3. CRISTALIZAREA METALELOR

3.1. Structura metalelor lichide

Caracteristicile starii lichide:

- prezinta o dispunere ordaonata, regulata a atomilor pe distante mici (simetrie la distanta mica sau ordonare apropiata), cu precadere in apropierea temperaturii de solidificare, in volume nu prea mari;
- este o stare condensata, atomii osciland in jurul pozitiilor lor medii de echilibru, dupa 2-3 oscilatii acestia trecand in pozitii noi. Cu alte cuvinte, ordinea locala la metalele lichide exista in spatiu, dar se modifica continuu in timp, conferind acestora proprietatea de a curge usor, respectiv de a suporta tensiuni de forfecare si la distante mici (fluiditate);
- trecerea din stare solida (**S**) in stare lichida (**L**) este insotita de disparitia proprietatilor mecanice, marcata de prezenta unei discontinuitati pe curba de variatie a volumului cu temperatuara (**Fig. 3.1**);
- topirea necesita furnizarea din exterior a unei anumite cantitati de energie termica, numita caldura latent de topire; in timpul topiri, datorita caldurii latente de topire, temperatutra ramane constanata (**Fig. 3.2**).

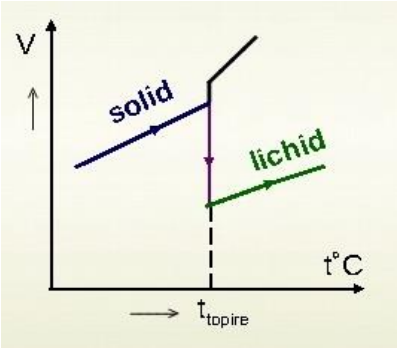


Fig. 3.1

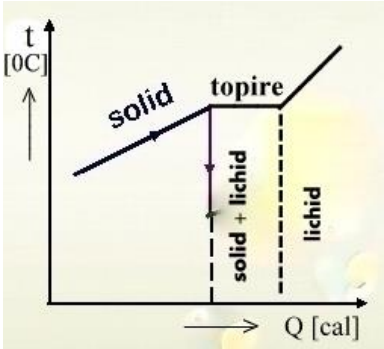
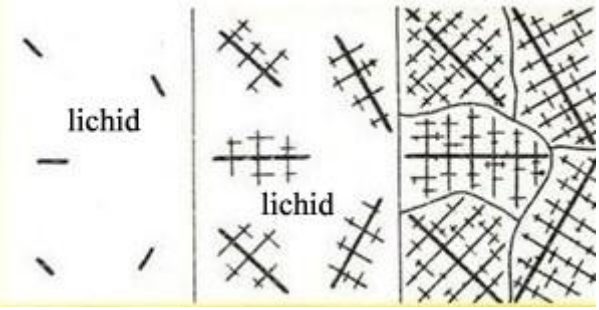


Fig. 3.2

3.2. Formarea microstructurii prin solidificare. Curbe de racire la metale

Succesiunea fazelor de formare a microstructurii metalelor prin cristalizare primara (racire continua) decurge in mai multe faze (**Fig. 3.3.a, b, c**):



a. **b.** **c./d.**

Fig. 3.3

a. formarea primelor celeule elementare prin aparitia primelor centre de cristalizare in jurul catorva atomi din topitura amorfa;

b. continuarea procesului de ordonare a atomilor dupa directiile initiale ale celulelor elementare, concretizata prin aparitia si formarea unei retele cristaline; fiecare conglomerat cristalin format va avea orientari spatiale diferite, concomitant cu aparitia de noi centre de cristalizare;

c. conglomeratele cristaline prin crestere se ating reciproc, stanjenindu-se in dezvoltare, marginile lor geometrice fragmentandu-se;

d. sfarsitul cristalizarii, cand conglomeratele cristaline capata conturi neregulate prin atingere, cu orientari diferite, definind ceea ce numim microstructura, adica graunti cristalini de marimi si orientari diferite, separati prin limete de garunti.

Tipuri de cristalizari:

a. cristalizare primara, corespunzand trecerii din stare lichida in stare solida (solidificare);

b. cristalizare secundara, ce are loc in stare solida; baza ei o constuie, cel mai adesea, modificarrile alotropice ale metalelor, de importanta majora pentru tratamentele termice (**TT**).

***Forta motrica a formarii strucrurilor cristaline prin solidificare*:** diferenta dintre energiile libere (**F**) ale fazei **L** si **S** ($\Delta F = F_l - F_s = Q_s/T_s \cdot \Delta T$), sistemul tinzand sa ocupe starea de energei cea mai mica, corespunzatoare starii **S** ($F_{faza\ solida} < F_{faza\ lichida}$), prin degajare de caldura latenata de solidificare (**Qs**) – **Fig. 3.4.**

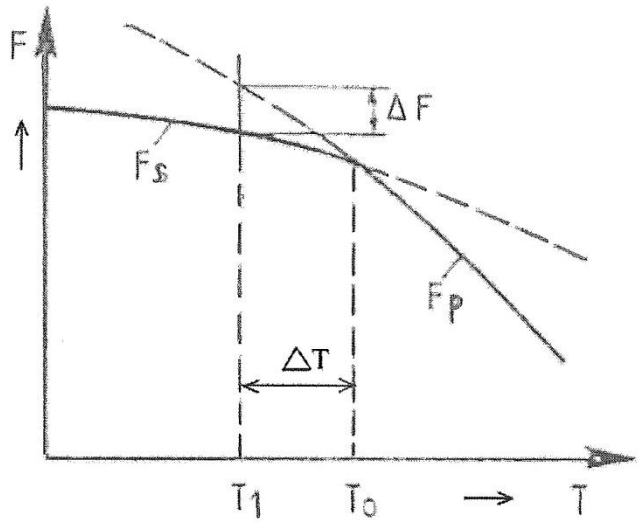
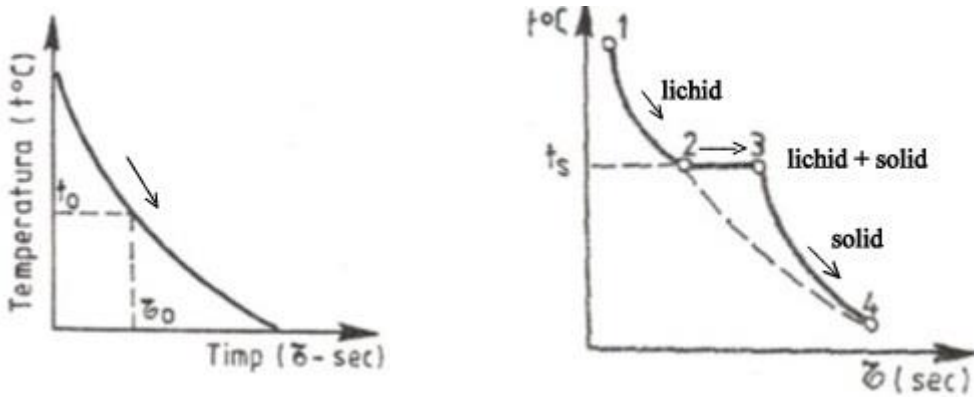


Fig. 3.4

Studiul procesului de cristalizare (solidificare): cu ajutorul analizei termice; metoda consta in ridicare curbelor temperatura-timp **(t-τ)** pentru un **S** care se raceste (curbe de racire) - **Fig. 3.5. a** si **b:**



a. **b.**

Fig. 3.5

a. pentru materialele care la racire nu sufera nici un fel de transformare (**Fig 3.5.a**), aspectul curbelor de racirte este exponential, in accord cu relatai:

$$t = t_o \cdot \exp(-k/c \cdot \tau)$$

unde: $\mathbf{t_o}$ – diferenta de temperatura initiala intre metal si mediu in grade Kelvin [^{0}C]; k – constanta lui Boltzmann; **c** – caldura specifica.

b. pentru materiale care prezinta transformari de faza la trecerea din faza **L** in faza **S** (**L→S**) si transformari alotopice in stare solida (metale); discontinuitatile marcheza prezenta transformarilorde faza - **Fig. 3.5.b**.

In cazul metelelor pure, trecerea de la starea licihida la cea solida se realizeaza in timp, dar la temperatura constanta (palier); pe curbele de racier acest lucru este pus in evidenta printr-un palier.

La incalzire, curbele **t - τ** vor avea un aspect simetric, logaritmic.

Paliere asemanatoare cu cele prezente pe curbele de solidificare ale metalelor se intalnesc si in cazul racirii acestora in stare solida, daca prezinta transformari alotropice, asa cum este si cazul fierului la racire si incalzire (**Fig. 3.6**).

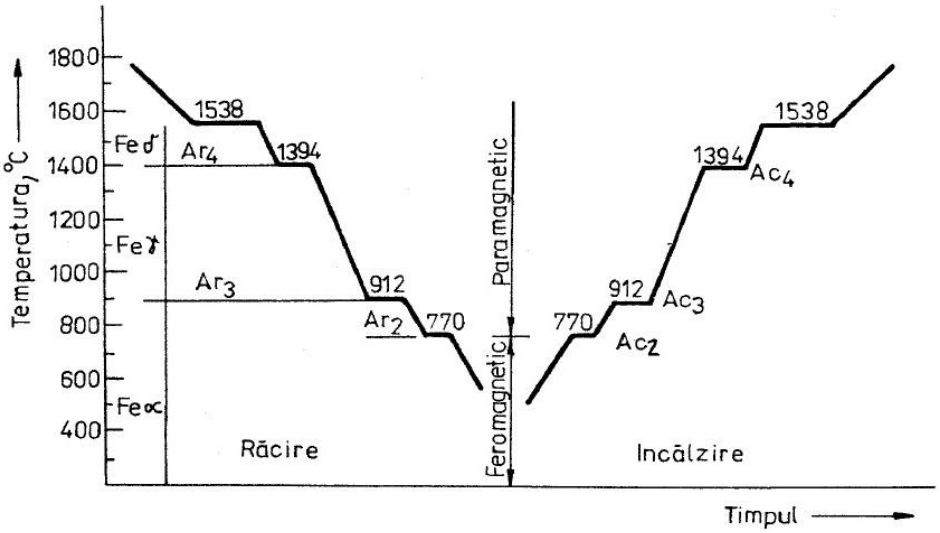


Fig. 3.6

Punctele de transformare corespunatoare acestei comportari a metalelor se numesc **puncte critice**, palierele fiind mai scurte decat cele corespunzatoare solidificarii.

3.3. Cinetica cristalizarii metalelor

Fundamentarea teoretica a cristalizari: bazata pe studiile lui **Tammann** (1910), care a redus multitudinea factorilor de influenta asupra procesului de cristalizare (temperatura de supraincalzire in stare topita, temperatura de turnare, impuritati, viteza de racire, caracteristici forme de turnare, felul turnarii, s.a.) la doi parametrii**:**

a. viteza de cristalizare ($\mathbf{V_{cr}}$) - cresterea liniara a cristalelor, pornind de la centrele de cristalizare dupa anumite directii; proportional, ea indica cantitaea de metal solidificat in unitatea de timp **[mm/s]**;

b. capacitatea de cristalizare ($\mathbf{Q_{cr}}$) - numarul centrelor de cristalizare ce se formeaza in unitatea de timp si volum [$\mathbf{N_c/s \cdot mm^3}$], si corespunde vitezei de formare a centrelor de cristalizare.

Acesti parametrii furnizeaza informatii privind felul structurii, marimea cristalitelor (structura fina sau grosolana), forma si disperse lor.

Cinetica cristalizarii metalelor poate fi urmarita cu ajutorul variatie celor doi parametrii, $\mathbf{V_{cr}}$ si $\mathbf{Q_{cr}}$ cu temperature, gradul de supraracire si viteza de racire; in functie de marimea vitezei de racire si a raportului in care se gasesc cei doi parametri mentionati mai sus, sunt prezente trei tipuri de structura sub aspectul marimii si formei garuntilor cristalini formati - **Fig. 3.7**:

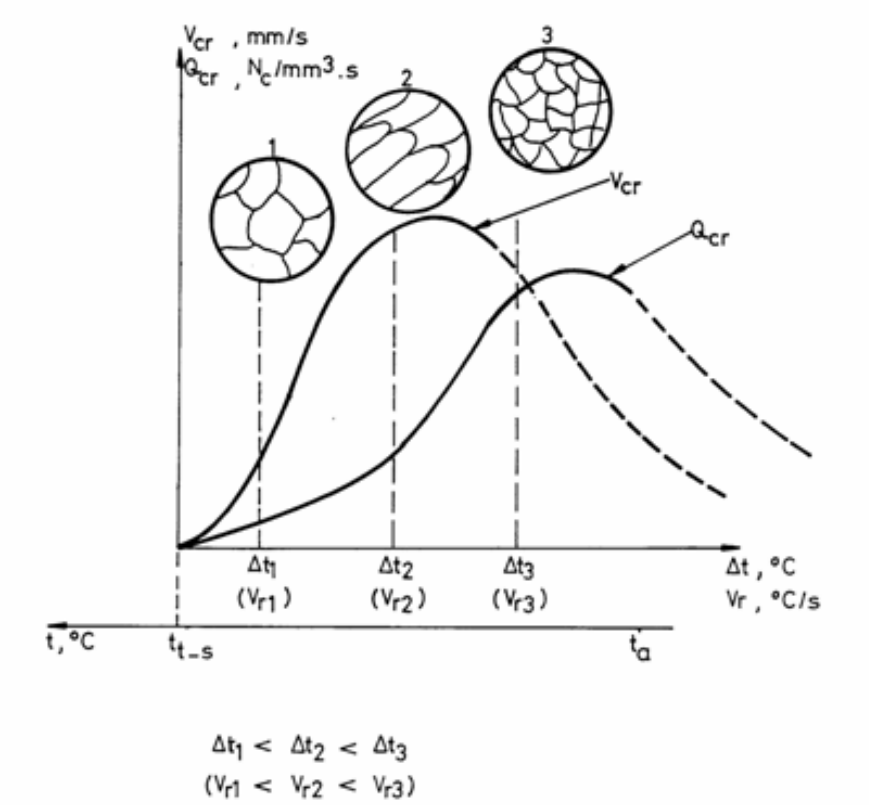


Fig. 3.7

a. microstructura (**1**) corespunde unei raciri lente, grauntii cristalini rezultati fiind destul de grosolani; atat $\mathbf{V_{cr}}$ cat si $\mathbf{Q_{cr}}$ sunt relativ mici, existand un numar redus de centre de cristalizare, a caror crestere se realizeaza cu viteza mica;

b. microstructura (**2**) coerspunde unei raciri mai rapide, structura rezultata fiind grosolana, cu graunti cristalini alungiti pe directia de cristalizare; $\mathbf{V_{cr}}$ este mare, in timp ce $\mathbf{Q_{cr}}$ ramane mica;

c. microstructura (**3**) corespunde unei spraraciri pronuntate, structura rezultata fiind fina; atat $\mathbf{V_{cr}}$ cat si $\mathbf{Q_{cr}}$ sunt mari, determinata fiind capacitaea de cristalizare **($\mathbf{Q_{cr}}$)**.

La baza studiului matematic al cineticii cristalizarii primare sta schema propusa de Tammann:

***Cantitatea de material cristalizat*: $\mathbf{F(Q_{cr} \cdot V_{cr}^3)}$**

Premize de plecare in analiza cineticii cristalizarii (**Tammann**):

- germenii de cristalizare de orice dimensiuni sunt capabili sa cresaca, $\mathbf{V_{cr}}$ **si** $\mathbf{Q_{cr}}$ ramanand constante pe tot parcursul prioadei de cristalizare a inregului volum de lichid;
- se admite preexistenta unui numar constant de centre de cristalizare, uniform repartizate in voluml lichidului, care conduc la formarea unor graunti de dimensiuni aproximativ egale. Forma ramificata a cristalitelor din microstructura rezultata in urma solidifcarii are aspectul de frunza de **feriga, conglomerate denumite dendrite** (**Fig. 3.3.b**).

Tipuri de germeni de cristalizare:

a. germeni proprii, identici cu baia metalica, reprezentand particele de metal ramase nedizolvate (topite);

b. germeni straini, alcatuiti din impuritai, oxizi, carburi, nitruri s.a., cu punct de fuziune (topire) ridicat, ramasi nedizolvati in baia metalica; de asemenea, germeni de cristalizare pot fi si anumite elementele de aliere.