 6-10% Pd și Pt–W cu până la 4% W sunt folosite pentru termoelemente și pentru electrozii bujiilor de avioane.

Aliajele Ru–Ir, Ru–Os și Os–Ir datorită rezistenței lor mecanice ridicate sunt utilizate pentru contacte electrice, penițe etc.

d) *Aliajele pe bază de aluminiu* (Al–Mn, Al–Cu, Al–Mg, Al–Si, Al–Cu–Mg, Al–Mg–Mn, Al–Mg–Si, Al–Ni–Fe, Al–Mg–Zn) se obțin cu scopul modelării proprietăților acestuia în funcție de întrebuințări. În starea de echilibru structura aliajelor de aluminiu este formată dintr-o matrice de soluție solidă în care sunt dispersate diferitele faze intermetalice formate în funcție de care apar proprietăți particulare.

Din categoria aliajelor Al–Cu–Mg cele mai utilizate sunt aliajele de tip *duraluminiu*. Elementele componente ale duraluminiului sunt o serie de compuși solubili în aluminiu ca:  $\text{CuAl}_2$ ,  $\text{CuMgAl}_2$ ,  $\text{CuMn}_2\text{Al}_{12}$ ,  $\text{Mg}_5\text{Cu}_3\text{Si}_4\text{Al}_x$ . Aliajele de tip duraluminiu se folosesc în industria aeronautică și pentru construcții metalice.

Aliajele din sistemul Al–Zn–Mg sunt caracterizate printr-o mare rezistență la coroziune ca și aliajul Al–Ni–Fe (cu circa 1% Ni și 0,6 Fe) a cărei rezistență se extinde și la temperatură și presiune mare, fapt care îl face utilizabil în tehnica nucleară.

Aliajul aluminiului cu 6,25% Sn, 0,5% Ni, 1% Cu și 1,5% Si are proprietăți antifricțiune foarte bune și este folosit pentru confecționarea lagărelor automobilelor.

c) *Aliajele pe bază de cupru*

Un loc important în rândul aliajelor îl au aliajul cuprului cu diferite metale și anume:

- *Aliajele Cu-Zn*, în funcție de procentul de zinc pe care-l conțin se împart în alame (cu peste 25% Zn) și tombacuri (cu mai puțin de 25% Zn). Tombacurile, cu 2 până la 10% Zn, cunoscute ca tombacuri roșii, au o anumită plasticitate și o rezistență ridicată la coroziune. Ca urmare tombacurile roșii sunt folosite cu succes la deținerea țevilor de radiatoare, table, sârme etc. Aliajele Cu-Zn cu 10 până la 20% Zn cunoscute ca tombacuri galbene sunt de asemenea rezistente la coroziune și cu deformabilitate ridicată și folosite în acest sens.
- *Aliajele Cu-Sn* numite bronzuri de staniu (cu până la 15% Sn) se caracterizează printr-o sensibilă stabilitate la coroziune.
- *Aliajele Cu-Pb* numite bronzuri de plumb au proprietăți de antifricțiune iar *aliajele Cu-Cr* (cu 0,5-1% Cr) au rezistență mecanică mare și conductibilitate electrică egală cu a cuprului.
- În *aliajele Cu-Ni*, nichelul îmbunătățește proprietățile antifricțiune și mărește rezistența, plasticitatea și rezistența la coroziune. Un astfel de aliaj numit, metal Monel (67-70% Ni, 26-30% Cu, 3% Al și mici % de Mn și Fe) se folosește pentru piese care lucrează în mediul corosiv.

d) *Aliajele pe bază de staniu* sunt folosite pentru aliajele de lipit și antifricțiune.

Aliajele de lipit moi se formează prin alierea staniului cu metale ce au temperaturi de topire scăzute ca plumbul, bismutul sau cadmiul. Uzual se folosește aliajul Sn-Pb. Aliajul eutectic al acestui sistem Sn-Pb, are cea mai mică temperatură de topire fiind folosit ca aliaj de lipire moale, când temperatura nu depășește 183°C. În mod obișnuit se folosește aliajul cu 36-38% Sn și restul Pb. Aliajele pentru temperaturi de lipire mai mari conțin o cantitate mai mare de plumb și mai mică de staniu.

Aliajul de staniu cu cele mai bune caracteristici antifricțiune este așa numitul metal alb sau aliaj Babbitt (80-85% Sn, restul Sb, Cu și Pb) folosit pentru obținerea cuzinețelor.

Staniul, alături de Pb și alte metale cu punct de topire scăzut se folosesc pentru obținerea aliajelor cu punct de topire scăzut, care se folosesc pentru confecționarea siguranțelor fuzibile ale instrumentelor electrice. Un astfel de aliaj este aliajul Wood (50% Bi; 25% Pb; 12,5% Sn; 12,5% Cd) cu temperatura de topire 68°C.

## 2.6. METALE AMORFE (STICLE METALICE)

În cadrul solidelor sticle este considerată un reprezentat tipic al stării amorfe. Din acest motiv corelat cu sensul de sticlă metalele amorfe se mai numesc și sticle metalice.

Caracteristica predominantă a sticlelor metalice, așa cum evidențiază analiza cu raze X, o constituie ordinea la mică distanță (15–20 Å) în distribuția atomilor. Această ordine la mică distanță este identică cu cea întâlnită în cazul unor compuși intermetalici.

Plecând de la modelul cvasicristalin al topiturii (cel puțin în apropierea punctului de topire-solidificare) în care se admite existența unor microstructuri pe mică distanță (numite *clusteri*) este ușor de întrevăzut că o răcire ultrarapidă poate conduce la o structură a masei solide formate din clusteri, deci la o structură cu ordine pe mică distanță corespunzătoare clusterilor.

Obținerea metalelor amorfe se realizează mult mai ușor sub formă de aliaje, caz în care, unul din elemente are rolul de a mări capacitatea aliajului de a trece la solidificare (prin răcire ultrarapidă) în stare amorfă. Aceste elemente (în general elemente cu caracter nemetalic sau cu caracter metalic mai puțin pronunțat) au fost numite *amorfizori*.

Inițial s-a remarcat o astfel de capacitate, de a favoriza amorfizarea, la elementele carbon, siliciu, bor și fosfor (elemente cu caracter nemetalic). Astfel *carbonul* favorizează amorfizarea și îmbunătățește prelucrarea termică, *siliciu* mărește stabilitatea și îmbunătățește proprietățile magnetice, *borul* mărește capacitatea de amorfizare și stabilitatea în timp a stării amorfe iar fosforul favorizează formarea aliajelor amorfe dar le mărește totodată fragilitatea.

Studii ulterioare au scos în evidență nu numai existența și a altor elemente amorfizoare, ci mai ales o anumită selectivitate raportată la această influență, ceea ce a permis o clasificare a elementelor în acest sens în trei grupe (I, II și III) cu două subgrupe (A și B) aferente (tabelele 4, 5 și 6) și anume



## Elementele grupei I

Grupa	IV <sup>b</sup>	V <sup>b</sup>	VI <sup>b</sup>	VII <sup>b</sup>	VIII <sup>b</sup>			I <sup>b</sup>	II <sup>b</sup>	III <sup>a</sup>	IV <sup>a</sup>	V <sup>a</sup>	VI <sup>a</sup>
perioada 2										B	C	N	O
perioada 3										Al	Ai	P	S
perioada 4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
perioada 5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
perioada 6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
Subgrupa											B		

Tabelul nr. 5

## Elementele grupei II

Grupa	IV <sup>b</sup>	V <sup>b</sup>	VI <sup>b</sup>	VII <sup>b</sup>	VIII <sup>b</sup>			I <sup>b</sup>
perioada 4	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
perioada 5	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
perioada 6	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Subgrupa	A						B	

Tabelul nr. 6

## Elementele grupei III

Grupa	II <sup>a</sup>	III <sup>b</sup>	IV <sup>b</sup>	V <sup>b</sup>	VI <sup>b</sup>	VII <sup>b</sup>	VIII <sup>b</sup>			I <sup>b</sup>	II <sup>b</sup>	III <sup>a</sup>
perioada 3	Mg											Al
perioada 4	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga
perioada 5	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In
Subgrupa	A										B	

Cele mai uzuale sticle metalice aparțin sistemelor ternare sau chiar polinare. Acestea se obțin prin alierea elementelor din subgrupele unei grupe de elemente, din care numai unele din ele au capacități mărite de amorfizare.

De la elementele primei grupe (I) se cunosc aliajele amorfe: Fe (80%) - B (15%) - Si (5%); Fe (77%) - B (13%) - Si (10%); Fe (60%) - Cr (6%) - Mo (6%) - B (28%); Co (70%) - Fe (5%) - Si (15%) - B (10%); Ni (75%) - Si (8%) - B (7%) etc. Dintre sticlele metalice pe care le formează elementele grupei II se cunosc aliajele amorfe: Ti (70%) - Ni (20%) - Cu (10%), Ti (70%) - Ni (20%) - Co (10%), Ti (70%) - Ni (20%) - Mn (10%), Fe (90%) - Hf (10%), Cu (57%) - Zr (43%), Cu (50%) - Zr (50%), Cu (50%) - Ti (50%) etc.

Analiza aliajelor amorfe obținute, a evidențiat faptul că din punct de vedere al compoziției, acestea se plasează în jurul compoziției eutectice.

## **2.6.1. ELABORAREA METALELOR AMORFE (STICLELOR METALICE)**

Prima trecere în stare amorfă este realizată de Duwes (1960), pentru aliajul Au (80%) - Si (20%), printr-un proces de călire ultrarapidă. Descoperirea lui Duwes avea să intre în atenția cercetătorilor mulți ani mai târziu (după 1970), iar cercetările întreprinse în direcția obținerii stării amorfe a metalelor, au condus la stabilirea mai multor tehnici, care aveau toate la bază atingerea unei viteze optime de răcire (cel puțin  $10^6$  °C/secundă).

### **2.6.1.1. Metoda răcirii ultrarapide a topiturii**

Metoda se bazează pe un schimb ultrarapid de căldură, care ajuns la valoarea optimă, împiedică ordonarea atomilor la nivelul cristalitelor. În rețeaua metalică ordonarea atomilor rămâne astfel la nivelul clusterilor, deci la mică distanță (15-20 Å). Există în acest sens mai multe procedee.

a. *Procedeu Gun*. În acest procedeu topitura este trimisă prin cădere, sub formă de picături, în spațiul dintre suprafețele plane a două discuri (de grosimi apreciabile) din care unul este mobil. Viteza mare de rotire a discului (mii de rotații/minut) și șocul termic de la impactul cu discul a picăturii de topitură favorizează răcirea instantanee a acesteia într-o masă amorfă.

b. *Procedeu răcirii topiturii pe cilindrii*. În acest caz un jet de topitură este dirijat în spațiul dintre doi cilindrii aflați în mișcare de rotație (circa 5000 rotații/minut) sau la suprafața exterioară a unui singur cilindru aflat în mișcare de rotație (5000-6000 rotații/minut). Pe cilindru în care a fost direcționat jetul în funcție de unghiul sub care cade și lățimea acestuia se obțin fire sau benzi cu structură amorfă de diverse diametre respectiv lățimi.

### **2.6.1.2. Metoda amorfizării straturilor superficiale topite**

În acest procedeu se topește la suprafața metalului un strat superficial de câțiva microni cu ajutorul unor energii concentrate pe suprafața acestuia (bombardament ionic sau raze laser). Trecerea acestui strat, la solidificare, în stare amorfă este datorată vitezei foarte mari de

răcire dată de masa mare de metal netopit aflată în contact cu stratul superficial topit. Se ating viteze de răcire de ordinul  $10^{10}$ - $10^{13}$ °C/s.

### 2.6.1.3. Metode de depunere a straturilor amorfe

a. *Procesul fizic.* Acest procedeu constă în evaporarea în vid a unor materiale metalice ce conțin în constituție și elemente amorfizoase și condensarea pe suport a vaporilor. Evaporarea se realizează cu ajutorul unui filament pe care este depus materialul.

b. *Procedeul electrochimic.* În acest procedeu se folosește ca anod metalul supus amorfizării și un catod de cupru. Compoziția stratului amorf depinde de natura anozilor, compoziția electrolitului și a densității de curent. Astfel pentru a obține un strat amorf de Co-Ni-P, se folosește ca anod un aliaj de o anumită compoziție Co-Ni și electrolit acid ortofosforic și fosforos. Pe suprafața anodului, la o intensitate de 100 mA/cm<sup>2</sup> și o temperatură a electrolitului de 75°C se formează stratul amorf Co-Ni-P.

c. *Procedeul chimic.* Acest procedeu folosește reducerea unor săruri (de nichel sau cobalt) cu ajutorul hipofosfitului de sodiu sub acțiunea catalitică a sărurilor de Pb (II).

## 2.6.2. PRELUCRAREA MASELOR OMORFE. PROPRIETĂȚI. ÎNTREBUINȚĂRI

Pentru a folosi într-o exploatare mai îndelungată proprietățile particulare de stări amorfe sau pentru a induce anumite proprietăți metalelor amorfe acestea se supun unor tratamente termice.

După scopul urmărit tratamentele termice aplicate metalelor amorfe sunt de tipul recoacerilor simple (care vizează detensionarea structurilor omorfe) sau recoaceri speciale (care vizează inducerea unor proprietăți magnetice speciale). Alegerea temperaturii de încălzire pentru recoacere, viteza de încălzire și răcire sunt factori determinanți pentru proprietățile sticlelor metalice.

Prin tratamente termice realizate în câmpuri magnetice sau sub eforturi mecanice se aduc modificări importante constantei de magnetostricțiune, anizotropiei magnetice și stabilizării proprietăților magnetice.

Starca amorfă conferă materialelor metalice nu numai posibilitatea de a căpăta proprietăți magnetice și electrice deosebite, dar și mare rezistență la coroziune, la rupere, compresiune și nu în ultimul rând o duritate avansată.

Metalele amorfe prin proprietățile lor deosebite s-au impus repede în domeniile de vârf ale tehnicii.

Formarea unor straturi peliculare amorfe pe suprafața unor piese mărește spectaculos rezistența la coroziune și uzură. Astfel de pelicule amorfe pe suprafețele active ale sculelor le mărește calitățile de așchiere.

Datorită unei inducții mult mai mari în unitatea de volum și funcționării optime până la frecvențe de circa 10 MHz, firele de metal amorf s-au impus în construirea bobinelor de inducție, ca senzori pentru curentul continuu. Astfel se pot măsura din exterior curenți de până la 1000 A care parcurg un conductor, prin intermediul unui conducător de metal amorf care-l înconjoară. Pierderile mici la remagnetizare au impus metalele amorfe în fabricarea transformatoarelor de dimensiuni mici, atât pentru frecvențe joase cât și pentru frecvențe înalte, (pierderilor prin efecte termice fiind foarte reduse). Prezentând pierderi foarte scăzute, în miez, în domeniul frecvențelor înalte metalele amorfe au permis obținerea alimentatoarelor (cu frecvențe de peste 100 KHz) și a magnetometrelor cu bobine miniaturizate. În domeniul electronicii metalele amorfe s-au impus în fabricarea capetelor magnetice audio și video, a miezurilor magnetice pentru componentele de inducție din alimentatoarele de putere etc. Practic miniaturizarea aparaturii electronice s-a realizat și prin folosirea acestor proprietăți deosebite ale stării amorfe, a metalelor.

## 2.7. PULBERI METALICE

Pulberile metalice, dar mai ales materialele obținute din acestea se impun astăzi în tehnologiile de vârf. Pulberile metalice, obținute prin diferite metode, după dozare și omogenizare sunt compactizate, în general prin presare în matrițe de oțel. Materialul compactizat este ulterior supus unui tratament termic special (în general în atmosferă protectoare) numit *sinterizare*.

Natura componentilor și porozitatea materialului sinterizat sunt definitorii pentru proprietățile mecanice ale acestuia. Îmbunătățirea proprietăților mecanice se face prin reducerea porozității sau chiar îndepărtarea acesteia. În acest sens se recurge la dublă presare, presarea izostatică, sintermatrițarea sau mărirea duratei de sinterizare.

Pulberile metalice stau la baza obținerii unor materiale metalice care nu pot fi elaborate prin procedeele clasice.

Este cazul obținerii unor materiale metalice dure și omogene care nu se pot obține prin topire și turnare datorită faptului că unii din constituenți au puncte de topire și densitate diferite și nu sunt mișcibili (la topire se separă). Sinteza carburilor de mare duritate (WC, TiC, TaC, VC, NbC) și tehnologia de înglobare a acestora în matrițe metalice, a condus la o extindere a folosirii pulberilor metalice, deoarece multe din acestea (ca de exemplu WC) se descompuneau la temperaturile înalte de topire ale metalelor folosite ca mediu de dispersie.

Materialele metalice obținute din pulberi metalice au un caracter de pseudo-aliaje cu o structură fină în care fiecare component își păstrează proprietățile inițiale.

Porozitatea acestor materiale poate fi realizată într-un domeniu larg de la 0%, pentru materialele cele mai compacte (ca de exemplu aliajele grele W-Cu-Ni), până la 50–60% porozitate, pentru unele materiale poroase (bronz poros, fier poros etc.) folosite în confecționarea cuzințelor cu autolubrefiere și a maselor filtrante.

## **2.7.1. ELABORAREA PULBERILOR METALICE**

Pulberile metalice utilizate în acest domeniu sunt operabile pentru dimensiuni cuprinse între 1  $\mu\text{m}$  și 0,1 mm. Aceste pulberi se obțin prin metode mecanice și fizico-chimice.

### **2.7.1.1. Metode mecanice**

Aceste metode folosite în obținerea pulberilor metalice, au la bază:

- *dezintegrarea metalelor prin așchiere* (folosite pentru metale a căror pulberi sunt inflamabile, ca de exemplu magneziu);
- *măcinarea metalelor în mori cu bile*, în prezența atmosferei protectoare (în cazul metalelor cu afinitate față de oxigen);
- *pulverizarea topiturilor*, procedeu ce constă în trecerea unui jet subțire de metal topit printr-o duză de ceramică refractară și pulverizarea acestuia, într-un lichid ( $\text{H}_2\text{O}$ ), prin atacul acestuia cu un jet de gaz cu o mare presiune dinamică (aer, azot, argon etc.). Prin acest procedeu se obțin pulberile de fier, de oțeluri slab și înalt aliate cât și din oțeluri inoxidabile.

Pulberile obținute prin metodele mecanice, după filtrare și uscare în mediu neoxidant sunt încălzite în atmosferă de hidrogen în vederea reducerii straturilor superficiale de oxizi care se pot forma în timpul obținerii.

### **2.7.1.2. Metode fizico-chimice**

Metodele fizico-chimice se reduc în principal la:

– *reducerea oxizilor* la temperatură cu hidrogen (pulberi de W, Mo etc.);

– *reducerea electrochimică* are la bază depunerea metalelor la catod sub formă de pulbere (Cu, Ag, Ti, Zr, Fe, Ta, Nb etc.), din soluțiile sărurilor lor la intensitate relativ ridicată. Prin electroliză se pot obține și pulberi în amestec (Fe–Cr, Fe–Ni, Fe–Mo, Ni–Mo etc.);

– descompunerea metal-carbonililor conduce la pulberi de mare puritate. Această metodă se aplică în cazul metalelor care formează ușor cu oxidul de carbon, metal-carbonili (Cr, Fe, Ni, Mo, W etc.). Folosind amestecuri de metal carbonili la descompunere se obțin amestecuri intime de pulberi metalici.

### **2.7.2. COMPACTIZAREA PULBERILOR METALICE**

Acest proces are ca scop să aglomereze particulele de pulbere metalică cu granulație foarte fină (0,001-0,1 mm), într-o matriță corespunzătoare formei piesei ce urmează a fi prelucrate ulterior termic. Amestecul de pulbere se omogenizează inițial în mori cu bile cu liantul și lubrefiantul de presare (în anumite procente cuprinse între 1 și 2,5%). Crescând presiunea asupra probei se produce o dispariție a golurilor mari din masa de pulbere, în urma intrării în aceste goluri a particulelor mai mici. În acest proces are loc o frecare reciprocă a particulelor care face ca straturile superficiale de oxizi și de gaze adsorbite să fie îndepărtate astfel încât suprafețele metalice curate să vină în contact.

La presare puternică între particule apare o încălzire locală de scurtă durată care poate fi cauza regrupării atomilor în zona de contact și sudare la cald a acestor particule.

Materialul compactizat (în matrițe de oțel, cu ajutorul unui poanson sau prin presare izostatică) este supus operației de sinterizare. Presarea și sinterizarea pot fi realizate separat sau se pot realiza și simultan.

### **2.7.3. SINTERIZAREA PROBELOR COMPACTIZATE**

Procesul de sinterizare, în cazul în care operația de presare nu s-a făcut la cald când are loc și operația de sinterizare sau cel puțin o operație de presinterizare, este precedat uzual de o presinterizare (la temperaturi mai mici decât cele specifice sintetizării) în atmosferă de hidrogen sau

oxid de carbon care are ca scop reducerea oxizilor remanenți, eliminarea umidității și gazelor, odată cu aceasta având loc și o înlăturare a lubrefiantului de presare (care de regulă este stearina sau parafina care nu permite pulberilor să se lipească sau să se scoate greu după presare.

Procesul de sinterizare propriu-zis este un tratament termic aplicat materialelor compactizate, deci după presarea pulberilor metalice (în general în vid sau în atmosferă sau reducătoare) care constă în încălzirea acestora la o temperatură mai mică decât temperatura de topire a componentului predominant din amestec.

Procesul de încălzire antrenează o creștere a energiei cinetice și deci a mobilității atomilor care ajung la amplitudini ale vibrațiilor ce îi plasează în poziții de echilibru la suprafața particulelor pe care le compun. Această stare generează un fenomen de difuzie la suprafață, care are ca urmare o netezire a suprafețelor granulelor însoțită de o închidere totală a golurilor dintre acestea. La temperatură ridicată când are loc o „înmuiere” a granulelor, procesele de difuzie însoțite de recristalizări, în cadrul unei curgeri vâscoase de materie, devin dominante. Apare astfel un transport de materie dependent de tensiunile superficiale. În cazul unor procese de sinterizare se realizează și un transport de materie în fază gazoasă, cauzat de evaporări parțiale urmate de condensări în zona punților de legătură, în curs de formare între particulele de pulberi.

Piesele obținute prin sinterizare nu necesită tratamente termice ulterioare (revenire, detensionare, cimentare, călire etc.) și nici prelucrări mecanice (strunjire, frezare, rectificare etc.) decât numai în cazuri deosebite.

### **2.7.3.1. Parametru procesului de sinterizare**

Temperatura, factorul cel mai important al procesului de sinterizare, trebuie să fie 70-80% din temperatura de topire a componentului principal. Durata de sinterizare, corelată cu gradul de sinterizare urmărit, variază între 30 și 100 de minute iar procesul de răcire al masei sinterizate trebuie să se realizeze lent.

În funcție de caz, procesul de sinterizare se realizează în vid (cazul cel mai frecvent), în mediu neutru (argon sau azot) sau în mediu reducător ( $H_2$ , CO, care asigură reducerea oxizilor metalici reziduali din pulberi).

### 2.7.3.2. Materiale obținute din pulberi metalice

În rândul materialelor obținute prin sinterizarea pulberilor metalice, un loc important îl au materialele obținute din sinterizarea amestecurilor compactizate ale acestora cu diferite pulberi de carburi, aliaje de mare duritate cunoscute sub diferite denumiri și anume:

(80-97%) WC · (3-20%) Co	material tip Widia
WC · (5-60%) TiC · (5-13%) Co	Pobedit
(91,5%) WC · (1%) TaC · (0,5%) VC · (NbC) · (7%) Co	Kennmetal
(62,9%) WC · (9%) Ta · (9,4%) Ti · (10,1%) Co	
(87-92%) TaC-8-13%) Ni	Ramet
(10-25%) W · (20-35%) Cr · (40-55%) Co · (1,5-3%) C	Stelit
(39%) TiC- (11%) Cr- (7%) Ni sau	
(52%) TiC- (33%) Fe- (8,6%) Cr- (5,7%) Ni	Ferotic

Pentru obținerea acestor materiale se efectuează mai întâi o presinterizare la 900-1100°C în atmosferă de hidrogen, oxid de carbon (în vederea reducerii oxizilor remanenți, eliminării umidității și gazelor, și a înlăturării lubrifiantului de presare).

Aliajele dure din pulberi de carburi metalice se pot obține și prin presare la cald, unde are loc simultan și operația de sinterizare. În acest caz, se utilizează matrițe din grafit încălzite electric, iar presiunea de presare este mult mai mică (circa 300-2000 daN/cm<sup>2</sup>); în ceea ce privește durata de sinterizare, ea poate ajunge la 15-20 minute.

Temperatura optimă de sinterizare în ambele cazuri de obținere a aliajelor dure se stabilește în funcție de compoziția amestecului de pulberi și a liantului. Astfel de exemplu, pentru aliajul dur de carbură de wolfram și cobalt (WC-Co), temperatura optimă de sinterizare este de cca. 1200°C. Până la temperatura de 1230°C, așa cum se observă pe diagramă, nu apare faza lichidă, are loc numai o sinterizare a granulelor de cobalt, pentru care temperatura de 1230°C reprezintă 80% din temperatura de topire a cobaltului, și are loc un proces de difuzie a carburii de wolfram în stare solidă (figura 59).



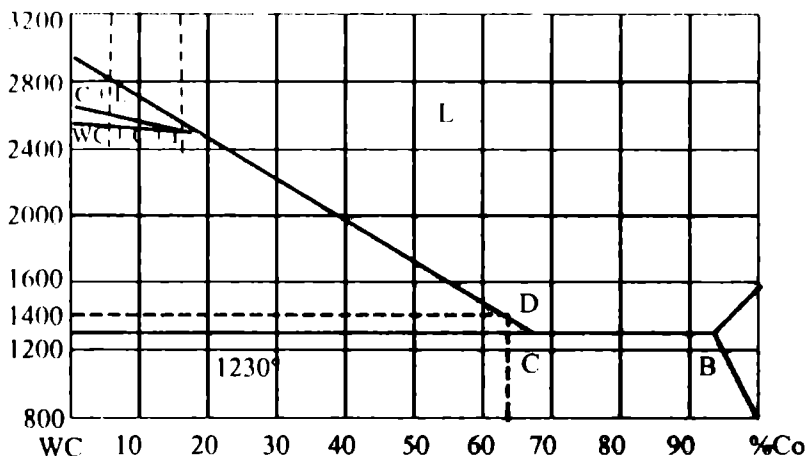


Figura 59. Diagrama de echilibru: WC-CO

La temperatura de 1400°C, crește conținutul de carbură de wolfram în faza lichidă ca urmare a difuziei granulelor foarte mici cât și a rotunjirii formei granulelor mai mari. Solubilitatea carburii de wolfram se micșorează odată scăderea temperaturii și începe să aibă loc o depunere pe granulele de același fel care nu au fost topite, formând centre de cristalizare, care duc la creșterea granulelor care rămân înglobate în soluția solidă sau în curs de solidificare a cobaltului. Asemenea fenomene au loc pentru diferitele amestecuri de pulberi.

Structura aliajelor dure este cu atât mai bună, (compactă și omogenă), cu cât granulele de pulberi (wolfram, tantal, titan) sunt mai fine, iar cantitatea de liant pentru cimentarea acestor granule (cobalt, fier, nichel), este mai mică.

Durata de sinterizare trebuie, de asemenea, foarte bine determinată funcție de natura aliajelor dure, deoarece prelungirea timpului de sinterizare conduce la creșterea granulelor de aliaj sinterizat, fapt ce conduce la o structură mai puțin fină și compactă, ce micșorează proprietățile fizico-mecanice (duritate, rezistență la încovoiere, uzură). De asemenea, reducerea timpului de sinterizare are consecințe negative asupra proprietăților carburilor dure, deoarece faza lichidă nu poate ajunge la cantitatea optimă și ca urmare are loc numai o sinterizare parțială.

În afara acestor factori, temperatura și durata de sinterizare, deosebit de importantă este și alegerea atmosferei reducătoare. Așa cum

este cunoscut, în mod curent se alege hidrogenul, oxidul de carbon, vidul, funcție de o serie de factori și anume:

- cantitatea de oxizi metalici reziduali din pulberi, (care trebuie să fie îndepărtați în atmosfera din cuptor);

- amestecurile aliajelor dure pe bază de carburi trebuie să fie sinterizate în atmosferă carburată, (pentru menținerea conținutului de carbon din amestec);

- atmosfera de sinterizare să nu influențeze asupra căptușelii refractare a cuptorului (trebuie să fie, în general, neutră). Rezultatele bune la sinterizare se obțin în vid, considerată atmosfera cea mai modernă și eficientă (lărg aplicată de majoritatea firmelor producătoare de aliaje dure).

Stabilirea presiunii optime de presare a pulberilor de metal și carburi metalice, la rece sau cald, are un rol deosebit asupra proprietăților materialelor dure. Dacă presiunea este prea mare pe unitatea de suprafață, apare fenomenul de clivaj (și piesele sunt rebutate chiar în timpul presării). În cazul în care presiunea este prea mică, piesele comprimate au o structură poroasă și sunt foarte fragile, fapt ce face ca ele să nu poată să fie utilizate la capacitatea lor de lucru.

Rezultă că pentru diferitele materiale, obținute din pulber metalice prin presare și sinterizare, trebuie stabilite regimuri foarte exacte de temperaturi, timp și presiune pentru a le putea asigura proprietăți superioare.

# Capitolul III

## COMPUȘI NESTOICHIOMETRICI (BERTHOLIDE)

Impunerea ideilor lui Proust (după 1804) prin legea proporțiilor definite și deci a compoziției stoichiometrice a substanțelor a dominat gândirea chimică mai mult de un secol.

Argumentele lui Berthollet care a amendat (în urma unei lungi dispute) ideile lui Proest (rămase fără ecou la timpul respectiv) se regăsesc abia după un secol în lucrările lui Kurnakov (1910-1914).

Studiile sistematice ale lui Kurnakov pe un mare număr de sisteme intermetalice au relevat existența, pe anumite domenii de compoziție, a soluțiilor solide și a fazelor intermediare.

Cum unele proprietăți, considerate variabile în mod uniform în interiorul unui domeniu de omogenitate, nu se manifestau identic pentru toate domeniile de compoziții, fazele formate au fost clasificate în:

- BERTHOLLIDE, pentru care are loc o variație monotonă a unei proprietăți considerate în domeniul de omogenitate și

- DALTONIDE (notând astfel aportul adus de Dalton lui Proust în polemica acestuia cu Berthollet), pentru care proprietatea considerată manifestă un punct singular (fie un maxim fie un minim pentru densitate, conductivitate etc.) în domeniul de existență al fazei. În majoritatea cazurilor compoziția  $A_mB_n$  la care apărea acest punct singular era caracterizată printr-un raport  $m/n$  de numere întregi și mici (raport simplu).

La început lucrărilor lui Kurnakov, chimiștii nu le-a acordat atenția cuvenită importanței lor (aceștia considerând că studiul metalelor se adresa numai tehnologiilor pure), deși încă din 1825 hidrura de paladiu (probabil primul compus nestoichiometric studiat), definită inițial ca  $Pb_2H$ , se prezintă ca un compus ce nu se încadra în limitele legii lui Proust.

Publicarea în 1927, de către Schenk și Dingman, a diagramei de echilibru pentru sistemul fier-oxigen, care scotea în evidență variația compoziției oxidului de Fe(II) a condus la creșterea interesului chimiștilor pentru fenomenul de nestoichiometrie.

La scurt timp (1930) lucrările lui Schottky și Wagner asupra termodinamicii statistice a cristalelor reale au scos în evidență că nestoichiometria este datorată unui ansamblu de defecte de rețea în cristale. S-a stabilit astfel că în cazul cristalelor reale apar diferite abateri de la periodicitatea perfectă a rețelei cristaline ca urmare a apariției, la cristalizare, a așa numitor defecte sau imperfecțiuni structurale.

Modelul Wagner-Schottky de corelare dintre ordine-dezordine și nestoichiometrie a scos în evidență existența mai multor categorii de imperfecțiuni sau defecte și anume: defecte de ordin structural (sau defecte reticulare), defecte de ordin chimic, defecte dinamice și defecte de iradiere (care deși apar ca o categorie separată, doar datorită modului de formare, acestea pot fi de tip reticular, chimic cât și dinamic).

### 3.1. NESTOICHIOMETRIA PRIN DEFECTE RETICULARE

#### 3.1.1. NESTOICHIOMETRIA - PRIN DEFECTE PUNCTIFORME

Din punct de vedere geometric defectele reticulare (de structură) se pot împărți în *defecte punctiforme*, (sau *punctuale*), *defecte liniare* (dislocații - deci defecte bidimensionale) și *defecte de volum*. Defectele punctiforme sunt cele mai răspândite defecte reticulare și ele constau în schimbarea poziției unor atomi sau ioni față de nodurile rețelei de bază.

Imperfecțiunile (defectele) de acest tip pot fi:

- a) vacanțe (sau goluri) adică noduri ale rețelelor din care lipsesc atomi (sau ioni) care în mod normal ar trebui să fie ocupate.
- b) atomi (sau ioni) interstițiali, respectiv atomi (sau ioni) de același fel cu cei ai rețelei cristaline, care ocupă poziții în interstițiile rețelei ideale.
- c) atomi (sau ioni) intersechimbați, cu formarea de aglomerări de atomi (sau ioni) de același fel, în poziții diferite de cele ale rețelei ideale
- d) atomi (sau ioni) străini, diferiți de cei ai rețelei gazdă, care fie că substituie atomii (sau ionii) acesteia, fie că ocupă poziții interstițiale.

a) *Vacanțele* sunt de două tipuri și anume defecte Frenkel și defecte Schottky.

*Defectele Frenkel* desemnează vacanțe formate în urma trecerii atomilor (sau ionilor) din pozițiile lor normale în intersecțiile rețelei. În cazul unor rețele ionice, când vacanțele sunt anionice, defectele se

numesc *anti-Frenkel*, defectele Frenkel presupunând formarea numai a vacanțelor cationice.

Defectele Schottky constau în formarea de vacanțe ca urmare a migrării atomilor sau ionilor), din poziția lor normală, spre un nod al rețelei în formare, la suprafața cristalului.

b) *Atomii (sau ionii) interstițiali*, de același tip cu cei componenți și rețelei reprezintă defecte cunoscute ca defecte anti-Schottky.

c) *Atomii (sau ionii) interschimbați*, deci interschimbarea atomilor (sau ionilor) componenți ai rețelei conduc la aglomerări de atomi (sau ioni) de același tip. Defecte de acest gen, în cristalele predominant ionice, sunt extrem de rare ca urmare a barierei de potențial pe care trebuie s-o învingă ionii.

În rețeaua cristalelor reale pot lua naștere sau pot dispărea vacanțe, sub acțiunea oscilațiilor termice. Apariția sau deplasarea vacanțelor presupune un consum de energie  $E_v$ , a cărei valoare nu este cunoscută decât într-un număr foarte limitat de cazuri.

Urmare a energiei de activare mai scăzute, defectele de tip Schottky sunt cele mai probabile, iar defectele de tip anti-Schottky se realizează destul de rar.

În cazul substanțelor ionice, excluzând existența unor specii de ioni străini, pot fi întâlnite următoarele tipuri de defecte punctuale: defecte Frenkel și anti-Frenkel, defecte Schottky și anti-Schottky și defecte induse de interschimbarea cationilor și anionilor între ei. Acest ultim tip de defecte este foarte puțin probabil din cauza barierei de potențial deosebit de ridicate, pe care trebuie să o depășească ionii în interschimbarea poziției lor. Din considerentele prezentate anterior rezultă că și în acest caz cele mai probabile defecte sunt vacanțele Schottky.

Notația simbolică a defectelor de rețea a antrenat numeroase controverse în literatura de specialitate. În prezent se conturează folosirea mai ales a simbolurilor lui A. L. Rees și acelea a lui Kroger și Vink (tabelul 7).

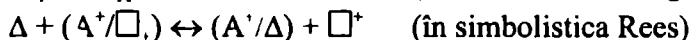
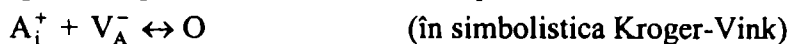
*Tabelul nr. 7*

***Simbolizarea defectelor de rețea sub formă simplificată***

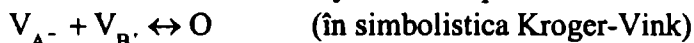
Simbolizarea	REES	KROGER-VINK
A în poziții normale	$A/\square$ sau $A^*/\square^+$	$A_A$
Lacune în subrețeaua cationică a lui A	$\square_A$ sau $\square^+$	$V_A$ sau $V_A^-$
A interstițial ( $\Delta$ )	$A/\Delta$ sau $A^*/\Delta$	$A_i$ sau $A_i^+$

Specialiștii în structură preferă simbolismul lui Rees (foarte explicit) iar cei în termodinamică preferă simbolismul Kroger-Vink mai semnificativ în scrierea echilibrelor.

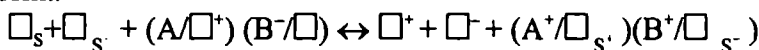
Spre exemplu defectele Frenkel se reprezintă:



iar echilibrul defectelor Schottky simetrice prin:



Formarea defectelor Schottky, deci părăsirea poziției normale din rețea cu migrarea la suprafața cristalului este redată în simbolistica Rees sub forma



unde S, reprezintă poziția superficială.

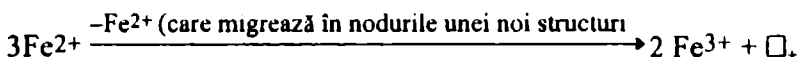
O poziție anionică goală  $\square^-$  prin încărcătura sa virtuală pozitivă are tendința de captare a electronilor trecând într-un centru F, notat (în simbolistica Rees)  $e^-/\square^-$ .

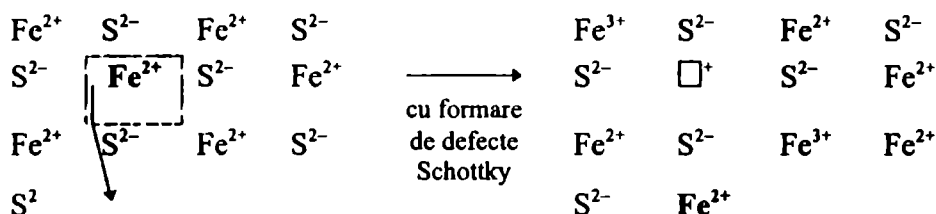
Pe baza acestor considerente s-a putut explica nestoichiometria în stare solidă constată la halogenuri, oxizi, sulfuri, seleniuri etc.

#### a) Nestoichiometria prin defecte Schottky

Sulfura fierului divalent (pe care unele manuale o prezintă total neinspirat ca exemplu pentru demonstrarea legii proporțiilor definite) atât în forma sa de mineral (pirotină) cât și în cea obținută prin sinteză (direct din elemente) s-a constatat că nu corespunde compoziției FeS. Determinarea structurii la diverse probe de sulfură de fier (II) au arătat că rețeaua acesteia este aceeași indiferent de compoziție. Din rețea lipsesc însă mai mulți sau mai puțini ioni de fier, ajungându-se în aceasta, până la un raport de 101 până la 114 ioni de sulf la 100 ioni de fier ceea ce corespunde unei compoziții nestoichiometrice ce variază de la  $Fe_{0,99}S$  la  $Fe_{0,88}S$  fără să cuprindă și starea sa de stoichiometric.

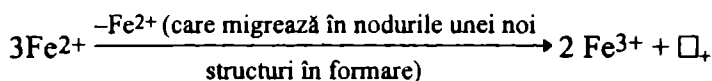
Neutralitatea electrică a rețelei a fost atribuită faptului că la formarea acesteia o part din ionii de  $Fe^{2+}$  se oxidează la  $Fe^{3+}$ , concomitent cu reducerea sulfului la  $S^{2-}$  și migrarea unor ioni de  $Fe^{2+}$  în nodurile în formare a rețelei, în care rămân lacune (vacanțe) cationice, respectiv:





O comportare similară, sub acest aspect o are oxidul de fier (II), al cărui domeniu de omogenitate, la temperaturi ridicate se încadrează în limitele  $\text{Fe}_{0,84}\text{O}$  -  $\text{Fe}_{0,96}\text{O}$  respectiv  $\text{FeO}_{1,05}$  -  $\text{FeO}_{1,2}$  dependente de presiunea parțială a oxigenului din atmosfera înconjurătoare.

Determinările de structură au arătat că în rețeaua oxidului lipsesc cationii de  $\text{Fe}^{2+}$ , urmare a unor defecte de tip Schottky. Pentru fiecare gol din rețea doi cationi de fier (II) vecini golului se află în starea de oxidare +3, ceea ce explică neutralitatea rețelei. Deși pentru oxidul feros fenomenul de nestoichiometrie este mult mai complex, pentru a putea fi riguros explicat prin modelul simplu Wagner-Schottky, acesta poate fi redus practic la o transformare asemănătoare cu cazul sulfurii de fier (II); când în nodurile rețelei se fizează ioni  $\text{O}^{2-}$  (rezultați în urma reducerii oxigenului) și migrării ionilor de  $\text{Fe}^{2+}$  într-un nod al rețelei în formare..

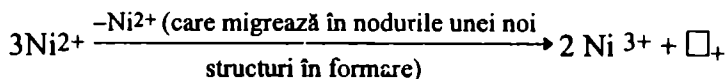


Un alt exemplu interesant îl avem în cazul oxidului de nichel (II). Acest oxid care în condiții obișnuite are o compoziție stoichiometrică este un compus de culoare verde deschis (rezultat al tranzițiilor electronice d-d) și un bun izolator.

Încălzit în atmosferă de oxigen culoarea acestuia trece în gri sau chiar negru, compusul devenind totodată un semiconductor de tip p.

Ca și în cazul oxidului de fier (II), fenomenul se explică prin fixarea oxigenului în rețeaua gazdă, după o prealabilă reducere a sa la  $\text{O}^{2-}$ , în nodurile unei noi structuri ionice.

Acest proces antrenează formarea unei vacanțe cationice (deci a unui gol cationic), în urma migrării unui cation de  $\text{Ni}^{2+}$  spre suprafața sa pentru a satisface sarcina oxigenului redus. Pentru fiecare gol din rețea doi cationi de  $\text{Ni}^{2+}$  vecini se oxidează la starea de oxidare +3, asigurând reducerea oxigenului și neutralitatea rețelei, respectiv:



Modificarea de culoare, cu apariția culorii gri-negre este determinată de transferul de sarcină.

Se cunosc o serie de cazuri în care defectele de rețea sunt dependente de temperatură și care pot fi reversibile.

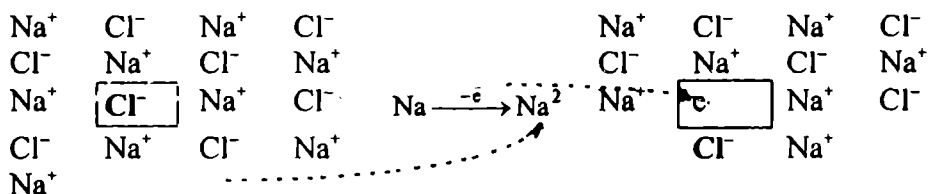
Astfel oxidul de cadmiu își schimbă reversibil culoarea de la galben-verzui la brun când este încălzit. În mod similar oxidul de zinc de culoare albă prin încălzire la 200-300°C se colorează în galben intens, redevinând din nou alb la răcire.

Această variație de culoare este dată de apariția defectelor de tip Schottky în rețea, defecte care dispar la răcire.

Defecte similare de tip Schottky s-au constatat și în cazul unui număr mare de alți oxizi ai metalelor tranziționale ca:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  etc.

Un alt exemplu interesant de defecte reticulare îl întâlnim la formarea rețelelor excedentare în cationi. Astfel, încălzind un cristal de clorură de sodiu într-o atmosferă de vapori de sodiu, se constată la analiza chimică că raportul  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$  devine supraunitar, excesul ionilor de sodiu față de compoziția stoichiometrică ajungând la  $10^{16}$ - $10^{19}$  cationi de  $\text{Na}^+/\text{cm}^3$ . Densitatea cristalului, care capătă culoarea galbenă, scade. Acesta devine semiconductor extrinsec de tip n.

Pentru a explica ansamblul acestor fenomene s-a admis că atomii de sodiu care înconjoară cristalul se ionizează la suprafața acestuia, fixându-se într-o poziție normală la suprafața cristalului. Ionii de clor din rețea migrează la suprafață pentru a menține echilibrul sarcinilor. Ca urmare în rețeaua clorurii de sodiu apare un gol anionic care fixează electronul eliberat prin ionizarea atomului de sodiu, acționând ca un centru încărcat pozitiv.





Ansamblul vacanța anionică-electron constituie centru F (centru de culoare).

Un mecanism similar este sugerat și la formarea cristalului nestoichiometric de clorură de potasiu, culoarea acestuia fiind însă violetă.

#### b) *Nestoichiometria prin defecte Frenkel*

Accest tip de defecte au fost stabilite și ele în cazul unui număr mare de compuși. Astfel de exemplu, în cazul halogenurilor de argint care cristalizează în rețeaua clorurii de sodiu, ionii de argint părăsesc poziția din rețea și se intercalează interstițial între alți atomi.

### **3.1.2. NESTOICHIOMETRIA PRIN INSERȚIE**

Un mare număr de compuși nestoichiometrici pot fi rezultatul inserției de atomi, molecule sau ioni într-o rețea de bază sau gazdă.

Rețele gazdă aparțin la o serie de oxizi binari ( $\text{BO}_n$ ) care prin inserția unui element A în rețea formează compuși nestoichiometrici ce aparțin formulei generale  $\text{A}_x\text{BO}_n$ . Nestoichiometria se raportează numai la elementul inserat A, care ocupă decât o parte din interstițiile rețelelor acestor oxizi, care variază în funcție de condițiile de obținere, de natura elementului inserat și forma cavităților în care intră acesta.

Structura și proprietățile unor astfel de compuși nestoichiometrici depind de natura golurilor care pot fi închise (de tip celular), extinse nelimitat într-o direcție (de tip tunel) sau extinse nelimitat în două direcții (de tip strat).

Acești compuși nestoichiometrici, care au luciu metalic cu o culoare intensă de la galben până la negru, conductibilitate sau semiconductibilitate electrică și un domeniu extins de omogenitate, au fost numiți *bronzuri* datorită asemănărilor exterioare cu metalele.

***Structuri cu interstiții izolate (de tip celular) ocupate de un element cu caracter metalic***

Un reprezentant tipic al unor astfel de structuri îl reprezintă bronzurile de wolfram  $\text{A}_x\text{WO}_3$ , unde A este un metal monovalent (metal alcalin, Cu, Ag, Te), cel mai important fiind compusul sodic  $\text{Na}_x\text{WO}_3$ . Acest compus se obține ușor prin acțiunea vaporilor de sodiu asupra  $\text{WO}_3$ .

Studiile întreprinse de Hagg au arătat că  $x$  variază continuu iar wolframul se află în rețea în două stări de oxidare (+5 și +6). Raportul dintre cele două stări de oxidare +5 și +6 s-a constatat că este dependent de

conținutul în metalul monovalent (ceea ce denotă că acesta a fost oxidat pe seama reducerii wolframului la starea de oxidare +5) și determină culoarea.

În rețeaua gazdă a  $WO_3$  (de tip  $ReO_3$ ) în care wolframul este înconjurat octoedric de oxigen (figura 60), inserțiile de sodiu ocupă poziții în vârfurile unui cub care atunci când sunt ocupate în întregime ( $x=1$ ) formează o structură de tip perovskit.

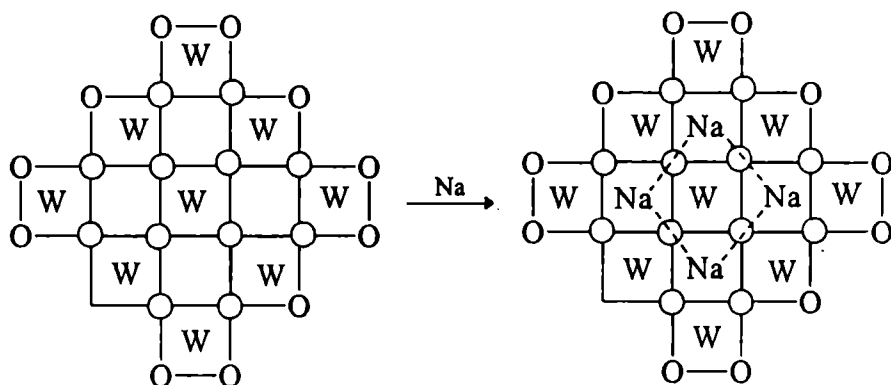


Figura 60

Structura bronzurilor de wolfram este deci intermediară între cea a  $ReO_3$  și cea a perovskitului, domeniul bronzurilor de sodiu întinzându-se între  $x = 0,25$  și  $x = 0,93$ . În acest sens, defracția cu electroni pe un monocristal de  $Na_{0,75}WO_3$  ne arată că ionii de sodiu ocupă șase din cele opt poziții posibile.

Studiile întreprinse asupra rezistenței electrice a bronzurilor de wolfram a arătat că, indiferent de compoziție, rezistivitatea acestora (cu o valoare în jur de  $1 \cdot 10^{-4} \Omega m$ ) crește linear cu temperatura între  $-150^\circ$  și  $300^\circ C$ . Valorile rezistivității rămân însă dependente de natura acestora. Astfel s-a constatat că pentru aceeași temperatură are loc o scădere a rezistivității cu creșterea conținutului în sodiu a bronzului. Deoarece mobilitatea electronilor nu este dependentă de concentrația sodiului se poate aprecia că electroconductibilitatea este proporțională cu numărul electronilor liberi. De altfel determinarea densității de electroni (cu ajutorul efectului Hall) pentru domeniul de compoziție cuprins între  $x = 0,58$  și  $x = 0,90$  a arătat egalitatea dintre concentrația electronilor liberi și cea ai ionilor de sodiu din rețea.

Studiul proprietăților optice ale bronzurilor de wolfram în domeniul compozițional menționat a arătat că maximum de absorbție în vizibil se deplasează spre lungimi de undă mici pe măsură ce crește valoarea lui  $x$ . Simultan aceste maxime devin mai ascuțite. Evident aceste modificări spectrale sunt legate de faptul că pe măsură ce  $x$  crește culorile bronzurilor devin din ce în ce mai deschise: galben ( $x=0,9$ ), oranj ( $x=0,8$ ), roșu ( $x=0,6-0,7$ ), brun ( $x=0,5$ ), negru ( $0,4$ ).

Proprietățile bronzurilor se explică pe baza structurii electronice a acestora. Astfel se admite că șase orbitali de la wolfram (2 orbitali 5 d, 1 orbital 6 s și 3 orbitali 6 p) cu șase orbitali de la oxigen formează șase orbitali de legătură și șase orbitali de antilegătură, trei orbitali 5 d rămânând orbitali de nelegătură.

Cei șase orbitali de legătură vor forma banda de valențe în structura  $(WO_3)_n$  și va fi complet ocupată cu electroni, în timp ce prin acoperirea orbitalilor nelianți ai wolframului va rezulta banda de conducție a  $WO_3$  care nu este ocupată cu electroni. Această bandă este separată de banda de valență, de o bandă interzisă evaluată la 2,5 eV.

Introducerea metalului A(Na) în rețea conduce la apariția de niveluri de energie (asemănător nivelurilor introduse la doparea semiconductorilor) în banda interzisă a  $(WO_3)_n$ , în imediata vecinătate a benzii de conducție sau chiar în aceasta (când banda poate fi populată parțial cu electroni ai metalului A).

Această interpretare permite explicarea conductibilității acestor bronzuri cât și variația rezistivității care depinde de valoarea lui  $x$ . Cu cât conținutul în A este mai mare ( $x$  mai mare) cu atât numărul nivelurilor formate de acestea cresc și va crește și conductibilitatea.

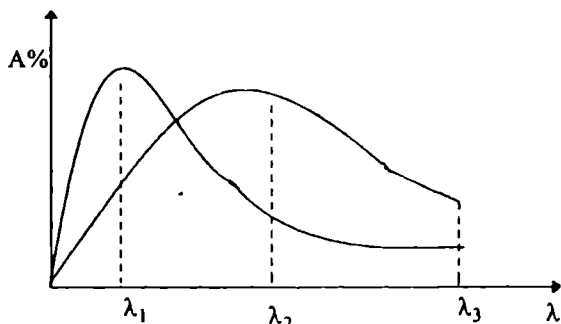


Figura 60'

În limitele acestei structuri s-a putut explica și modificările ce apar în spectrul de absorbție al acestor bronzuri cu compoziția (figura 60').

Astfel deplasarea benzilor de absorbție (spre lungimi de undă mai mici) și lărgimea benzilor de absorbție au fost atribuite modificării densității electronice în zona de conducție. Astfel la valori mici ale compoziției în A (valori mici ale lui x), ca rezultat al excitării sub acțiunea cuantelor de energie din domeniul vizibil al spectrului, electronii se transferă pe nivelul inferior al benzii de conducție (în orbitalii de nelegătură) unde densitatea de electroni este mică. La această excitare, ocuparea nivelurilor determină formarea de benzi largi de absorbție. Când compoziția în A crește (deci x mai mare) nivelurile inferioare ale benzii de conducție sunt din ce în ce mai populate cu electroni. Ca urmare, la excitare, nivelurile energetice disponibile pentru ocupare cu electroni (la tranziție) sunt din ce în ce mai puține ceea ce determină o îngustare a spectrului de absorbție. În felul acesta spectrele de absorbție se remarcă prin picuri ascuțite (figura 60';  $\lambda_1$ ).

Alături de bronzurile wolframice de sodiu (cele mai studiate) au fost obținute și bronzurile de Li ( $\text{Li}_x\text{WO}_3$ ;  $0,31 < n < 0,57$ ), de cupru și argint.

Bronzuri wolframice cu interstiții de tip celular s-au obținut și pentru cazul în care metalul (A) este divalent (Ca, Ba și Cd), trivalent (Al, Ln) sau chiar tetravalent (U și Th). Evident proprietățile acestora vor fi dependente de gradul de ocupare a benzii de conducție cu electroni furnizați de ionii interstițiali înserați.

În literatura mai recentă, se confirmă de o serie de autori, inserții cu structuri celulare și respectiv obținerea bronzurilor platinei sau paladiului corespunzătoare formulei generale  $\text{Na}_x\text{B}_3\text{O}_4$  (B = Pt, Pd).

### ***Structuri cu interstiții tunel ocupate de un element cu caracter metalic***

Intrarea unor atomi în interstițiile de tip tunel ale unei rețele gazdă stă la baza formării compușilor nestoichiometrici cunoscuți sub denumirea de bronzuri tetragonale și hexagonale wolframice sau vanadice.

Astfel în sistemul ternar A–W–O, octaedrii de  $\text{WO}_6$  se leagă astfel, încât în subrețeaua anionică, determină formarea de interstiții cubice și prisme cu secțiune pentagonală cu extindere nelimitată într-o direcție, sub formă de tunel, în care intră elementul A.

Elementul A, în acest caz, aparține metalelor alcaline a căror ioni au raze ionice mari (K, Rb, Cs). Se cunosc și bronzuri wolframice hexagonale ale taliului ( $\text{Ti}_x\text{WO}_3$ ) sau mixte, ale sodiului și potasiului ( $\text{Na}_{x_1}\text{K}_{x_2}\text{WO}_3$ ).

De la sistemul ternar elementar A-V-O (unde A = Li, Na, Ag) derivă două faze nestoichiometrice formate prin inserție, corespunzătoare formulei generale  $A_xV_2O_5$ , ( $0,28 < x < 0,67$ ).

Faze nestoichiometrice interstițiale pot fi realizate pe baza structurii rutilului, acestea fiind de tip tunel. La ocuparea totală a tunelelor faza nestoichiometrică va corespunde compoziției  $A_2B_8O_{16}$ , respectiv  $A_{0,25}BO_2$ .

### ***Structuri cu interstiții, între straturi, ocupate de un element cu caracter metalic***

Aceste faze nestoichiometrice aparțin unor bronzuri vanadice în care serii izolate sau legate de octaedrii  $VO_6$  formează straturi. În acest caz metalele alcaline, dar în special litiu (al cărui vomul este mic) intră între straturi, legându-le.

### ***Structuri interstițiale cu nestoichiometrie diversă***

Formarea de faze nestoichiometrice prin ocuparea interstițiilor unei rețele gazdă (într-un anumit grad), nu se limitează doar la bronzuri, deci la cazul când elementul inserat în interstiții are caracter metalic.

Sunt cunoscute astfel faze în care în interstițiile închise (celulele) ale rețelei gazdă intră oxigenul, formând fazele  $AO_{2+x}$  cu structură intermediară între cea a fluorinei și a triflorurii de bismit.

Un compus oxidic, caracteristic pentru o astfel de nestoichiometrie, este cel descris de formula  $LaUO_x$  ( $x = 1,8...2,4$ ).

Oxiflorurile formează, în funcție de conținutul variabil de fluor și oxigen, astfel de faze nestoichiometrice, ca de exemplu din sistemul  $La_2O_3 \cdot LaF_3$  se obține faza nestoichiometrică  $La(O,F)_x$ , unde x variază de la 2 la 2,45, sau din sistemul  $PbF_2 \cdot BiF_3$  se obține faza nestoichiometrică  $(Pb, Bi)F_x$  x variind între 2 și 3 ș.a.m.d.

### ***3.1.3. NESTOICHIOMETRIA PRIN LACUNE (VACANȚE)***

Compoziția oxizilor de tip  $AO_n$  se poate modifica în urma formării vacanțelor în subrețeaua metalului (oxidul de feros, grupa spinelilor), în subrețeaua oxigenului (compuși cu structuri intermediare între  $CaF_2$  și  $Tl_2O_3$ ), fie în ambele subrețele ( $TiO$ ,  $NbO$ ).

Cel mai tipic caz de nestoichiometrie prin lacune îl întâlnim în cazul substanțelor cu structură spinelică, care prezintă vacanțe în subrețeaua cationică.

Spinelul are o structură cubică cu fețe centrate, formată din 8 celule elementare aparținând rețelei cubice cu fețe centrate, descrise de ionii de  $O^{2-}$  (figura 61).

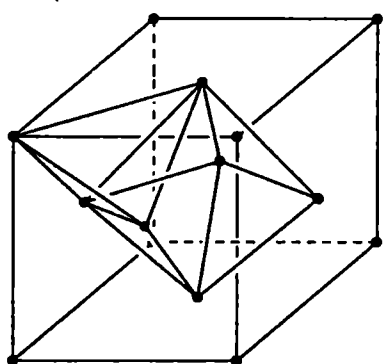


Figura 61

Acestei celule elementare îi aparțin:

$$\frac{8}{8} + \frac{6}{2} = 4 O^{2-}$$

$$1 + \frac{12}{4} = 4 \text{ goluri octaedrice}$$

$$4 + 4 = 8 \text{ goluri tetraedrice}$$

Cum structura spinelului este formată din 8 astfel de celule elementare, rezultă că aceasta va prezenta:

$$8 \times 4 = 32 O^{2-}$$

$$8 \times 4 = 32 \text{ goluri octaedrice}$$

$$8 \times 8 = 64 \text{ goluri tetraedrice}$$

În spineli,  $1/8$  din golurile tetraedrice (deci  $64/8$ ) și  $1/2$  din golurile octaedrice (deci  $32/2$ ) sunt ocupate de ionii metalici ai elementelor A și B, deci în total 24 de poziții (8 goluri tetraedrice + 16 goluri octaedrice) din cele 96.

Dacă ionii divalenți ai elementului A ocupă golurile tetraedrice, iar ionii trivalenți ai elementului B pe cele octaedrice *spinelii* se numesc *normali* și ei corespund formulei  $A_8B_{16}O_{32}$ , respectiv  $A[B_2]O_4$  (paranteza dreapta indică golurile octaedrice). Deci celula spinelică conține 8 subunități de  $A[B_2]O_4$ .

În cazul în care golurile tetraedrice sunt ocupate de cationii elementului B, iar cele octaedrice în părți egale de cationii elementului A și B, *spinelul* se numește *invers* și are formula generală  $B[AB]O_4$ .

Este posibilă și o distribuție intermediară a ionilor, când se formează așa numiții *spinelii mixti* sau *dezordonați*.

Condiția geometrică pentru formarea unei structuri de tip spinelic este ca razele cationilor să fie cuprinse între 0,5 și 1 Å.

### *Spinelii normali*, $A[B_2]O_4$

Spinelul magnezian natural,  $MgAl_2O_4$ , este cel mai simplu reprezentant al substanțelor cu structură spinelică (spinelul sintetic are o

structură parțial de spinel mixt). Alături de spinelul natural se cunosc și alți spineli normali ca:  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CdFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ),  $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$  ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).

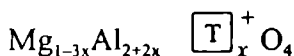
### *Spineli inversi*, $\text{B}[\text{AB}]\text{O}_4$

În acest caz 8 ioni trivalenți (B, în formula generală) ocupă golurile tetraedrice iar cele 16 goluri octaedrice sunt ocupate de 8 ioni trivalenți (B) și 8 ioni divalenți (A). Astfel de spineli inversi se întâlnesc în cazul în care A este Mg, Fe, Co, Ni, Cu iar B este Fe, ca de exemplu  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$  cunoscut uzual ca  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (oxid fero-feric).

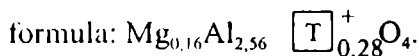
### *Spineli parțial-inversi*

Se cunosc numeroase cazuri în care numai cationul divalent este înlocuit în golurile tetraedrice de cationul trivalent. Această substituție devine generatoare de vacanțe cationice în golurile tetraedrice care conduce la nestoichiometrie.

Astfel din diagrama de echilibru fazic a sistemului binar  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (figura 62), care stă la baza formării spinelului sintetic se observă că în zona bogată în MgO se formează în amestec cu acesta,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (solubilitatea MgO în spinel la diferite temperaturi fiind foarte mică). În schimb în zona de compoziție bogată în  $\text{Al}_2\text{O}_3$  datorită solubilității mai mari a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (mai ales la temperatură ridicată) se formează o soluție solidă în urma înlocuirii ionilor de  $\text{Mg}^{2+}$  cu  $\text{Al}^{3+}$  și apariția concomitentă de vacanțe în subrețeaua cationică, corespunzător formulei:



Deci  $3x$  ioni de  $\text{Mg}^{2+}$  sunt înlocuiți de  $2x$  ioni de  $\text{Al}^{3+}$ , generând  $x$  vacanțe cationice ( $3x - 2x$ ). Formarea acestei vacanțe, în golurile tetraedrice, este datorată faptului că o compensare a celor  $6x$  sarcini pozitive ( $3x \cdot 2$ ) din golurile tetraedrice se realizează doar de  $2x$  ioni de aluminiu ( $2x \cdot 3 = 6$ ) rezultând și  $x$  vacanțe cationice ( $3x - 2x$ ). În jurul temperaturii eutectice (de la  $1925^\circ\text{C}$ ) compoziția spinelului este dată de



Un alt caz de nestoichiometrie îl avem în cazul spinelului normal  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$  care în structură nestoichiometrică își extinde domeniul său de omogenitate până la  $\text{Zn}_{0,54}\text{Al}_{2,31} \boxed{\text{T}}_{0,15}^+ \text{O}_4$ , la care ajunge la  $1660^\circ\text{C}$ . În

acest caz nu apar interacții între  $ZnAl_2O_4$  și  $Al_2O_3$  ci simpla încălzire a acestuia este suficientă pentru vaporizarea  $ZnO$  și obținerea fazei nestoichiometrice.

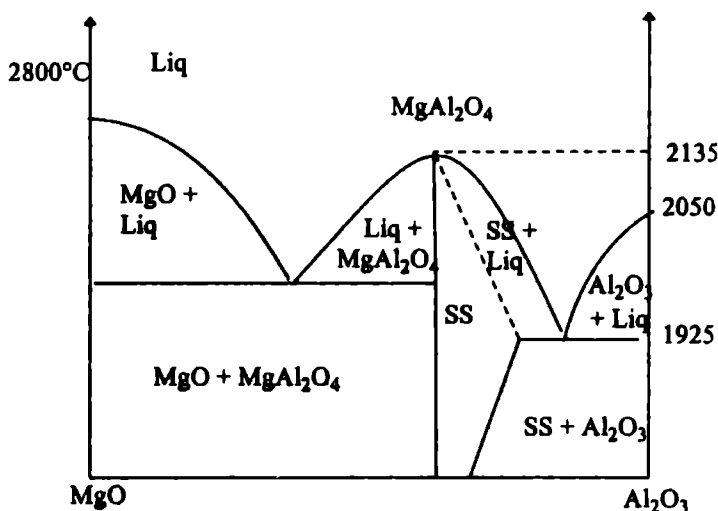


Figura 62

### Spinelii mixti sau dezordonati

În acest caz un anumit tip de gol este parțial ocupat de elementul A și parțial de elementul B. Datorită diferenței de sarcină în acest proces de substituție reciprocă apar vacanțe cationice ceea ce conduce la structuri nestoichiometrice. De altfel, în general spinelii cu compoziție stoichiometrică, la temperatură joasă și medie, devin nestoichiometrice la temperaturi ridicate.

Un astfel de exemplu de spineli mixti îl avem în cazul  $NiAl_2O_4$ , care la temperatură obișnuită este descris corect de formula  $Ni_{0,15}Al_{0,85}[Ni_{0,85}Al_{1,15}]O_4$ , iar la o temperatură de circa  $1900^{\circ}C$  compoziția

limită ajunge la  $Ni_{0,31}Al_{2,46} [T]_{0,23}^{+} O_4$ , când trece într-un spinel parțial-invers cu formarea de vacanțe cationice în golerile tetraedrice.

### 3.1.4. NESTOICHIOMETRIA PRIN DEFECTE DE FORFECARE

Acest tip de nestoichiometrie se întâlnește la oxizii metalelor tranziționale aparținând grupelor  $IV^b$ ,  $V^b$  și  $VI^b$  și mai ales la oxizii titanului, vanadiului, niobiului, molibdenului și wolframului.



Deficitul de oxigen care apare în rețeaua oxizilor acestor metale nu conduce în mod necesar la formarea de lacune în subrețeaua oxigenului (însoțită de o redistribuire a legăturilor) ci poate duce la numeroase distorsiuni de structură datorate deplasării ionilor de-a lungul anumitor plane cristolografice, ce are ca urmare condensarea poliedrelor de-a lungul așa numitului *plan de forfecare*. Fazele care rezultă dintr-o asemenea transformare sunt cunoscute ca fază Magneli. Mai studiate sunt două sisteme și anume:  $M_nO_{2n-1}$  (unde M este Ti sau V) și  $M_nO_{3n-1}$  (unde M este Mo și W).

### 3.1.5. NESTOICHIOMETRIA PRIN DEFECTE DE STRIVIRE

Nu diferă fundamental de nestoichiometria prin defecte de forfecare, doar că în acest caz structurile și compoziția blocurilor succesive sunt total diferite. Ca urmare se obține o fază nestoichiometrică dacă ansamblul este dezordonat.

Un astfel de caz de nestoichiometrie se întâlnește la oxizii mixti cu structură care derivă de la perowskit. Acești oxizi mixti sunt formați din oxizii elementelor tranziționale ale grupei IV<sup>b</sup> (Ti, Zr, Hf, Th) și V<sup>b</sup> (Nb, Ta) cu oxizii elementelor grupei a II<sup>a</sup>-a (Ca, Sr și Ba).

## 3.2. IMPORTANȚA COMBINAȚIILOR NESTOICHIOMETRICE

Cea mai importantă proprietate a compușilor nestoichiometrici o reprezintă semiconductibilitatea. Astfel, defectele de tip Schottky induc conductibilitatea de tip p (ca de exemplu  $Cu_2O$ , NiO, FeO, FeS etc.). Conductibilitatea de tip n se întâlnește la  $ZnO$ , CdO,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , NaCl etc.

În acest sens, acești compuși sunt folosiți pentru obținerea de mase ceramice semiconductoare cu proprietăți speciale folosite în electronică, ca senzori ai diferitelor substanțe (gaze reducătoare, gaze oxidante, umiditate etc.) și nu în ultimul rând în cataliza heterogenă.

# Capitolul IV

## MATERIALE SEMICONDUCTOARE

În funcție de conductivitatea electrică ( $\sigma = 1/\rho\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) corpurile solide se împart în:

- conductori cu  $\sigma$  cuprins între  $10^6$ - $10^8\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$
- semiconductori cu  $\sigma$  cuprins între  $10^6$ - $10^{-8}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  și
- dielectric cu  $\sigma$  mai mic de  $10^{-8}\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$

Din categoria materialelor semiconductoare fac parte elementele cu o bandă interzisă sub 3eV, o serie de compuși binari și ternari și materiale de tipul feritelor.

### *Materiale semiconductoare unare*

În această grupă intră elementele cu bandă interzisă sub 3 eV și anume: Ge(0,66 eV), Si(1,09 eV), Sn<sub>a</sub>(0,08 eV), As gri(1,2 eV), Sb<sub>p</sub>(0,11 eV), Se(1,6 eV) și Te (0,38 eV). Acești semiconductori intrinseci, prezintă mai ales interes științific, practic ei nu sunt folosiți decât la obținerea semiconductoarelor extrinseci (realizați prin procesul de dopare) care prezintă proprietăți semiconductoare net superioare.

### *Materiale semiconductoare binare*

În funcție de natura elementelor, grupate în funcție de poziția acestora în sistemul periodic, aceste materiale aparțin următoarelor tipuri de compuși:

$E^I E^V$ ; K Sb(0,9 eV), Cs Sb(0,8 eV), K<sub>3</sub>Sb(0,8 eV), Cs<sub>3</sub>Sb(0,5 eV) și Cs<sub>3</sub>Bi(0,6 eV)

$E^{II} E^{IV}$ ; Mg<sub>2</sub>Si(0,7 eV), Mg<sub>2</sub>Ge(0,6 eV), Mg<sub>2</sub>Sn(0,2 eV), Ca<sub>2</sub>Sn(0,9 eV) și Ca<sub>2</sub>Pb(0,4 eV)

$E^{II} E^V$ ; Zn Sb(0,5 eV), Cd Sb(0,48 eV), Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>(0,8 eV), Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub>(0,9 eV), Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>(0,5 eV)

$E^{II} E^{VI}$ ; Mg Se-Cd Se(1,7 eV), Mg Te-Cd Te(1,4 eV)

$E^{III} E^V$ ; Ga P(2,2 eV), In P(1,27 eV), Ga As(1,43 eV), In As(1,5 eV), Al Sb(1,5 eV), Ga Sb(0,7 eV), In Sb(0,17 eV)

$E^{\text{III}}E^{\text{VI}}$ ; In Te(2 eV)

$E^{\text{IV}}E^{\text{IV}}$ ; SIC.

$E^{\text{IV}}E^{\text{VI}}$ ; Pb S(0,37 eV), Pb Se(0,27 eV), Pb Te(0,33eV)

$E^{\text{V}}E^{\text{VI}}$ ;  $\text{As}_2\text{Se}_3$ (1,3 eV),  $\text{As}_2\text{Te}_3$ (1 eV),  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (1,7 eV),  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (1,2 eV),  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ (0,3 eV) și  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ (0,15 eV).

### *Materiale semiconductoare ternare*

Din această grupă fac parte: Cu In  $\text{S}_2$ (1,2 eV), Cu In  $\text{Se}_2$ (0,95 eV), Ag In  $\text{Te}_2$ (0,96 eV),  $\text{Cu}_3\text{SbS}_3$ (1 eV), Ag Sb  $\text{Te}_2$ (0,6 eV), Ag Sb  $\text{Se}_2$ (0,7 eV) etc.

### *Materiale semiconductoare feritice*

Din această categorie fac parte oxizi mixti ai unor metale tranziționale (T, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Se folosesc sub formă de monocristale sau piese sinterizate.

### *Materiale ceramice semiconductoare*

Se obțin sub formă de piese de ceramică sinterizată.

Materialele semiconductoare au conductivitatea  $\sigma$  cuprinsă între cea a metalelor și a izolatorilor. Proprietățile electrice în acest caz depind de o serie de factori externi (temperatură, iluminare, presiune, câmpuri electrice și magnetice etc.) care facilitează excitarea electronilor din banda de valență în banda de conducție sau în interiorul benzii de valență. Practic trecerea curentului printr-un semiconductor poate avea loc pe două căi. Când electronii (sub acțiunea unor factori externi) se deplasează din banda de valență în banda de conducție, conductibilitatea electrică, deci transportul de sarcină, se face pe seama deplasării electronilor în zona de conducție (conductibilitate de tip n). Golul rămas în banda de valență, prin încărcătura sa virtual pozitivă, manifestată prin tendința de captare a electronilor va participa la o conducție de tip p.

Accastă pereche de sarcini, compuse dintr-un gol virtual pozitiv din banda de valență și un electron din banda de conducție, numită *exciton* a fost abordată în limitele mecanicii cuantice ca un sistem proton-electron (asemănător cu atomul de hidrogen). S-a stabilit existența mai multor niveluri de energie determinate cuantic (corespunzător lui  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ ),  $\infty$  când electronul este expulzat din rețea). Excitonul poate exista (deși atracția dintre cele două sarcini este mică) datorită constanței dielectrice mari a cristalelor semiconductorilor.

În cazul în care în banda de valență există o poziție anionică vacantă ( $\square^-$ ) sau o poziție în care unul din electroni s-a deplasat în banda de conducție sau în orbitalul dopantului (cazul semiconductorilor extrinseci) pentru a-i facilita integrarea în structura rețelei, acest centru va genera o conductibilitate de tip p. Acest tip de conductibilitate este datorat faptului, că acest centru prin încărcătura sa virtuală pozitivă, va determina saltul unui electron de la o legătură normală (sub influența câmpului electric aplicat cristalului) spre el. Ca urmare se formează o nouă poziție anionică vacantă ( $\square^-$ ) respectiv un nou centru cu încărcătură virtuală pozitivă. Golurile își pot schimba astfel locul migrând în tot cristalul, întocmai ca niște particule mobile pozitive.

Este evident că electronii, responsabili atât pentru conductibilitatea n cât și p se deplasează în același sens sub influența câmpului electric, golurile deplasându-se în sens invers (în cazul conductibilității de tip p).

Conductivitatea electrică a unui semiconductor este dată de relația (61):

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p \quad (61)$$

relație în care  $e$  este sarcina electronului,  $n$  concentrația electronilor,  $p$  concentrația golurilor,  $\mu_n$  mobilitatea electronilor și  $\mu_p$  mobilitatea golurilor. În general  $n = p$  iar  $\mu_n > \mu_p$ .

Semiconductorii cu conductivitate mărită în urma integrării în rețea a unor atomi străini se numesc *extrinseci* și aceștia se obțin prin diferite tehnici de impurificare dirijată.

Semiconductori, ca siliciu și germaniu (folosiți curent) se dopează cu atomi străini până la concentrații de  $10^{14}$  atomi/cm<sup>3</sup> ceea ce reprezintă un atom străin la  $10^8$  atomi de siliciu sau germaniu.

Dopanții pot fi de tip  $n$  (donori de electroni) și de tip  $p$  (acceptori de electroni). Dopanții de tip  $n$  (elemente cu cel puțin un electron în plus în stratul de valență, față de atomii rețelei gazdă) creează niveluri energetice în apropierea benzii de conducție, putând furniza la excitare, electronii acestei benzi și să determine conducție de tip  $n$  în banda de conducție (contribuția golurilor în zona de valență fiind neglijabilă).

Dopanții de tip  $p$  au niveluri acceptoare în apropierea benzii de valență (fiind elemente care au cel puțin un electron mai puțin în stratul de valență, față de atomii rețelei gazdă) în care, la excitare, acceptă electroni. Ca urmare are loc formarea de goluri în banda de valență, conducția fiind determinată de acestea.

Evident că procesul de dopare se realizează pe elemente de înaltă puritate. Acestea se obțin printr-o prelucrare ulterioară după obținerea lor în stare chimic pură prin procedeele tehnologice clasice.

#### 4.1. PURIFICAREA AVANSATĂ A MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE

Îndepărtarea avansată a impurităților din materialele semiconductoare, purificate în procesul obținerii la nivelul metodelor chimice și fizice clasice, are la bază în final metode speciale ca: topirea zonală, într-o măsură mai mică recristalizarea dirijată (metoda Stockbarger) și tragerea din topitură (metoda Czochralski). La baza acestor trei metode stă diferența de solubilitate a impurităților în cele două faze, lichidă ( $C_L$ ) și solidă ( $C_S$ ). Solubilitatea diferită a impurităților în cele două faze se caracterizează uzual prin coeficientul de distribuție la echilibru  $K = C_S/C_L$ .

Dacă prin unul din procedeele amintite se separă faza solidă din topitură (eliminând egalizarea concentrațiilor de impurități datorată procesului de difuzie) faza solidă se obține mai pură decât faza lichidă rămasă, pentru  $K < 1$ . Când  $K > 1$  faza lichidă rămâne mai pură. Deci concentrarea impurităților într-o parte a materialului determină purificarea celeilalte părți.

De menționat că cele trei metode de purificare avansată se folosesc atât pentru obținerea monocristalelor cât și în procesul de dopare.

##### a) *Metoda Czochralski*

În această metodă materialul este adus, într-un creuzet (de grafit sau cuarț), într-o stare de supraîncălzire cu ajutorul unei rezistențe electrice, după care se coboară temperatura topiturii până la o temperatură apropiată de punctul de cristalizare. De topitură, printr-un mecanism special se apropie un germene de cristalizare, aflat în stare monocristalină, din același material. Germenele se menține un timp suficient în contact cu topitura, pentru ca între acesta și topitură să se formeze o coloană de material topit. Cu ajutorul mecanismului de fixare al acestuia, se începe ridicarea germenului, asupra căruia se execută totodată și o mișcare de rotație. În timpul ridicării germenului trebuie să se asigure o anumită înălțime a coloanei de topitură. Monocristalul cedează căldură în exterior prin conducție prin intermediul barei de susținere și prin radiație termică a stratului limită aflat în contact cu germenele.

În acest caz al tragerii din topitură concentrația impurităților în fază solidă va fi dată de relația (62)

$$C_s = KC_0 \left(1 - \frac{V}{V_0}\right)^{K-1} \quad (62)$$

în care  $V$  este volumul materialului tras,  $V_0$  volumul inițial al topiturii și  $C_0$  concentrația inițială în impurități a materialului.

În cazul folosirii de materiale pure metoda se aplică cu succes în creșterea monocristalelor, cu care de altfel se operează în tehnologia semiconductorilor.

#### b) *Metoda Stockbarger*

Această metodă are la bază deplasarea frontului de cristalizare a unui material topit prin deplasarea acestuia (aflat într-o incintă închisă) din zona de încălzire în zona unde se răcește. Deplasarea se face treptat de la un capăt la celălalt al materialului.

#### c) *Topirea zonală*

În acest caz materialul aflat într-o incintă închisă se topește pe o porțiune cât mai îngustă, care se deplasează de-a lungul materialului. Într-o parte a acestei zone cristalizează faza solidă iar în cealaltă parte se topește solidul în continuare, astfel că topitura transportă impuritățile cu solubilitate mai mare în faza lichidă de la un capăt la altul și invers. Când coeficientul de distribuție la echilibru  $K$  ( $C_s/C_l$ ) este subunitar impuritățile sunt antrenate în faza lichidă și se acumulează progresiv la capătul care cristalizează ultimul (în sensul deplasării zonei topite). Pentru un coeficient de distribuție la echilibru  $K$  supraunitar, solidul care cristalizează primul acumulează o concentrație mai mare de impurități decât materialul inițial.

Concentrația impurităților în solid ( $C_s$ ), după redistribuire între faza solidă și topitură, este dependentă nu numai de concentrația inițială  $C_0$  a acestora și coeficientul de redistribuție la echilibru  $K$  și de lățimea zonei topite ( $l$ ) și de distanța parcursă de topitură, corespunzător relației (63):

$$C_s = C_0 [1 - (1 - K)e^{-Kx/l}] \quad (63)$$

În mod curent nu se folosește o topitură *zonală simplă* (deci cu un singur cuptor circular) ci o topire *zonală multiplă* în care materialul din incintă (închisă) se deplasează de-a lungul mai multor cuptoare circulare. Operația din topirea zonală simplă se repetă astfel de mai multe ori pe același material.

Topirea zonală se folosește cu succes și la creșterea monocristalelor. În acest caz materialul (aflat în stare policristalină) este adus în contact cu un monocristal al aceluiași material. Când această zonă de contact ajunge în dreptul cuptorului se formează o porțiune de topitură între germene și materialul policristalin. Deplasarea foarte lentă (în urma deplasării lingoului cu o viteză de ordinul zecimilor de milimetru într-un minut) pe toată lungimea lingoului a zonei topite, conduce la o solidificare, în direcția de deplasare, sub formă monocristalină.

## 4.2. FORMAREA ȘI CREȘTEREA MONOCRISTALELOR

Dispozitivele semiconductoare (mai ales cele care folosesc semiconductori extrinseci) se realizează din monocristale.

O structură policristalină a acestor materiale ar reduce la minim proprietățile semiconductoare, datorită variației proprietăților electrice pe diferite porțiuni ale materialului.

Procesul de formare al monocristalelor se realizează în două etape și anume: etapa formării germenului (în cazul în care nu se introduce un germene pivot) și etapa creșterii acestuia.

Alături de metodele de creștere a monocristalelor din topitură, creștere pivotată pe un germene de cristalizare adus în contact cu topitura materialului policristalin (metoda Czochralski și metoda topirii zonale) un rol important îl au tehnicile de formare a germenilor și creștere a acestora în fază gazoasă.

### a) *Formarea și creșterea monocristalelor în fază gazoasă*

Acest proces se realizează în incinte închise care sunt prevăzute fie cu un vârf conic ascuțit la partea superioară care asigură o ușoară stare de subrăcire) sau un vârf ascuțit la partea inferioară (adaptat răcirii exterioare, folosind o bară de răcire). În aceste incinte materialul este adus în stare gazoasă (prin încălzire exterioară) la o suprasaturare critică când apar condiții metastabile de nucleație în care tot atâția germeni critici care se formează se și reevaporă. Acest proces se desfășoară la un anumit grad de răcire al vârfului conic al incintei sau al vârfului ascuțit existent la partea inferioară a acesteia (adaptat răcirii exterioare) pe care germenii mici sau cu defecte de rețea depuși în prima fază se reevaporă continuu.

O anumită dezvoltare a unuia dintre germeni (corespunzătoare unui anumit gradient de temperatură) face ca acesta să nu se mai reevapore și să devină centru privat de dezvoltare al monocristalului.

Deci pentru inițierea procesului de creștere al monocristalului în fază gazoasă, trebuie asigurat un gradient de temperatură care să fie corelat cu viteza frontului de cristalizare, astfel ca inițierea nucleației să se realizeze pe un singur centru activ, germene relativ stabil pe care începe să crească monocristalul.

O metodă modernă eficientă în creșterea monocristalelor în fază gazoasă are la bază inițierea procesului de nucleație prin inversarea periodică a subrăcirii între zona de formare a germeilor (1) și cea de încălzire a materialului (2), figura 63.

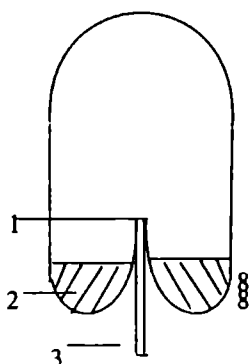


Figura 63. - 3. bara de control a temperaturii vârfului 1.

Inițierea procesului de nucleație pe vârful 1 începe atunci când temperatura acestuia  $T_1$  este mai mică decât temperatura  $T_2$  unde se află materialul. La inversarea temperaturii, deci când  $T_1$  devine mai mare ca  $T_2$  germeii se reevaporă din vârful 1 condensând pe materialul de origine în regiunea 2. Crescând din nou temperatura în regiunea 2 (unde se află materialul policristalin) astfel că  $T_2$  să devină ceva mai ridicată ca temperatura  $T_1$ , a vârfului 1) pe acesta se formează din nou germeni de cristalizare.

Inversarea subrăcirii determină mai întâi evaporarea germeilor mici și a celor cu defecte rămânând să se evapore în final germeii mari cu structură cristalină perfectă. Dintre acești germeni, printr-o bună corelare între gradele de subrăcire și inversare a acestora se poate păstra decât unul singur bine dezvoltat. Revenind la subrăcirea inițială (când  $T_1 < T_2$ ) se inițiază creșterea germeului rămas, dar în același timp și formarea de noi germeni. O nouă inversiune a subrăcirii ( $T_1 > T_2$ ) conduce la evaporarea noilor germeni apăruți. Acest proces de inversare periodică a subrăcirii se continuă până germele rămas (inițial) din primele inversiuni ajunge un monocristal de dimensiunile dorite.

În cadrul metodelor de formare și dezvoltare a monocristalelor în fază gazoasă se folosesc și tehnici în care formarea monocristalelor se pivatează pe germeni de cristalizare introduși în sistem.

#### b) Formarea monocristalelor de carbură de siliciu ( $SiC$ )

Carbura de siliciu, material de înaltă duritate, cunoscut și sub denumirea de *carborund*, înglobată într-o masă de ceramică s-a folosit inițial pentru obținerea pietrelor de șlefuit.



Adusă în stare monocristalină s-a dovedi a fi un important material semiconductor. Carbura de siliciu sub formă de bare cunoscută sub numele de *silită* sau silindum este folosită cu succes ca rezistențe în cuptoarele electrice pentru obținerea temperaturilor mai mari de 1200°C.

Formarea monocristalelor de SiC se realizează atât în fază gazoasă prin sublimare, cât și în topitură.

Pentru obținerea monocristalelor în fază gazoasă carbură de siliciu (obținută prin reducerea SiO<sub>2</sub> cu cocs petrolier și apoi purificată) se introduce într-un creuzet de grafit, în așa fel ca în centrul creuzetului să rămână un spațiu gol înconjurat de carbura de siliciu. La încălzirea creuzetului din exterior (2500-2800°C) vaporii de carbură de siliciu formați (în vecinătatea peretelui creuzetului) pătrund prin stratul de carbură de siliciu solidă depunându-se, sub formă de monocristale, pe pereții mai reci formați de carbura de siliciu, în centrul creuzetului.

Cealaltă metodă (în topitură) are la bază saturarea unei topituri de fier sau nichel (sau după o altă metodă în siliciu topit) cu carbură de siliciu, urmată după un timp, de răcirea foarte lentă a topiturii. După răcire monocristalele formate se separă prin atacul acid a metalului.

Într-o altă metodă monocristalele se obțin direct pe un suport încălzit (care poate fi de SiC sau grafit) prin descompunerea la suprafața acestuia în siliciu și respectiv în carbon a unor compuși ai siliciului (SiCl<sub>4</sub>, SiHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>) și carbonului (CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, etc.) antrenați în fază gazoasă, în reactor, cu ajutorul unui curent de hidrogen.



Când temperatura de ardere este mai mică, masa de ceramică este poroasă și permeabilă pentru apă (de exemplu cărămizile, teracota, oalele obișnuite) iar când temperatura de ardere este mai mare masa de ceramică este sticloasă și impermeabilă pentru apă. În acest ultim caz particulele solidului sunt strâns legate între ele, foarte probabil în urma unor procese de condensare ce se realizează în fază solidă la temperaturi de ardere ridicate. Cea mai importantă ceramică din această categorie este *porțelanul*. Porțelanul se obține dintr-o pastă (barbotină) formată din amestecul în apă a caolinului (circa 50%), feldspatului (circa 25%) și cuarțului (circa 25%). „Barbotina” formată, fluidizată cu un foarte mic adaos de carbonat de sodiu, se toarnă în forme speciale de ipsos. După desicare, corpul obținut prin desfacerea formei se fasonează, se usucă și se „arde” (se încălzește în cuptor) la circa 900°C, apoi se acoperă cu un strat de glazură și, după uscare, se arde din nou la circa 1400-1500°C.

Glazura albă este o suspensie fină în apă a unui amestec format din caolin, feldspat, cuarț și marmură. Pentru obiectele ceramice obișnuite se folosesc glazuri albe mai ușor fuzibile formate dintr-o suspensie de *frită* fin măcinată în apă. Frita este o masă sticloasă ce se obține prin topirea amestecului format din: caolin, feldspat, cuarț, marmură, oxid de plumb și borax. Glazurile colorate conțin și oxizi metalici specifici culorii ce urmează a fi imprimate acesteia și anume: oxid de crom (verde), oxid de cobalt (albastru), oxid de cupru (roșu), oxid de fier (brun) etc.

O compoziție similară cu glazurile o au și emailurile aplicate pe metale.

Alături de ceramica tradițională, un loc important în tehnologia modernă, îl ocupă ceramica cu destinație specială.

#### a) *Ceramica cu conducție electronică*

Materialele ceramice sunt în general materiale electroizolante, mai ales când acestea sunt glazurate (un loc important ocupându-l porțelanul glazurat). S-au obținut însă și ceramică specială electroconductoare prin sinterizarea oxizilor unor metale tranziționale (Re, Pd, V, W, Ti, Cr, Mo, Ru, Nb, Rh, Os) sau a  $\text{MoSi}_2$  și  $\text{ZrB}_2$ .

#### b) *Ceramică cu conducție ionică (electroliți solizi)*

Acest tip de ceramică se obține prin sinterizarea compuşilor ce prezintă defecte de rețea, în special punctiforme.

#### c) *Ceramică magnetică*

Acest tip de ceramică joacă un rol important în realizarea magnetilor permanenți. Materialele ceramice cu proprietăți magnetice sunt numite uzual ferite.

#### d) *Ceramică semiconductoare*

Acest tip de ceramică se caracterizează prin rezistivitate puternic dependentă de temperatură sau de tensiune.

Deși mai puțin reprezentativă, în categoria globală a materialelor semiconductoare, ceramica semiconductoare oxidică și neoxidică a câștigat un mare interes. Astfel dependența rezistivității ceramicelor semiconductoare de temperatură a fost folosite pentru realizarea termistoarelor (rezistențe cu coeficient de temperatură negativ și o caracteristică tensiune curent nelineară). Pentru confecționarea termistoarelor se folosește sinterizarea mai ales a oxizilor fierului, cobaltului, nichelului manganului și cuprului.

Cu ajutorul unor termistoare s-a putut extinde domeniul de utilizare în măsurarea temperaturilor până la circa 1000°C. De asemenea cu o serie de termistoare (ca de exemplu cel pe bază de  $Mn_3O_4$  și  $CuO$ ) se pot decela variații de temperatură (pe anumite domenii de temperatură unde variația rezistivității cu temperatura este exponențială) de 0,0005°C.

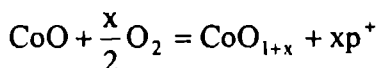
#### e) *Senzori pe bază de ceramică semiconductoare*

Principiul de funcționare al acestor senzori ceramici pe bază de oxizi metalici are la bază măsurarea variației rezistenței unui strat de ceramică. Chemiosorbția unui gaz poate determina în funcție de natura acestuia și a materialului ceramic o conducție de tip n sau de tip p.

Astfel oxizii cu tendință de a trece în stare substoichiometrică ca  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  stau la baza obținerii ceramicilor semiconductoare de tip n, în prezența gazelor reducătoare. În acest caz îndepărtarea oxigenului de la suprafața rețelei sub acțiunea unor gaze reductoare ( $CO$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$ , vapori alcool etc.) conduce la intrarea surplusului de electroni în banda de conducție. Astfel de oxizi, ca de exemplu  $SnO_2$ , devin senzori ai gazelor reductoare:



Dacă în cazul anterior conductibilitatea electrică crește în prezența gazelor reducătoare, în cazul ceramicilor pe bază de  $NiO$ ,  $CoO$  și  $CuO$  crește în prezența gazelor oxidante ( $O_2$ ,  $O_3$  etc.) care determină o conductibilitate de tip p, ca de exemplu în cazul oxidului de cobalt:



Stabilitatea în timp a acestor senzori ceramici a fost îmbunătățită prin tratamente termice iar selectivitatea lor a fost îmbunătățită prin dopări cu alți oxizi.

#### f) *Ceramica nucleară*

Combustibilul nuclear ceramic (deci elementul combustibil propriu-zis) se obține prin transformarea pulberii de  $\text{UO}_2$ , a UC sau a amestecului acestora, prin sintetizare (la 1600-1700, în atmosferă de  $\text{H}_2$ ) într-un corp ceramic cu o geometrie bine definită, care să-i permită asamblarea în inima reactorului.

Un loc important în tehnologia nucleară îl prezintă și ceramica pe bază de BeO (folosită ca moderator) și ceramica pentru controlul neutronilor, obținută dintr-o serie de boruri ale lantanidelor, carbură de bor precum și o serie de oxizi ai lantanidelor ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ).

#### g) *Materiale bioceramice*

Aceste materiale, de uz biologic, sunt folosite datorită biocompatibilității în domeniul tehnicii dentare și a ortopediei moderne.

##### - Ceramica dentară feldspatică

Masa ceramică dentară feldspatică (așa numitul „porțelan” dentar) se formează în principal din feldspat (70-85%), cuarț (12-25%) și caolin (1-5%). Pe lângă materialele menționate uneori în compoziția acestor materiale dentare se adaugă alumina calcinată, în vederea creșterii rezistenței mecanice, cât și o serie de oxizi și fondanți. Amestecul fritat și măcinat în prezența unor plastifianți (apă, ulei și soluție de amidon) se fasonază prin comprimare într-o presă cu încălzire (la 250°C). Sintetizarea se realizează în vid la 1200-1400°C circa 30 minute.

##### - Bioceramica inertă

Această bioceramică, obținută din alumina prin fasonare și sintetizare se folosește pentru proteze osoase.

##### - Bioceramica resorbabilă

Aceste materiale determină în țesutul viu fenomenul de fagocitoză, în urma căruia după o anumită perioadă este înlocuit cu țesutul viu. În cazul acesta se poate considera că implantul funcționează ca un stimulator al creșterii din nou a părții osoase.

Materialul folosit uzual, în acest sens, este pulberea de hidroxiapatită,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ . Pasta formată din aceasta, în amestec cu  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se toarnă în forme, iar după decoflare se supune sintetizării la 1300-1400°C, timp de 6 ore în atmosferă de oxigen.

# Capitolul VI

## LIANȚI ANORGANICI

Lianții anorganici sunt substanțe care în amestec cu apa sau cu soluții apoase, în urma unor procese de hidratare, hidroliză și hidroliză-combinare, între o serie de hidroxo-compuși formați, dezvoltă structuri „solidificatoare” a întregului sistem.

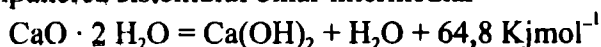
Lianții pentru care procesul de întărire a sistemului și apoi solidificarea acestuia se realizează în mediul umed sunt numiți uzual *lianți hidraulici* iar cei pentru care aceste procese se dezvoltă în aer, *lianți aeri*.

### 6.1. LIANȚI PE BAZĂ DE OXIZI DE CALCIU

După conținutul de oxid de calciu și impurități componente se cunosc: *varuri aeriene și varuri hidraulice*.

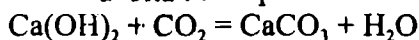
La baza acestor lianți stau sistemele binare var-apă ( $\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) care conduc la hidroxid de calciu (var stins) în trei etape:

- absorbția apei cu formarea sistemului binar intermediar  $\text{CaO} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ;
- descompunerea sistemului binar intermediar



- separarea cristalelor hexagonale de  $\text{Ca(OH)}_2$ .

În aer, așa numita pastă de var stins, (care este practic un sistem coloidal) se întărește prin evaporarea apei concomitent cu un proces de carbonatare care se dezvoltă în timp:



În cazul varurilor hidraulici apar procese chimice între componenții argiloși și hidroxidul de calciu.

#### a) *Varuri aeriene*

După conținutul lor distingem:

- *Var gras*, obținut prin calcinarea calcarului cu mai puțin de 6% impurități;

- *Var magnezian*, obținut calcinarea calcarului cu conținut semnificativ de carbonat de magneziu, deci care conține alături de  $\text{CaO}$  și cantități apreciable de  $\text{MgO}$ ;

- *Var dolomitic*, obținut prin calcinarea la 700-800°C a dolomitului.

#### b) *Varuri hidraulice*

Aceste tipuri de varuri, se împart în funcție de componentele argiloase ce le conțin care determină timp de întărire diferiți. Astfel avem:

- *Varul slab hidraulic*, cu mai puțin de 12% componente argiloase, ce are un timp de întărire de 15-30 zile;

- *Varul mediu hidraulic*, cu 12-15% componente argiloase, ce are un timp de întărire de 10-15 zile;

- *Varul obișnuit*, cu 15-20% componente argiloase ce are un timp de întărire de 5-10 zile și

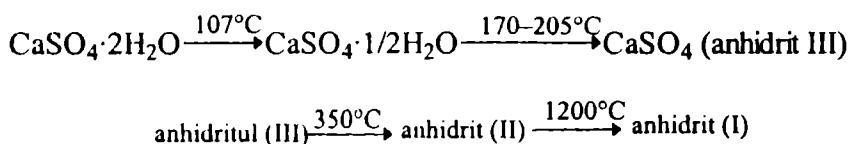
- *Varul total hidraulic* (ciment Roman), cu 23-30% componente argiloase care se întărește în 1-2 zile.

## 6.2. LIANȚI PE BAZĂ DE SULFAT DE CALCIU

Lianții pe bază de sulfat de calciu sunt sisteme disperse având constituenți principali sulfatul de calciu semihidrat ( $2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) sau sulfatul de calciu anhidru (anhidrit III) care prin amestec cu apa se transformă în mase întărite, constituite din cristale de dihidrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ).

Liantul pe bază de semihidrat de calciu se numește *ipsos* iar cel pe bază de anhidrit (III) ciment de anhidrit.

Compoziții lianților pe bază de sulfat de calciu se obțin prin calcinarea controlată a sulfatului de calciu dihidratat (gipsul):



Semihidratul ca și anhidritul (III) se obține sub două forme  $\alpha$  și  $\beta$ . Obținerea semihidratului  $\alpha$  are loc prin deshidratarea umedă iar a semihidratului  $\beta$  prin deshidratarea uscată. Anhidritul III ( $\alpha$  și  $\beta$ ) provine prin deshidratarea semihidratului  $\alpha$  respectiv  $\beta$  având în principal o structură asemănătoare cu a semihidratului; fapt care-l face să fie considerat un semihidrat deshidratat.

Semihidratul și anhidritul (III) fiind forme metastabile în raport cu dehidratul, în prezența apei, dezvoltă structuri de întărire în urma procesului de hidratare.

Anhidritul II este o fază relativ stabilă în raport cu apa, fapt care explică existența acestuia în natură, iar anhidritul I, faza de temperatură ridicată (mai mare de 1200°C) a sulfatului de calciu anhidru nu a putut fi stabilizat la temperatură normală.

### 6.3. LIANȚI PE BAZĂ DE SILICAT DE SODIU

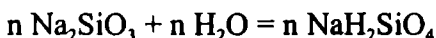
Lianții anorganici cu autoîntărire au căpătat, în ultimul timp, o răspândire tot mai largă în obținerea diverselor forme de turnare, în metalurgie.

Unul dintre lianții cu cea mai mare aplicabilitate în această direcție este silicatul de sodiu.

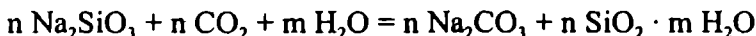
Silicatul de sodiu se obține prin topirea nisipului de cuarț ( $\text{SiO}_2$ ) cu carbonatul de sodiu la 1400-1500°C:



Topitura solidificată (în care s-au identificat  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$  și  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) se dizolvă în apă la 120°C și 6 atm., la care se adaugă hidroxid de sodiu în vederea reglării alcalinității. În acest proces de solubilizare se obține o creștere a procentului în ortosilicat de sodiu, respectiv ortosilicat diacid de sodiu



Reacția de întărire rapidă se realizează sub acțiunea dioxidului de carbon (introdus în amestecul de formare ce constă din soluția de silicat care ajunge la densitatea de 1,45-1,55 g/cm<sup>3</sup> și nisip uscat 5-7%) când se formează dioxid de siliciu hidratat în formă coloidală în urma reacției:



Pentru a ușura desprinderea pieselor se încorporează în amestecurile de formare diferite adaosuri ca praf de cărbune, făină de lemn etc.

Procedul este avantajos pentru că permite utilizarea imediată a formelor.

Acestor amestecuri în ultimul timp li s-au adus o serie de îmbunătățiri, folosind o serie de adaosuri (ca de exemplu etilinglicol glicerină etc.) care permite un anumit control al procesului de întărire.

Alți lianți folosiți pentru realizarea formelor de turnare sunt silicatul de sodiu - silicatul de calciu, ipsosurile și cimenturile.



## 6.4. LIANȚI MULTICOMPONENTI

### a) *Cimentul Portland*

Cimentul Portland (clincherul asemănător rocilor calcaroase de pe insula Portland) este liantul hidraulic cu cea mai largă utilizare. Acest liant polinar se obține prin măcinarea fină, cu adaos de 2-3% gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ) a clincherului.

Clincherul de ciment Portland se obține prin arderea până la vitrificare a unui amestec de calcar și argilă. Astfel prin încălzirea amestecului la  $1280^\circ\text{C}$  apare în amestec o topitură corespunzătoare primului eutectic cuaternar. La  $1338^\circ\text{C}$  topitura ajunge la temperatura corespunzătoare celui de a-1 doilea eutectic mai bogat în  $\text{Al}_2\text{O}_3$  și  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  corespunzător compoziției oxidice 54,8% CaO, 22,7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 6%  $\text{SiO}_2$  și 16,5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (corespunzător sistemului cuaternar la care ne-am raportat).

Apariția fazei lichide determină desăvârșirea formării componentelor din clinchere, consecință a intensificării proceselor de difuzie și a interacției cu oxidul de calciu, ceea ce duce la modificarea finală a compoziției oxidice a clincherului ce poate varia între limitele: 60-68% CaO, 18-24%  $\text{SiO}_2$ , 4-8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2-8%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 3-4% MgO precum și procente reduse de alți oxizi ca cei ai metalelor alcaline. Când conținutul în oxizi colorați (mai ales ai fierului) este scăzut (sub 1%) se obține clincherul de ciment alb.

Compoziții (din punct de vedere chimic) acestui sistem polinar, în diferitele faze identificate în clincher, au fost numiți *alut*, *belit* și *celit*.

Principala fază cristalină din clincher, *alitul*, este ortosilicatul de calciu ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) structurat sub forma a 3 subunități de structuri ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), în care tetraedrele de  $\text{SiO}_4$  sunt dispuse axial. La fiecare a 18-a unitate structurală de acest fel, doi atomi de siliciu sunt înlocuiți cu aluminiu, compensarea sarcinilor excedentare conducând în cele mai multe cazuri la fixarea ionilor de magneziu.

*Belitul* din punct de vedere chimic (a nu se face confuzie cu belita, exploziv de siguranță întrebuințat în minele de cărbuni, format dintr-un amestec de azotat de amoniu și dinitrobenzen) este tot un ortosilicat de calciu care însă se prezintă sub forma a cinci stări polimorfe dintre care forma  $\alpha$ , cu numeroase relații de izomorfie (Belit  $\alpha_1$ , Belit  $\alpha_2$ , Belit  $\alpha_3$ ) prezintă interes teoretic și practic. Formele  $\alpha$  apar sub formă de cristale rotunjite destul de mari de culoare galbenă.

Particulele de celit, de culoare închisă, care înconjoară alitul și belitul, din punct de vedere chimic prezintă o compoziție ce poate varia

de la  $2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  la cea a feritaluminațiilor de calciu cu compoziția oxidică  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Feritaluminatii de calciu hidrolizează formând particule de alit și belit care conduc la întărirea sistemului.

O altă fază caracteristică și definitorie a clincherului de ciment Portland este aluminatul de calciu.

Procesul de întărire a cimentului Portland (de diferite compoziții, care sunt funcție de materia primă utilizată) are la bază procese de hidratare-hidraliză și nu în ultimul rând de condensare. În acest sens pledează identificarea în structurile solidificate a unor hidroxosilicați cristalini cum ar fi:  $3 \text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ ,  $3 \text{CaSi}_2\text{O}_5 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}_4(\text{SiO}_3)_3(\text{OH})_2$  etc.

### **b) Cimentul aluminos**

Cimentul aluminos, care se obține din bauxită și calcar, are proprietăți și deci întrebuințări legate de conținutul ridicat în aluminat de calciu. Acest ciment, care dezvoltă căldură mare în timpul prizei (întăririi) este întrebuințat la lucrări ce se desfășoară la temperaturi scăzute (în jur de  $0^\circ\text{C}$ ) cât și la lucrări marine.

În masa întărită ale acestui tip de ciment s-a pus în evidență un număr relativ mare de hidroxocompuși cum ar fi: hexahidroxoaluminatul tricalcic,  $\text{Ca}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]_2$ , octohidroxoaluminatul dicalcic ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) sau decahidroxialuminatul monosodic ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Formarea acestor compuși, la întărirea cimentului aluminos, evidențiază rolul important al proceselor de hidratare-condensare, în desfășurarea acestui proces.

### **c) Cimentul antiacid**

Acest liant, care după întărire este rezistent la acțiunea acizilor, este format prin amestecarea pulberilor de feldspat și cuarț și o soluție formată din silicat de sodiu (sau potasiu) și fluosilicați.

### **d) Cimentul Sorel (Ciment magnezian)**

Acest liant este format dintr-un amestec de  $\text{MgO}$  și o soluție de  $\text{MgCl}_2$  ( $d = 1,16-1,26 \text{ g/cm}^3$ ) la care se adaugă argilă, nisip, plută sau alte adaosuri. Face priză (se întărește) în mai puțin de 24 ore. Se folosește ca pereți izolanți, mozaicuri etc.

### **e) Biocimenturi**

Utilizarea acidului artofosferic și a sărurilor acestuia a fost orientată (spre sfârșitul secolului XX) spre obținerea sistemelor liante refractare și mai ales a biolianților (biocimenturilor dentare). Mai studiate au fost sistemele:  $\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Întărirea lianților fosfatici este datorată trecerii de la structurile inițiale ale

hidrofosfaților la structuri de policondensare care conduc la solidificarea sistemului.

*- Biocimentul calciofosfatic*

Biocimentul calciofosfatic se formează amestecând doi componenți fosfatici (unul cu caracter bazic și celălalt cu caracter acid) capabili să reacționeze între ei în prezența apei sau a unei soluții diluante de acid ortofosforic (C% ≈ 0,2%). Cei doi componenți folosiți sunt fosfatul tetracalcic  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$  și fosfatul acid de calciu dihidrat ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) sau anhidru, care în urma interacției, formează hidraxiapatită:



Hidroxiapatita formată, care determină procesul de întărire, este un produs alb practic insolubil la pH-ul fiziologic. Urmare a biocompatibilității în faza de întărire se folosește pentru realizarea de *implanturi dentare*.

*- Biocimentul zinco-fosfatic*

Acest *biociment dentar* se obține dintr-o pulbere solidă pe bază de oxid de zinc (obținută prin arderea până la vitrifiere la circa 1300°C a unui amestec de  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgCO}_3$  și cantități mici de cuarț și  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) și o soluție de acid ortofosforic parțial neutralizat. În procesul de întărire se formează ortosilicat de Zn, aluminat de Zn ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ) și ortosilicat de Mg care înglobează soluții solide MgO-ZnO.

*- Biocimentul magneziano-fosfatic*

Obținerea acestui ciment dentar (de dată mai recentă) are la bază amestecul într-o soluție de acid ortofosforic parțial neutralizat (cu  $\rho \approx 1,75 \text{ g/cm}^3$ ) cu 14-24%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 8-15%  $\text{ZnO}$  și restul un amestec pulverulent de oxizi rezultat prin măcinarea fină a masei obținute prin calcinarea la 1200-1400°C, timp de 4-5 ore a unui amestec de MgO (85-90%),  $\text{ZnO}$  (5-14%) și restul  $\text{SiO}_2$ .

## PIGMENTI ANORGANICI

*Pigmenții* sunt substanțe (amorganice și într-un număr limitat și organice) cu grad mare de finețe a particulelor (albe, negre sau colorate insolubile (spre deosebire de coloranți) în lianți, apă sau alți solvenți, care prin dispersie într-un sistem liant-solvent (adecvat) formează sistemul pigment-liant-solvent numit uzual *vopsea*.

Folosirea pigmentilor în vopsele au scopuri decorative, de protejare a suprafețelor cât și scopuri speciale.

Un pigment nu poate face obiectul tuturor utilizărilor și de aceea și diversitatea mare de pigmenți existenți, cu tonalități cromatice apropiate, din care în funcție de scop se alege pigmentul cel mai potrivit.

Din punct de vedere al provenienței și compoziției, pigmenții anorganici se clasifică în: pământuri colorate, materiale de umplură și pigmenți sintetici.

### 7.1. PĂMÂNTURI COLORATE

În această grupă de pigmenți intră materialele naturale provenite din zăcăminte și roci.

Pigmenții obținuți din argilă colorată poartă denumirea de *ocruri*. Din punct de vedere chimic acești pigmenți conțin în argila respectivă un procent mai mare sau mai mic de oxizi de fier, în funcție de care acestea au diferite tonalități cromatice și anume:

- *Ocrul galben* cu conținut 10-35%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- *Ocrul roșu (Roșu de Veneția)* cu conținut 9-12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , se obține prin calcinarea ocrului galben (până are loc deshidratarea oxidului feric)
- *Ocrul brun* (umbra) conține pe lângă oxidul de fier deshidratat și oxidul de mangan (10-20%)
- *oxidul negru de fier natural* conține 90-95%  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Un alt pigment natural separat din zăcămintă este așa numitul *pământ verde* care din punct de vedere chimic este un silicat de fier în amestec cu compuși ai magneziului și aluminiului.

Celebru deja „*albastru de Voroneț*” utilizat pentru fondul frescelor interioare și exterioare ale mănăstiri cu același nume a fost obținut din pulbere de *lazurit*:  $(\text{Na, Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4, \text{S}_2, \text{Cl}_2)_{1-2}$ .

### *Ultramarinul*

Ultramarinul, apreciat inițial ca piatră prețioasă a fost folosit după 1830 ca pigment de culoare verde ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_2\text{O}_{24}$ ) și pigment de culoare albastră ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$ ).

## 7.2. MATERIALE DE UMLUTURĂ

Aceste materiale de umplutură sunt solide de culoare albă până la cenușiu deschis, care sub formă de pulbere se amestecă cu pigmentul de bază pentru a mării masa acestuia și totodată pentru a îmbunătăți comportarea peliculei de vopsea.

În această categorie de materiale intră:

- *Barita*, deci sulfatul de bariu natural, cunoscută și sub denumirea de praf alb sau alb de barita

- *BaSO<sub>4</sub>*, obținut prin precipitare

- *Gipsul*, deci dihidratul sulfatului de calciu natural

- *Diatomitul* (80-90%  $\text{SiO}_2$ , 1-4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1-3  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 1-2%  $\text{CaO}$ ), obținut prin măcinarea fină a cochililor de diatomee.

- *Silicea precipitată* prin acțiunea acidului clorhidric asupra silicatului de sodiu, uscată la 300-350°C. Se folosește pentru a mării vâscozitatea vopselei

- *Talcul*,  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$  folosit în vederea măririi vâscozității

- *Azbestul* (50%  $\text{SiO}_2$ , 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 28%  $\text{MgO}$  și 13%  $\text{CaO}$ )

- *Ceruzitul* ( $\text{PbCO}_3$ ).

## 7.3. PIGMENȚI ANORGANICI SINTETICI

Necesitatea obținerii unei diversități mai mari de pigmenți și mai ales a obținerii unor pigmenți cu proprietăți superioare a condus treptat la dezvoltarea industriei de sinteză a acestora.

### 7.3.1. PIGMENȚI ALBI

#### *Albul de titan (TiO<sub>2</sub>)*

Acest pigment s-a impus ca cel mai bun pigment alb datorită gradului de alb și capacității de albire de circa zece ori mai mare ca a celorlalți pigmenți albi, puterii mari de colorare, compatibilității cu toți lianții, rezistenței la intemperii și nu în ultimul rând lipsei de toxicitate.

Se obține uzual din ilmenită (FeTiO<sub>3</sub>), perowskit (CaTiO<sub>3</sub>) și concentratele de rutil (TiO<sub>2</sub>) prin procedeul cu acid sulfuric și procedeul cu clor (Kroll).

Se folosește pentru obținerea vopselelor albe de calitate, pentru pudre și produse cosmetice, ca pigment al cauciucului medicinal etc.

#### *- Albul de zinc (ZnO)*

În absența impurităților tonalitatea cromatică este albă.

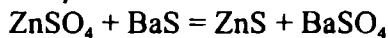
Obținerea albului de zinc este bazată în principal pe oxidarea vaporilor de zinc, într-un cuptor cu mufe, cu un curent de aer.

Avantajul albului de zinc față de albul de plumb este datorat toxicității foarte redus și stabilității cromatice față de hidrogenul sulfurat din atmosferă. Peliculele de alb de zinc au efect protector față de razele ultraviolete.

Se folosește în industria celulozei, a maselor plastice pentru pudre și produse cosmetice, chituri etc.

#### *- Litoponul (BaSO<sub>4</sub> · ZnS)*

Această denumire este dată tuturor pigmenților albi formați din amestecuri (în proporții variabile) de BaSO<sub>4</sub> și ZnS. Puterea de acoperire a acestui pigment este cu atât mai mare cu cât procentul de sulfură de zinc este mai mare. Pentru a se atenua sensibilitatea la lumină a acestui pigment, în procesul de obținere care are la bază reacția:

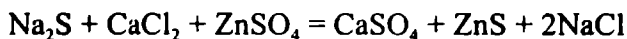


precipitarea se termină prin adăugarea unui exces de sulfură de bariu și adaosuri de săruri de Co. Precipitatul format se calcinează la circa 700°C. Masa calcinată se trece într-un reactor de „stingere” iar suspensia formată este supusă filtrării, măcinării umede și apoi uscării și din nou măcinării.

Litoponul se folosește pentru vopsele aplicate colorant pentru cauciuc, mase plastice (linoleum), cimenturi, mozaicuri etc.

#### *- Sulfofonul (CaSO<sub>4</sub> · ZnS)*

Sulfofonul este un pigment cu proprietăți asemănătoare litoponului. Se folosește numai pentru aplicări interioare (CaSO<sub>4</sub> având o parțială solubilitate sub acțiunea umidității exterioare). Se obține în urma reacției:



- *Alb Krems* ( $\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$ ), sau *alb acoperitor*

Se folosește ca pigment alb pentru cerneala tipografică.

*Alb de barită* sau alb permanent ( $\text{BaSO}_4$ )

Este întrebuințat în pictură, în industria hârtiei și a cauciucului.

- *Alb de plumb* ( $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ )

Acest pigment, practic un carbonat bazic de plumb este toxic, dar foarte rezistent la umezeală și temperatură. Se folosește mai ales la vopsele aplicate la exterior.

### 7.3.2. PIGMENȚI COLORAȚI

#### a) PIGMENȚI PE BAZĂ DE CROMAȚI

Acest tip de pigment au în funcție de compoziție tonalități cromatice care variază de la galben la roșu.

- *Galben de bariu* ( $\text{BaCrO}_4$ )

Acest pigment se obține ușor dintr-o sare solubilă de bariu și cromat de sodiu sau potasiu.

- *Galben de crom*

Sub denumirea de galben de crom se descriu pigmenții care se prezintă ca un amestec izomorf de cromat de plumb cu diferite cantități de sulfat de plumb. În funcție de raportul în cei doi componenți se obțin tonalități cromatice diferite și anume:

*galben de crom* (lămâie) pentru o compoziție  $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$

*galben de crom* („mijlociu”) pentru o compoziție  $5\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$

*galben de crom* („închis”) pentru o compoziție  $10\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$

Acești pigmenți au stabilitate mai redusă. În timp, sub acțiunea luminii capătă tente verzui (urmare a reducerii cromatului la  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) sau negre (datorită hidrogenului sulfurat din atmosferă).

- *Roșu de molibden*

Acest pigment este un amestec izomorf de sulfat de plumb, cromat de plumb și molibdat de plumb. În funcție de raportul dintre  $\text{PbCrO}_4$  :  $\text{PbMoO}_4$  :  $\text{PbSO}_4$  cât și de condițiile în care a avut loc coprecipitarea acestui amestec se obțin nuanțe de la galben la roșu.

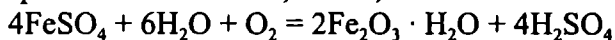
Se obține prin tratarea unei sări solubile a plumbului (în general azotatul de plumb) cu un amestec de cromat, molibdat și sulfat al unui metal alcalin.

## b) PIGMENȚI PE BAZĂ DE OXIZI DE FIER ȘI SULFURĂ DE CADMIU

### - *Oxidul galben de fier*

Acest pigment, din punct de vedere chimic, este monohidratul cristalin al oxidului de fier (III).

Se obține prin oxidarea umedă, cu aer, a sulfatului de fier (II):



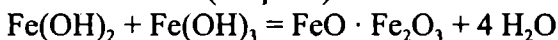
### - *Oxidul roșu de fier*

Acest pigment, din punct de vedere chimic, este oxid de fier (III) anhidru. Se obține prin descompunerea termică (la circa 700°C) a sulfatului de fier (III) sau prin încălzirea oxidului galben de fier până la deshidratarea oxidului feric. În funcție de dimensiunea particulelor culoarea variază de la roșu portocaliu la violet.

### - *Oxidul negru de fier*

Din punct de vedere chimic este un oxid feroferic ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  respectiv  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Are o culoare neagră-albăstruie.

Se obține prin calcinarea amestecului de hidroxizi ai fierului în cele două stări de oxidare (+2 și +3)



### - *galben și roșu de cadmiu (CdS)*

Acest pigment, pe bază de CdS are în funcție de dimensiunile particulelor tonalitatea cromatică galbenă sau roșie. Este un pigment cu putere mare de acoperire rezistent la temperatură. Se folosește mai ales în pictură.

## c) PIGMENT CU COMPOZIȚII DIFERITE (ALBĂSTRU, VIOLEȚI ȘI VERZI)

### - *Albastru de Cobalt ( $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )*

Acest pigment din punct de vedere chimic este un oxid mixt din clasa spinelilor, obținut din oxid de cobalt și oxid de aluminiu.

S-au obținut și spineli de Co și Sn ( $2 \text{CaO} \cdot \text{SnO}_2$ ) de culoare azurie și de Co și Ti ( $2 \text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ ) de culoare verde.

### - *Albastru de Molibden ( $\text{MoO}_2 \cdot n \text{MoO}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ )*

Pigment ce se prezintă în stare coloidală (mărima particulelor de circa 100 Å) ce se obține reducerea electrochimică sau chimică (cu  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  sau hidrazină) a soluțiilor de acid molibdenic.

### - *Albastru de wolfram*

Acest pigment, care are o compoziție asemănătoare cu cea a albastrului de molibden, se obține prin reducerea  $\text{WO}_3$  sau a acidului wolframic cu  $\text{SnCl}_2$ .



- *Albastru Milori* sau *albastru de Berlin* ( $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ )

Albastru Milori este un pigment cu mare putere de colorare. Se folosește pentru vopsele și pentru cerneluri tipografice.

Prin amestecarea sa cu galben de crom se obțin pigmenți verzi.

### 7.3.3. PIGMENȚI SPECIALI

#### a) *Pigmenți anticorrosivi*

Acești pigmenți au rol de protecție al suprafețelor metalice prin ermetizarea suprafețelor acestora, deci închiderea porilor (cum este cazul miniului,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ;  $2 \text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ) sau prin formarea de complecși aderenți la suprafața metalică cu rol inhibitor pentru coroziune (cum sunt de exemplu fosfații, care introduși într-o serie de grunduri produc fosfatarea suprafețelor metalice.

În ultima perioadă sau impus, cu rol anticorrosiv și molibdați și polimolibdați de Zn, Ca și Sr.

#### b) *Pigmenți antivegetativi*

Acești pigmenți pe bază de Cu sau mercur, sunt otrăvitori pentru vegetația marină și împiedică depunerea acestora pe partea metalică a vaselor. Cel mai uzual pigment folosit este format dintr-un amestec omogen de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu și talc.

#### c) *Pigmenți metalici*

Acești pigmenți cunoscuți și sub denumirea improprie de bronzuri sunt de fapt niște coloizi de dispersie a particulelor foarte mici de aluminiu, cupru sau aliaje ale acestora într-un liant.

Cele mai importante sunt bronzurile de tip leafing sortiment în care pigmentul plutind la suprafața liantului formează la uscare o oglindă metalică.

#### d) *Pigmenți fluorescenți*

În cadrul acestor pigmenți, care au proprietatea de a emite lumina absorbită total sau parțial (fenomen care încetează după ce iluminarea suprafeței este întreruptă) un rol important îl au ZnS și amestecul ZnS-CaS.

#### e) *Pigmenți termoluminescenți*

Acest tip de pigmenți (ZnS, ZnS-ZnSe activați cu Pb sau  $\text{CaF}_2$ -LiF activați cu Mn) devin luminescenți sub acțiunea temperaturii.

#### f) *Pigmenți termocromici*

O serie de pigmenți ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , CuI,  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , ferocianura de cupru etc.) își schimbă culoarea în funcție de temperatură (fenomen de termocromism).

### g) *Pigmenți mixti*

Acești pigmenți sunt amestecuri de substanțe organice și minerale, ca de exemplu lacurile, care sunt coloranți organici fixați pe un oxid.

## 7.4. PRINCIPALELE CARACTERISTICI FIZICO-CHIMICE ALE PIGMENȚILOR

### 7.4.1. CULOAREA

Pigmenții se deosebesc între ei, în primul rând prin culoarea sau tonalitatea lor cromatică, care reprezintă corespondentul psihosenzorial al măsurii energiei radiației ce produce senzația vizuală.

Culorile se împart în două grupe mari: neutre (alb, gri și negru) și cromatice corespunzătoare unei radiații cu lungimea de undă cuprinsă între 380 și 760 nm care dau senzație cromatică de violet, albastru, verde, galben etc.).

Suprafața albă este cea suprafață care reflectă lumina fără alterare, iar suprafața neagră aceea care absoarbe lumina. Suprafețele gri reflectă mai mult sau mai puțin lumina, în mod uniform de-a lungul întregului spectru vizibil. Când procesul de reflexie a luminii nu este uniform de-a lungul întregului spectru vizibil și o parte a undelor de lumină sunt absorbite de suprafața iluminată se reflectă numai radiațiile rămase al căror efect psihosenzorial reprezintă culoarea suprafeței.

Apariția culorii la anumite substanțe are loc deci în urma absorbției de către acestea a anumitor cuante de energie (cu valori de circa 35-70 kcal/mol) corespunzătoare radiațiilor din regiunea vizibilă (cu lungimi de undă cuprinse între 400 și 800 nm) a spectrului electromagnetic.

Absorbția acestor cuante de energie este un fenomen cuantic ce are la bază excitarea (și deci tranziția) electronilor de valență din orbitali stabili de legătură în orbitali de antilegătură. În acest domeniu spectral sunt intrate tranziții din orbitalii  $\pi$  de legătură în orbitalii  $\pi^*$  de antilegătură și în unele cazuri chiar și tranzițiile din orbitalii de nelegătură în orbitalii  $\pi^*$  de antilegătură.

În cazul particular al combinațiilor complexe absorbțiile din domeniul vizibil s-au atribuit în principal tranzițiilor d-d.

Pe lângă tonalitate, culoarea pigmentului este caracterizat și prin saturație (atribut al senzației vizuale de a estima proporția senzației cromatice pure în senzația vizuală totală) și luminozitate (corespondentul psihosenzorial al intensității luminii reflectate de suprafață).

Aprecierea culorilor s-a efectuat timp îndelungat cu ajutorul etaloanelor de culori (eșantioane colorate pregătite special pentru a servi ca martori) cu care se compară culoarea verificată. Această tehnică lasă loc erorilor datorate diferențelor subiective la aprecierea culorilor, în funcție de vederea și experiența dobândită în compararea culorilor și nu în ultimul rând datorită deteriorării etaloanelor în timp.

Pentru înlăturarea acestor inconveniente, pentru determinări riguroase s-a trecut la folosirea unor tehnici experimentale adecvate.

Astfel, *gradul de alb* (care reprezintă procentul de lumină reflectată de o suprafață din întreaga cantitate căzută pe aceasta) se determină uzual cu leucometrele (care măsoară curentul fotoelectric).

*Gradul de negru* (care reprezintă procentul de lumină nereflectată din întreaga cantitate căzută pe o suprafață) se determină tot pe același principiu al măsurării curenților fotoelectrici.

Suma gradului de alb și a celui de negru în cazul culorilor neutre este de 100.

Aprecierea culorilor se realizează riguros cu ajutorul fotocolorimetrelor prin măsurarea intensității luminoase în cele trei domenii roșu (700 nm), verde (546 nm) și albastru (435,8 nm) (deci la lungimi de undă bine determinate) și în domenii rezultate prin combinarea celor trei culori de bază (de unde și denumirea de metode tricromatice).

Practic în această metodă orice culoare poate fi obținută prin combinarea potrivită a celor trei culori de bază și analizată comparativ cu culoarea examinată. Astfel culoarea examinată apare pe o jumătate a câmpului fotometrului iar pe cealaltă jumătate apare culoarea deținută prin combinarea celor trei culori de oază dozate în așa fel ca tonalitatea acesteia să fie identică cu a culorii examinate. Proporția celor trei culori de bază, care conduce la combinare la o culoare identică cu cea examinată, reprezintă coordonatele tricromatice ale culorii.

Într-o variantă mai simplă acest principiu al combinării celor trei culori de bază se realizează folosind un disc cu mișcare de rotație rapidă pe care se așează cele trei culori de bază a căror suprafețe pot fi variate.

Prin rotirea discului cu cele trei culori, se formează senzația unei culori omogene. Suprafețele ocupate de culori se modifică până la obținerea culorii probei examinate plasate pe un disc fix în fața discului în mișcare. Suprafețele culorilor de bază indică coordonatele tricromatice ale culorii respective.

Cu ajutorul coordonatelor tricromatice fiecare culoare se reprezintă în triunghiul de culori printr-un punct. Triunghiul de culori este un

triunghi echilateral ce are în vârfuri cele trei culori de bază al cărui procent descrește de la 100 la 0 pe măsură ce ne îndepărtăm de vârful respectiv al triunghiului. Punctul din mijlocul triunghiului unde cele trei componente de bază au intensitatea identică, corespunde culorii alb.

### **7.4.2. PUTEREA DE COLORARE**

Puterea de colorare a unui pigment indică capacitatea de combinare a culorii unui pigment, cu cea a unui pigment alb, efectuată în condiții standard. În cazul pigmentilor albi această capacitate, numită capacitate de albire se determină față de negru de fum (deci pe un amestec intim a pigmentilor albi cu negru de fum).

Capacitatea de colorare crește cu gradul de dispersie al pigmentilor, fiind influențată direct și de natura pigmentului și forma particulelor.

### **7.4.3. PUTEREA DE ACOPERIRE**

Puterea de acoperire a pigmentilor ne indică cantitatea de pigment în grame necesară acoperirii complete a culorii unui suport (în condiții standard) cu o suprafață de 1 m<sup>2</sup>.

Puterea de acoperire a peliculei de vopsea este cu atât mai mare cu cât diferența dintre indicii de refracție al pigmentului și cel al liantului este mai mare. Când diferențele sunt nesemnificative sau egale pigmentul devine transparent.

Cu cât diametrul particulelor dispersate scade se mărește puterea de acoperire. La atingerea unor diametre apropiate de lungimea de undă a luminii reflectate, scade brusc puterea de acoperire, ca la valori egale cu jumătate din lungimea de undă a luminii reflectate pigmentul să devină transparent.

Puterea de acoperire depinde evident și de grosimea stratului de vopsea aplicată.

### **7.4.4. GREUTATEA SPECIFICĂ**

Greutatea specifică, în stare netasată a pigmentului, reprezintă greutatea materialului cuprinsă în unitatea de volum. Acest parametru care variază de la 2 la 10 g/litru influențează în mare măsură tendința de sedimentare, indicii de absorbție de ulei și puterea de acoperire.

### **7.4.5. INDICELE DE ABSORBȚIE DE ULEI**

Indicele de absorbție de ulei, reprezintă cantitatea minimă de ulei (în grame) necesară pentru amestecarea a 100 g de pigment (în condiții standard).

Indicele de absorbție de ulei este dependent de suprafața specifică a pigmentilor, de forma cristalină și de repartitia granulometrică a particulelor acestora.

Acest parametru permite aprecierea cantității optime de liant necesar pentru obținerea vopselelor.

### **7.4.6. CONCENTRAȚIA VOLUMETRICĂ A PIGMENTULUI (CVP)**

Acest parametru (CVP) reprezintă raportul (procentual) dintre volumul materialelor pulverulente (pigment + material de umplutură) și volumul materialului uscat al vopselei (după evaporarea materialelor volatile).

Fiecărui pigment îi corespunde o concentrație critică volumetrică (CCVP), care reprezintă valoarea concentrației volumetrice a unui pigment la care variația proprietăților acesteia prezintă modificări esențiale. Concentrația critică volumetrică a unui pigment este dependentă de tipul liantului și relația reciprocă liant-pigment. Astfel de exemplu sub această valoare pelicula este lucioasă cu rezistența mărită la permeabilitatea apei iar peste această valoare pelicula devine mată prezentând o permeabilitate scăzută la apă.

### **7.4.7. PROCESE CE APAR ÎN SISTEMUL PIGMENT-LIANT-SOLVENT**

Dispersia pigmentilor este condiționată de umectarea acestora de către liantul respectiv de caracterul lor hidrofil sau oleofil, de granulația lor (care trebuie să fie cuprinsă 5 și 70  $\mu\text{m}$ ), de duritatea particulelor de pigmenti de starea lor de aglomerare, de natura liantului și nu în ultimul rând de procesul de liofilizare. Pentru favorizarea dispersiei pigmentilor în lianți se utilizează o serie de agenți de dispersare.

Un factor important în stabilitatea vopselelor îl reprezintă sarcina electrică a pigmentului. Încărcarea și descărcarea lor în cursul frecării la dispersie în lianți poate fi urmată de procese de coagulare, respectiv peptizare în cursul depozitării vopselelor. Sarcina electrică a particulelor

este dependentă de compoziția chimică a pigmentului, liantului și solventului.

De altfel în funcție de natura chimică a pigmentului și liantului în acest sistem pot apărea și interacții chimice. Astfel pigmentii cu caracter bazic pot interacționa cu grupările acide ale lianților. Pigmenții cu caracter puternic acid pot cauza coagularea unor lianți formați din rășini sintetice.

Toate aceste procese descrise, evidențiază prin diversitatea lor, că la obținerea unei vopsele o importanță deosebită o are verificarea riguroasă a compatibilității dintre pigment și liant pentru obținerea unui sistem cu proprietăți superioare.

#### 7.4.8. FORMAREA PELICULELOR DE VOPSEA

Acoperirea suprafețelor cu pelicule aderente de vopsea are la bază fenomenul de „uscare” a vopselelor pe suprafața respectivă.

Procesul are la bază o „uscare” fizică și o „uscare” chimică.

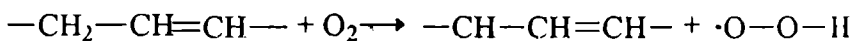
În procesul de „uscare” fizică are loc evaporarea componentilor volatili din vopsea. Terminarea procesului de evaporare are ca urmare, apropierea macromoleculilor liantului între care se formează legături intermoleculare, care determină formarea inițială a unui gel care înglobează pigmentul și care se transformă la final în filmul sau pelicula propriu-zisă de vopsea.

În procesul de „uscare” chimică, formarea filmului are loc în urma unor reacții de polimerizare a macromoleculilor liantului, sub acțiunea oxigenului din aer.

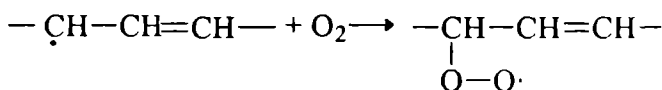
Aceste procese se produc asupra uleiurilor vegetale ca uleiul de in, cânepă, tung, de nucă de cocos cât și în cazul rășinilor alchidice folosite după anul 1935 ca lianți.

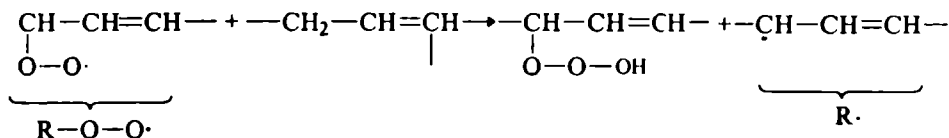
Acest proces are un mecanism radicalic care după Miller și Privett se desfășoară în următoarele trei etape:

a. inițiere



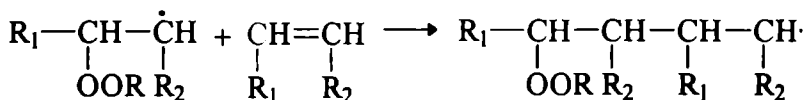
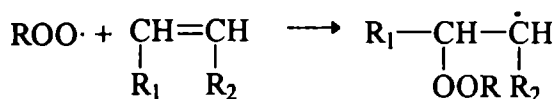
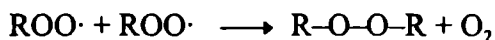
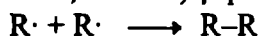
b. propagare





### c. finalizare.

Terminarea reacției are loc printr-o polimerizare radicalică sub acțiunea radicalilor (R-O-O·) și (R·) cu formare de dimeri (cu legături C-C, C-O, -O-O-) și polimeri, prin polimerizare vinilică



## 7.4.9. ANALIZA PELICULELOR DE VOPSEA ȘI PIGMENȚILOR

Această operație uzuală în sinteza oricărui compus chimic și deci și a pigmenților este de o mare importanță în restaurările operelor de artă.

În acest domeniu alături de analiza chimică și de raze X s-a impus în ultimul deceniu spectroscopia de absorbție în infraroșu (IR). Astfel dacă spectrele IR, devenite deja clasice, prezintă informații asupra lianților, spectrele Raman dau informații concludente asupra pigmenților, în prezent fiind cunoscute spectrele Raman ale tuturor pigmenților. O simplă comparare a acestora cu cele obținute pe probele prelevate poate deveni o informație riguroasă asupra naturii pigmentului sau pigmenților.

# Capitolul VIII

## MATERIALE EXTRADURE (SUPERABRAZIVE)

Denumirea de materiale extradure este asociată în general, diamantului și azoturii de bor cubice ( $BN_C$ ), datorită durității lor ridicate care depășește duritatea materialelor deja devenite convenționale (carbura de siliciu, carbura de wolfram, carbura de titan etc.).

Fără îndoială că diamantul, acest cristal natural cu duritatea cea mai mare, (nu poate fi sgâriat decât de un alt diamant - tehnica amprentei pentru măsurarea durității) care a exercitat o fascinație de necrezut ca piatră prețioasă (diamante celebre pentru frumusețea și greutatea lor: Excelsior - 971 carate, Marele Mogul - 250 arate, Orlov - 195 carate, Victoria - 188 carate, Regentul expus la Luvru - 136 carate, Tiffany - 125 carate, Muntele de lumină aparținând coroanei Britanice - 103 carate; cel mai mare diamant găsit, dar ulterior prelucrat este numit Cullinan - 3025 carate; un carat are o valoare de circa 0,2 g) a fost primul material extradus folosit (evident ca sortiment impur fără valoare de piatră prețioasă).

Folosirea ca material extradus a diamantului natural impur (de origine magmatică) a fost preluată și de diamantul artificial obținut din grafit, la temperaturi și presiuni ridicate, și nu în ultimul rând și de azotura de bor cubică ( $BN_C$ ). Deși azotura de bor-cubică - din punct de vedere al durității este într-o anumită măsură inferioară diamantului, datorită stabilității termice ridicate și a inerției chimice este utilizată în prelucrarea oțelurilor aliate, oțelurilor înalt aliate și a superaliajelor pe bază de Ni și Co, prelucrare în care diamantul este incompatibil (interacționând cu metalele respective în procesul de prelucrare).

Aceste materiale extradure sunt utilizate în tehnică cu denumirile lor codificate și anume:

- PCD (Polycrystalline Diamond)
- PCVD (Chemical Vapour deposited Polycrystalline Diamond)
- CVD (Chemical Vapour deposited)
- BN<sub>c</sub> (Cubic Boron Nitride)
- PBN<sub>c</sub> (Polycrystalline Cubic Boron Nitride)



- CVDBNc (Chemical Vapour deposited Cubic Boron Nitride)

Substratul pentru materialele CVD și CVDBNc, datorită aderenței satisfăcătoare, este un alt material de mare duritate; carbura de wolfram WC.

## 8.1. OBȚINEREA DIAMANTELOR ARTIFICIALE

În prezent se cunosc trei procedee de bază pentru obținerea diamantului și anume:

- procedeul direct
- procedeul indirect (catalitic)
- procedeul de creștere epitaxială

### a) *Procedeul direct*

Acest procedeu are la bază transformarea directă a grafitului în diamant.

Pentru transformarea directă grafit-diamant sunt necesare temperaturi mai mari de 3000°K și presiuni mai mari de 100.000 atm. Datele experimentale au arătat că această transformare este spontană, dacă se depășește presiunea prag de 100.000 atmosfere, iar grafitul este încălzit rapid de un șoc de curent electric de mare intensitate cu durată de câteva zecimi de milisecunde.

Datorită faptului că transformarea directă grafit-diamant are loc la temperaturi mai mici cu 400-500°K decât temperatura de topire a grafitului se consideră ca modificarea structurii cristaline se produce în stare solidă.

Cristalele de diamant, obținute prin transformarea directă a grafitului, au dimensiuni foarte mici, sub 0,1 microni.

### b) *Procedeul indirect (catalitic)*

Procedeul indirect de obținere a diamantului presupune transformarea grafitului în diamant în prezența unui catalizator, la presiuni de circa 50.000 atmosfere și temperaturi mai mari 1500°K.

Pentru transformarea catalitică grafit-diamant metalele grupei VIII<sup>b</sup> (la care se mai adaugă și Mn, Cr, Ta) precum și aliajele acestora (ca de exemplu aliajul 77% Ni · 15% Cr · 6% Fe) s-au dovedit a fi catalizatori eficienți în condițiile unor presiuni și temperaturi din domeniul de stabilitate termodinamică a diamantului.

S-au făcut mai multe ipoteze cu privire la rolul metalului în această transformare.

### ***Ipoteza solventului***

Această ipoteză consideră că metalul are doar rol de solvent al carbonului. Carbonul cu structură grafitică este dizolvat în metalul topit, până la nivelul de saturație în raport cu grafitul care termodinamic instabil se va descompune și carbonul liber precipitat va cristaliza fie în diamant fie în grafit în funcție de condițiile de temperatură și presiune. Deci, dacă aceste condiții de presiune și temperatură se vor plasa în domeniul de stabilitate termodinamică a diamantului soluția va deveni suprasaturată în raport cu diamantul și acesta va precipita.

### ***Ipoteza solventului catalizator***

Această ipoteză consideră că metalul nu se comportă numai ca solvent pur ci că are și un efect catalitic asupra transformării grafitului în diamant, efect ce a fost interpretat în diferite moduri.

Astfel se consideră că la dizolvarea grafitului în metalul topit, alături de atomii de carbon individuali pot să apară clusteri de dimensiuni coloidale cu structură grafitică. Metalul acționând în sensul reducerii energiei superficiale catalizează procesul de recristalizare sub formă de clustere de diamant.

Nu se exclude nici posibilitatea formării unor compuși intermediari în soluția metal-carbon (carburi) care ulterior prin descompunere, în condițiile domeniului de stabilitate termodinamică a diamantului, (asigurate de presiunea și temperatura la care se desfășoară procesul) să dea naștere la diamant ca unul din produși ai descompunerii.

În sfârșit se consideră că procesul de transformare al structurii grafitului în cea a diamantului se realizează și fără dizolvarea prealabilă a carbonului în topitură. Se admite că la presiuni și temperaturi reclamate de sinteza diamantelor straturile de grafit sunt comprimate și deplasate unele față de altele iar atomii de metal difuzează în volumul de grafit. Aici în interacție cu atomii de carbon produc deformarea rețelei grafitului în straturi specifice rețelei diamantului.

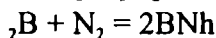
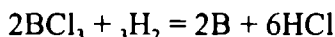
### ***c) Procedeu de creștere epitaxială***

Acest procedeu are la bază descompunerea metanului, sau a oxidului de carbon la circa  $1000^{\circ}\text{K}$  și presiuni mici de  $10^{-3}$  atm. pe un substrat de diamant pe care se dezvoltă noi structuri ale acestuia. Aceste depuneri sunt limitate de acumulările de grafit. Prin repetarea operației și curățirea substratului se ajunge la creșterea mărimii cristalelor de diamant depuse. Randamentul procesului este însă redus.

## 8.2. OBȚINEREA AZOTURII DE BOR

Obținerea azoturii de bor comportă două faze și anume: obținerea azoturii de bor hexagonale (BNh) și apoi transformarea acestuia în azotură de bor cubică (BNc).

Astfel, la trecerea printr-un arc electric produs între 2 electrozi de W (temperatura atinsă fiind de 1200-1400°) se obține Borul care prin interacții cu azotul trece în BNh.



Transformarea BNh (compus care cristalizează în rețeaua grafitului) în BNc se face prin procedeul direct sau prin procedeul indirect.

În transformarea directă transformarea BNh în BNc se realizează la presiuni mai mari de 100.000 atm. și temperatură.

În procedeul indirect transformarea BNh în BNc are loc în prezența catalizatorilor la temperaturi și presiuni similare celor de la transformarea catalitică grafit-diamant. În acest caz se folosește o gamă largă de catalizatori (spre deosebire de transformarea grafit-diamant la care se foloseau metale tranziționale) și anume: metale alcaline și alcalino-pământoase și azoturi ale acestora, boruri ( $\text{CrB}$ ,  $\text{FeB}$ ,  $\text{NiB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ), aliaje ( $\text{FeAl}$ ,  $\text{FeSi}$ ,  $\text{AgCd}$ ,  $\text{CuSn}$ ,  $\text{MgSn}$ ,  $\text{AlCo}$ ,  $\text{AlNi}$ ,  $\text{AlSi}$ ), compuși termari ( $\text{Li}_3\text{BN}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{B}_2\text{N}_4$ ) etc.

## 8.3. ÎNTREBUNȚĂRI

Granulele de diamant artificial și cele de BNc se folosesc cu precădere pentru obținerea materialelor abrazive, necesare prelucrării metalelor, ceramicii de mare duritate, sticlei, la placarea sapeilor de foraj etc. În acest sens diamantul și BNc se înglobează în mase ceramice sau lianți întăritori adecvați.

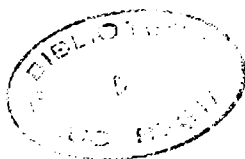
Pentru a asigura transferul termic, datorită creșterii temperaturii în timpul procesului de abraziune, înglobarea lor în mase întăritoare se face după o prealabilă metalizare a suprafețelor acestora. Acest proces se realizează printr-o depunere chimică, în special de cupru sau nichel, urmată de o consolidare electrochimică.



## BIBLIOGRAFIE

1. ANSELM, A.I., *Introduction to Semiconductor Theory*, Mc.Publishers, Moscow, 1971.
2. BECHERESCU, O. CRISTEA, V. *Chimia stării solide*. Edit. Științifică și Enciclopedică, 1987.
3. CHRISTIAN, J. M. *The Theory of Transformation in Metals and Alloys*. Part I. Pergamon. Press. Oxford, 1974.
4. DAVÎDOV, AS. *Teoria corpului solid*. Ed. Științifică și Enciclopedică, 1983.
5. DONOVAN, B. *Elementary Theory of Metals*, Pergamon Press. Oxford, 1967.
6. GERU, N. *Teoria structurală a proprietăților metalelor*, Ed. Didactică și Pedagogică, 1980.
7. GERU, N. *Materiale metalice*, Ed. Tehnică.
8. GÂNDEA, S. PETRESCU, M. *Metalurgia fizică și studiul metalelor*, E.D.P., 1981.
9. HUME-ROTHERY, W. RAYNON, G. V. *The Strucche of Metals and Alloys*, London, 1964.
10. JACHIINSKI, W. *Amorphe Metalle-Techn. Mitt. Krupp-Forsch-Ber.* vol. 39, 1981.
11. JONES, M. *The Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals*-North-Holland Publishing. Comp. Amsterdam.
12. KUPER, C. G. *Theory of Superconductivity Clarendon Press*, Oxford, 1969.
13. LICEA, I. *Fizica metalelor*. Ed. Științifică și Enciclopedică, 1986.
14. MADELCOR N, I. *Nonstoichiometric Compounds*, Acad. Press, New-York.
15. ORBAN, N. *Pigmenți anorganici*, Ed. Tehnică.
16. PANAIT, C.; MERCHEȘ, M., *Compuși Tehnici Anorganici*, Tipografia Universității București.

17. PROTOPOPESCU, M. *Teoria electronică a metalelor*, Ed. Academiei, 1973.
18. SOLACOLU, S. *Chimia fizică a silicaților*. Ed. Tehnică.
19. TEOREANU, I. NICOLESCU, CIOCEA N, MOLDOVAN, V. *Introducere în știința materialelor anorganice*, Ed. Tehnică.
20. TEOREANU I, CIOCEA N. *Tehnologia produselor ceramice și refractare*, Ed. Tehnică.
21. TOFT SORENSON *Nontoichiometric oxides*, Acad. Press, London New-York.
22. TRUȘCULESCU, M. ȘERBAN, V. și TRUȘCULESCU D. *Metale amorfe*, Ed. Tehnică.



52.800

ISBN 973-575-451-7

Lei 32800