

IOAN CARCEA

MATERIALE COMPOZITE

FENOMENE LA INTERFATA

**EDITURA POLITEHNIUM
2008**

CUPRINS

Prefață	7
Introducere	9
Cap. I Structura și proprietățile materialelor compozite	11
1.1. Structura și proprietățile materialelor compozite ranforsate cu particule	11
1.1.1. Materiale compozite cu particule mici	12
1.1.2. Materiale compozite cu particule mari	13
1.1.3. Proprietățile mecanice și tehnologice ale materialelor compozite ranforsate cu particule	14
1.1.4. Natura și proprietățile particulelor utilizate ca materiale de ranforsare	18
1.2. Structura și proprietățile materialelor compozite cu fibre	20
1.2.1. Proprietățile și clasificarea fibrelor	20
1.2.2. Fibre metalice	25
1.2.3. Fibre obținute "in situ"	26
1.2.4. Fibre de sticlă și cuarț	27
1.2.5. Fibre de ranforsare din alumină	28
1.2.6. Fibre de carbură de siliciu	30
1.2.7. Fibre de bor	31
1.2.8. Fibre de carbon	31
1.2.9. Fibre monocristaline	35
1.2.9.1. Caracterizarea fibrelor monocristaline	36
1.2.9.2. Tehnologii de obținere a fibrelor monocristaline	37
1.2.10. Proprietățile compozitelor ramforsate cu fibre	39
1.2.10.1. Mecanismul transferului de sarcină de la matrice la fibră	40
1.2.10.2. Lungimea critică și raportul de formă al fibrelor	41
1.2.10.3. Mecanismul durificării cu fibre	42
1.2.10.4. Propagarea fisurilor în compozitele durificate cu fibre	43
1.2.10.5. Proprietățile specifice ale compozitelor ranforsate cu fibre	46
1.3. Structura și proprietățile matricelor din materialele compozite	49
1.3.1. Matrice metalice	49
1.3.2. Matrice ceramice	51
1.3.3. Matrice carbonice	53
1.3.3.1. Obținerea și proprietățile matricelor pe bază de carbon	55
Cap. II Materiale compozite cu matrice metalică	57
2.1. Clasificare	58
2.2. Proprietăți ale materialelor compozite cu matrice metalică	60
2.2.1. Compozite cu matricea metalică ranforsată cu fibre	60
2.2.2. Compozite metalice cu particule	64
2.2.3. Estimarea proprietăților materialelor compozite	67

2.3. Domenii de utilizare	68
Cap. III Tehnici de realizare a materialelor compozite cu matrice metalică	71
3.1. Particularități tehnologice privind realizarea materialelor compozite cu matrice metalică	72
3.2. Fenomene superficiale la interfața metal-nemetal	74
3.3. Tehnici de realizare a materialelor compozite cu matrice metalică, turnate	76
3.3.1. Tehnici de preparare	76
3.3.1.1. Tehnici de preparare a amestecurilor omogene metal-ceramică	77
3.3.1.2. Tehnici de pregătire a preformelor ceramice	84
3.3.2. Tehnici de turnare	92
3.3.2.1. Turnarea suspensiilor de particule-aliaj de matrice	92
3.3.2.2. Turnarea aliajului lichid în vederea infiltrării în preforma de fibre sau în pachetul de particule	97
Cap. IV Termodinamica și cinetica proceselor de la interfața metal-component nemetalic	101
4.1. Procese fizico-chimice la suprafața de contact aliaj-component nemetalic	101
4.1.1. Procese fizico-chimice la interfața metal-oxid	103
4.1.2. Procese fizico-chimice la interfața metal-carbon sau metal-carburi	107
4.2. Fenomene de transfer de masă	111
4.2.1. Difuzia în regim staționar la interfața particulă ceramică-matrice metalică lichidă	111
4.2.1.1. Difuzia la interfață în cazul reacției heterogene rapide	111
4.2.1.2. Difuzia la interfață când reacția chimică heterogenă controlează viteza procesului	113
4.3. Fenomene de transfer a componentelor nemetalice în matricea metalică	115
4.3.1. Procese de transfer al particulelor de ranforsare de la gaz la lichid	116
4.3.1.1. Transferul gaz/lichid al particulelor ceramice insolubile	117
4.3.1.2. Transferul gaz/lichid al particulelor de ranforsare injectate	122
4.3.2. Procesele de transfer ale particulelor de ranforsare de la lichid la solid	124
4.3.2.1. Transferul lichid/solid prin interfețe planare	125
4.3.2.2. Transferul lichid/solid prin interfețe neplanare	136
4.4. Analiza modelelor de transfer lichid/solid a particulelor ceramice	138
Cap. V. Proprietăți de suprafață specifice materialelor compozite	143
5.1. Fenomene superficiale la suprafața metalelor și aliajelor topite	143
5.1.1. Tensiuni superficiale și interfaciale	144

5.1.2. Unghiul de contact dintre aliajul lichid și faza ceramică	154
5.2. Tehnica experimentală de determinare a proprietăților de suprafață	159
5.2.1. Metodica cercetării	159
5.2.2. Instalația experimentală și modul de lucru	163
5.2.2.1. Instalație verticală cu încălzire în câmp inductiv	164
5.2.2.2. Instalație orizontală încălzită cu rezistori	166
5.3. Materiale pentru experimentări și pregătirea lor	167
5.3.1. Materiale nemetalice și pregătirea lor	167
5.3.2. Metale și aliaje	168
5.4. Rezultatele determinărilor experimentale ale proprietăților de suprafață	169
5.4.1. Determinarea tensiunii superficiale	169
5.4.2. Determinarea unghiului de contact	184
5.4.3. Verificarea experimentală a rezultatelor prin metoda ridicării în capilare	188
5.5. Determinarea mărimii tensiunilor interfazice	190
Cap. VI Modelarea proceselor de transfer și stabilirea parametrilor încorporării	193
6.1. Contribuții la modelarea transferului de la gaz la lichid al particulelor ceramice	193
6.2. Contribuții la modelarea transferului de la lichid la solid al particulelor ceramice	197
6.2.1. Procese tranzitorii la interfață	198
6.2.2. Procese de echilibru la interfață	199
6.2.3. Procese tranzitorii departe de interfață	203
6.3. Rolul proprietăților intrinseci la determinarea sensului transferului	206
6.3.1. Influența denșității	206
6.3.2. Influența granulației particulelor	208
6.3.3. Influența vâscozității lichidului	208
6.3.4. Influența conductivității termice	209
6.4. Rolul forțelor date de energiile de suprafață	209
6.5. Rolul vitezelor critice în procesul de transfer	211
6.6. Stabilirea vitezelor critice la sistemele cercetate	212
6.6.1. Viteza critică la transferul gaz-lichid al particulelor ceramice	213
6.6.2. Viteza critică a frontului de solidificare la transferul lichid-solid al particulelor ceramice	215
6.7. Stabilirea valorii constantei de timp τ la sistemele cercetate	218
Bibliografie	219

PREFAȚĂ

Materialele compozite au apărut odată cu universul, au căpătat noi și tot mai performante valențe la apariția sistemelor vii și reprezintă încă un miracol și un deziderat pentru om. Deoarece între elementele constitutive ale universului, ale sistemului solar, ale pământului și ale oricărui volum material există interacțiuni, care modifică caracteristicile întregului, se poate spune că trăim într-o lume a materialelor compozite. Pământul este constituit din litosfera solidă care conține particule și compuși, din faza lichidă compusă din diverse entități fizice și atmosfera gazoasă în care sunt dispersate particule solide sau lichide. Toate acestea interacționează între ele conferind terei calitățile și deficiențele specifice planetei noastre.

În natura ce ne înconjoară vom găsi nenumărate exemple de materiale compozite cu structuri și proprietăți dintre cele mai diferite. Astfel, plantele sunt compozite ranforsate cu fibre celulozice care le dau rezistența mecanică specifică, iar animalele sunt compozite armate cu fibre de colagen, elastină și keratină. Rezistența și elasticitatea deosebită a bambusului se datorează alinierii fibrelor de celuloză și a ranforsării mai bune a acestora cu particule de silice. La animale, deci și la om, oasele se dezvoltă ca un material compozit, format în principal din fibre de colagen și cristale de hidroxiapatit, în funcție de solicitările din perioada de creștere. Fluxul sanguin este un compozit în care plasma joacă rolul de matrice, iar hematiile sunt elementele disperse care contribuie hotărâtor la definirea proprietăților sângelui.

Exemple de materiale compozite procesate de către om avem din cele mai vechi timpuri. Se consideră că primul material compozit a fost produs, în Egiptul antic de către robii evrei, din argilă amestecată cu paie de cereale, sub forma unor blocuri utilizate la construcția de adăposturi. Mai târziu romanii au amestecat tuful vulcanic cu var și nisip și au obținut un compozit asemănător betonului de astăzi. Demne de menționat sunt și corăbiile romane placate cu tablă de cupru, scuturile triburilor mongolice din piele armată

cu fibre din intestine de animale, palisadele de apărare din lemn, piatră și pământ etc.

În epoca modernă dintre primele utilizări pe scară largă menționăm folosirea betonului, a betonului armat și a betonului ranforsat cu whiskers, care au modificat radical tehnica construcțiilor. În secolul XX s-au dezvoltat domenii interesante de fabricție și utilizare a materialelor compozite de sinteză la care matricea este de natură organică, ceramică sau metalică și care fac obiectul acestei monografii.

S-a convenit ca material compozit să fie considerat orice material compus din doi sau mai mulți constituenți care interacționează între ei pentru a da naștere unui material complet nou, cu proprietăți diferite și în general, superioare oricăruia dintre aceștia. Materiale compozite de sinteză sunt realizate de către om printr-o intervenție decisivă în influențarea fenomenelor de la interfață. Dacă proprietățile volumice ale constituenților sunt importante, cele de la suprafața interfazică sunt decisive pentru existența compozitului și valorile proprietăților ce îl caracterizează. Așa se explică de ce unele materiale de aceeași natură pot forma un compozit, cum sunt compozitele carbon – carbon sau metal – metal, iar aliajele nu pot fi încadrate în această grupă decât dacă sunt supuse unor tratamente speciale de solidificare și cristalizare.

În viitor se estimează ca printr-o proiectare specifică a produselor și tehnologiilor să se obțină proprietățile anizotropice la valoarea și dispunerea spațială dorită pentru a avea cele mai înalte performanțe de fiabilitate și eficiență tehnico-economică.

Lucrarea se adresează cercetătorilor și specialiștilor din domeniul materialelor, profesorilor și studenților de la facultățile de Știința și Ingineria Materialelor, precum și tuturor celor care sunt interesați de progresele din știință și tehnică.

Autorul este profund recunoscător celor care în urma consultării lucrării vor binevoi să-i transmită sugestii și observații asupra nivelului de abordare și a calității materialului redactat, în vederea elaborării unei viitoare ediții.

Autorul

INTRODUCERE

Materialele compozite reprezintă cea mai avansată clasă de materiale inventate și produse de om în epoca modernă, precum și o provocare pentru viitor în domeniul performanței științifice și tehnologice. Ele sunt constituite din cel puțin două faze de natură diferită care sunt astfel combinate încât să formeze un material nou cu o combinație superioară de proprietăți. În general, sunt materiale cu performanțe neobișnuite în privința raportului dintre proprietăți și greutatea specifică.

Compozitele sunt materiale multifazice cu o interfață distinctă și bine definită între fazele constitutive care asigură însă un transfer de proprietăți ce poate să conducă la obținerea unui produs cu performanțe excepționale față de ale materialelor de pornire. Deoarece materialele omogene sunt greu de întâlnit în natură și sunt procesate cu dificultate de către om, s-a convenit că materiale compozite sintetice sunt numai acelea care se obțin printr-un efort special de influențare a fenomenelor de la interfață. Astfel, multe aliaje deși au în structură faze cu proprietăți foarte diferite, nu sunt materiale compozite, deoarece acestea apar la solidificare fără o intervenție specială din partea omului. Fontele și oțelurile, aliajele neferoase eutectice sau peritectice, indiferent de forma grafitului, a lamelor de cementită, a lamelor de soluții solide sau de compuși chimici, nu sunt incluse în categoria materialelor compozite.

În majoritatea cazurilor faza compozitului care se găsește într-o proporție mai mare și care servește ca mediu de legătură între elementele geometrice ale celorlalte faze, este denumită - **matrice**. Funcțiile de proprietățile impuse și posibilitățile tehnico-materiale existente se pot utiliza:

- matrice organice – rășini epoxidice, poliesteri alchidici, esteri vinilici etc.
- matrice ceramice - oxizi, carburi, nitruri etc.
- matrice carbonice – carbon, grafit;
- matrice metalice – metale și aliaje.

Faza dispersată înglobată în matricea metalică, reprezintă faza durificatoare și va fi denumită în continuare, faza de ranforsare (armare) sau - **ranfort**. Aceasta se poate prezenta sub formă de granule, whiskers, fibre scurte, fibre lungi sau structuri. Din punct de vedere geometric în afară de formă și mărime deosebit de importantă este distribuția și orientarea fibrelor și structurilor.

În capitolul I, referitor la structură și proprietăți sunt prezentate caracteristici ale materialelor compozite cu particule și fibre, proprietăți ale elementelor de ranforsare și ale matricelor, precum și elemente de mecanica ruperii compozitelor cu fibre.

În capitolul II sunt prezentate materialele compozite cu matrice metalică, cu unele exemplificări privind proprietăți și domenii de utilizare a acestora, iar în capitolul III sunt prezentate principalele tehnici de realizare a acestor materiale compozite.

În capitolul IV sunt tratate procesele fizico-chimice la interfața matrice-ranfort, fenomenele de transfer de masă, respectiv a ranfortului în matrice, precum și analiza modelelor matematice de transfer a elementelor de ranforsare în matricea metalică.

În capitolul V sunt analizate fenomenele superficiale la suprafața metalelor și aliajelor lichide, este prezentată tehnica de determinare a proprietăților de suprafață și rezultatele obținute la sistemele cercetate, precum și valorile tensiunilor interfazice calculate pe baza mărimilor stabilite experimental.

În capitolul VI este prezentat un nou model matematic privind transferul particulelor ceramice din faza gazoasă în metalul lichid și apoi în cel solid, precum și influența proprietăților intrinseci, a forțelor date de energiile de suprafață și a vitezelor critice asupra tranziției expulzat-încorporat.

O particularitate a acestei cărți este că oferă câteva exemple concrete de determinare a unor proprietăți de suprafață a aliajelor utilizate ca matrice și sunt calculate mărimile fizice care stabilesc transferul ranfortului din atmosferă în topitură și încorporarea acestuia de interfața solid-lichid în regim tranzitoriu sau la echilibru.

Capitolul I

STRUCTURA ȘI PROPRIETĂȚILE MATERIALELOR COMPOZITE

Structura și proprietățile materialelor compozite depind de natura materialelor care constituie matricea și de caracteristicile și geometria fazei disperse de ranforsare. De aceea se impune tratarea separată a problemelor referitoare la structura și proprietățile materialelor compozite ranforsate cu particule, a materialelor compozite ranforsate cu fibre, precum și a structurii și proprietăților particulelor, a fibrelor și a matricelor ce intră în componența materialului compozit.

1.1. Structura și proprietățile materialelor compozite ranforsate cu particule

Utilizarea materialelor de ranforsare disperse, sub formă de particule, a cunoscut o mare extindere deoarece prezintă anumite avantaje majore ca de exemplu:

- cost scăzut în comparație cu fibrele;
- tehnologii simple de înglobare și dispersare a particulelor în masa matricei;
- posibilitatea obținerii unor materiale izotrope în secțiunea compozitului.

Compozitele cu particule sunt considerate materiale izotrope, deoarece distribuția uniformă a particulelor în masa matricei asigură o omogenitate structurală și de proprietăți în secțiunea compozitului.

La compozitele cu particule, forfecarea matricei sub sarcină este împiedicată de particulele disperse; acestea din urmă nu sunt purtătoare de sarcină, dar influențează rezistența la deformare.

Compozitele cu particule se pot clasifica după mai multe criterii, care se referă la următoarele aspecte:

- matricea poate fi metalică, ceramică sau carbonică;
- particulele pot fi metalice, ceramice sau carbonice;
- dimensiunile particulelor variază în limite foarte largi, de la câțiva Å la mărimi de ordinul milimetrilor.

Dimensiunea particulelor devine un criteriu esențial în clasificarea compozitelor; particulele foarte mici - nanometrice - au o relație atomică cu matricea ca în cazul aliajele metalice, și în consecință proprietățile și structura compozitului depind de cantitatea și proprietățile particulelor, existând o aditivitate între matrice și particule.

Particulele formează faza dispersă dură și rigidă în structura compozitului. Ele împiedică deformarea matricei în vecinătatea fiecărei particule și astfel matricea transferă spre particule o bună parte din tensiunea la care este solicitat compozitul.

În cazul compozitelor cu particule mici, cuprinse între 10-100 nanometri, se realizează o durificare prin dispersie a materialului compozit asemănător cu al aliajelor metalice. Particulele nanometrice uniform dispersate în matrice împiedică deplasarea dislocațiilor, ceea ce face ca deformarea plastică să fie limitată, dar rezistența mecanică și duritatea să fie mult îmbunătățite. Compozitele la care diametrul particulelor este mai mare de 2500 Å, sunt numite de regulă compozite cu particule.

1.1.1. Materiale compozite cu particule mici

Particulele, în acest tip de compozite, au diametrul cuprins între 10 și 100 nanometri (10^{-9} metri), apropiindu-se de dimensiunea cristalelor din structura metalelor și aliajelor. Din acest considerent, relația particule - matrice se manifestă la nivel atomic și molecular. Durificarea compozitului se manifestă prin mecanismul dispersiei, în condițiile introducerii unor cantități mici de particule dure și inerte care nu reacționează chimic cu matricea.

Printre compozitele cu particule mici se menționează:

- compozitul TD (Thoria Dispersed) - care constă dintr-o matrice metalică din aliaje de nichel în care sunt înglobate particule uniform dispersate de ThO_2 , într-o proporție volumică de circa 3%;

- compozitul SAP (Sintered Aluminium Powder) - se compune dintr-o matrice din aluminiu care înglobează particule durificatoare de Al_2O_3 în proporție de până la 14%. Pulberile de aluminiu și alumină sunt omogenizate uniform la temperatura ambiantă, după care sunt presate la presiuni mari și apoi sinterizate. Există mai multe tehnologii de preparare a pulberilor de metal și oxid; una dintre acestea - cel mai des utilizată -constă în oxidarea parțială a pulberilor de aluminiu, când se formează o peliculă superficială de

Al_2O_3 care apoi (prin presare) se sfarmă și prin sinterizare se înglobează în masa metalică.

Câteva sisteme de compozite de acest tip se referă la matricea metalică în care se distribuie uniform pulberea de oxid metallic: Al – Al_2O_3 ; Ag – CdO; Be – BeO; Pt – ThO_2 ; Co – ThO_2 – YO_3 ; Ni – 20%Cr – ThO_2 .

1.1.2. Materiale compozite cu particule mari

Aceste materiale compozite sunt constituite dintr-o matrice metalică, ceramică sau carbonică în care sunt încorporate particule din diverse tipuri de materiale. Printre tipurile caracteristice de materiale compozite din această grupă se menționează:

- Cermeții - sunt compozite metalo-ceramice, în care particule foarte dure de carburi metalice (WC, TiC, TaC) sunt încorporate într-o matrice metalică (de exemplu cobalt sau nichel). Carbura de wolfram WC are indicele de duritate 9 pe scara Mohs, imediat după diamant, și poate așchia oțelurile cele mai tenace. Întrucât are punct de topire foarte ridicat, carbura determină o bună comportare a compozitului la temperaturi înalte. Tenacitatea cermeților este îmbunătățită prin înglobarea particulelor dure într-o matrice metalică ductilă, care izolează particulele una de alta, împiedicând propagarea fisurilor prin compozit. Cei mai cunoscuți cermeți sunt pe baza sistemului WC - Co, la care se pot adăuga cantități de până la 10 -12% carburi de titan și tantal.

- Compozitele abrazive - au particulele abrazive înglobate într-o matrice ceramică. Particulele abrazive pot fi sub formă de corindon - Al_2O_3 ; carbura de siliciu - SiC; nitrura de bor - BN; diamant - C. Aceste compozite sunt utilizate pentru prelucrarea prin abraziune a materialelor metalice și ceramice.

În tabelul 1.1. sunt prezentate caracteristicile unor materiale ceramice care se utilizează sub formă de particule la procesarea materialelor compozite. Se poate constata că particulele ceramice ușoare, a căror densitate variază între 3,0 și 5,0 g/cm³ au microduritatea de 15 – 24 GPa, iar particulele grele de ThO_2 , la care densitatea este de 10,05 g/cm³, au duritatea 80 GPa, adică de peste patru ori mai mare.

Tabelul 1.1. Proprietățile fizico-mecanice ale unor particule de compuși ceramici

Material	Densitatea [g/cm ³]	Microduritate [GPa]	Modulul Young [N/mm ²]	Rezistența la compresiune [MPa]	Rezistența la întindere [MPa]	Rezistența la încovoiere [MPa]
Al ₂ O ₃	3,93-3,95	24	380-400	4000-5000	350	400-560
ZrO	4,9 4-5,56	16	150-190	2100	—	150-700
SiC	3,10 -3,20	24	385-420	1500-3000	—	170-800
Si ₃ N ₄	3,15-3,20	15-22	300-330	2500-3000	300-500	600-1000
ThO ₂	10,05	80	140-200	1500	-	150- 300

În concluzie, pentru producerea materialelor compozite abrazive cu densitate redusă se recomandă folosirea particulelor de SiC sau Al₂O₃, iar pentru producerea unor compozite cu proprietăți superioare de abraziune, eventual utilizate în domeniul temperaturilor ridicate, se vor folosi particule de ThO₂ sau WC.

1.1.3. Proprietățile mecanice și tehnologice ale materialelor compozite ranforsate cu particule

Proprietățile compozitelor cu particule depind de caracteristicile matricei, de natura particulelor, de modul de distribuție a particulelor în matrice și de caracteristicile superficiale la contactul matrice - particule. Dintre cele mai importante proprietăți ale materialelor compozite ranforsate cu particule ceramice se menționează:

- Rezistența de rupere la tracțiune.

Ruperea la tracțiune sub acțiunea unei sarcini externe poate fi provocată de:

- ruperea particulelor;
- ruperea matricei prin nucleerea, creșterea și coalescența dislocațiilor;
- ruperea la interfața matrice-particule.

Tensiunea la tracțiune provoacă în particule alungire pe direcția sarcinii și compresiune pe direcția perpendiculară de aplicare a forței datorită tensiunilor laterale provocate de aceasta. La interfața particule - matrice intervin fenomene fizico-chimice care determină în mare măsură proprietățile mecanice ale compozitului. Datorită diferenței între valorile

coeficienților de dilatare termică ale particulelor și a matricei se produc dislocații în masa compozitului. Densitatea dislocațiilor este influențată de mărimea, densitatea și caracteristicile fizico-chimice și mecanice ale particulelor. Nucleația, creșterea și coalescența golurilor existente la interfața particulă – matrice, influențează ruperea la tracțiune, afectând ductilitatea materialului compozit. După fisurarea fragilă a particulelor sau dezlipirea matricei de pe inserție are loc fisurarea ductilă a matricei.

■ Rezistența de rupere la compresiune.

Sub acțiunea forței de compresiune, compozitul începe să se deformeze plastic. Ruperea la compresiune este controlată de forfecarea matricei și nu a particulelor; în consecință, comportarea la compresiune depinde de natura și proprietățile matricei.

■ Curgerea materialelor compozite cu matrice metalică ranforsate cu particule.

În procesul de deformare plastică sau la solicitări mecanice mari, matricea este supusă forțelor de tracțiune, iar particulele la compresiune. Viteza mare de generare a dislocațiilor are ca rezultat deformarea plastică globală a compozitului. Diferența mare dintre proprietățile de deformabilitate plastică dintre matrice și particule creează tensiuni care sunt transferate de la matrice către particule, rezultând ecruisarea matricei.

■ Ecruisarea materialelor compozite cu matrice metalică ranforsate cu particule.

Ecruisarea este rezultatul frânării mișcării dislocațiilor de către particulele de ranfort. Dacă tensiunea aplicată depășește o anumită valoare critică - aproximativ egală cu limita de curgere a matricei - dislocația în deplasarea sa va putea trece de particulă.

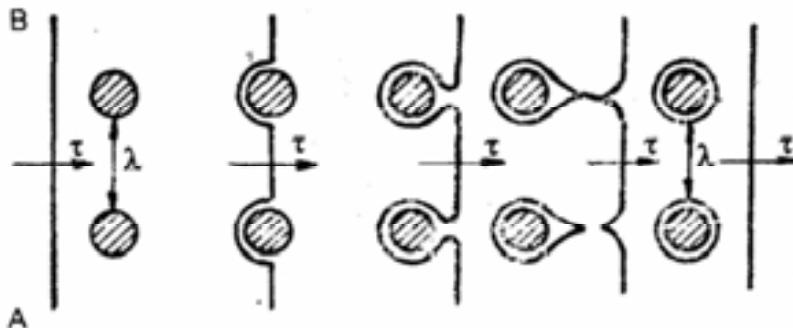


Figura 1.1. Procesul de deplasare a unei dislocații printre particulele de ranforsare

Durificarea se produce prin apariția buclei de dislocație în jurul fiecărei particule, creându-se o contratensiune care se opune mișcării altor dislocații (figura 1.1.). Durificarea crește până când tensiunea internă dezvoltată de buclele de dislocație este suficient de mare pentru a produce ruperea compozitului prin forfecare.

Raza de curbură a dislocației, sub acțiunea tensiunii aplicate τ , este dată de relația:

$$R = \frac{Gb}{2\tau} \quad (1.1)$$

în care: G este modulul de elasticitate transversal al matricei;

b - vectorul Burgers;

Pentru ca dislocația să treacă de particulele materialului complementar (fig. 1.1.), este necesar ca tensiunea aplicată să atingă o valoare critică dată de relația:

$$\tau_c = \frac{Gb}{\lambda} \quad (1.2)$$

unde λ este distanța dintre două particule.

Tensiunea critică este aproximativ egală cu limita de curgere a materialului, care la rândul său depinde de gradul de dispersie a fazei secundare. Legătura dintre concentrația volumică a particulelor ceramice V_p , raza particulei r și distanța dintre acestea este de forma:

$$\lambda = r \cdot \sqrt[3]{\frac{4\pi}{3V_p}} \quad (1.3)$$

În baza relației de mai sus, valoarea tensiunii critice se poate exprima prin relația:

$$\tau_c = 0.6 \cdot \frac{Gb}{r} \sqrt[3]{V_p} \quad (1.4)$$

Limita de rupere a compozitului prin forfecare τ_{fc} se poate exprima cu relația:

$$\tau_{fc} = 3 \tau_p f_p^n; \quad (1.5)$$

în care: τ_p este rezistența la forfecare a unei particule;

f_p - fracția volumică a materialului dispers;

$n = 1,0 - 1,5$.

Mecanismul durificării are loc în condițiile formării unei densități mari de dislocații în matrice (tabelul 1.2) cauzate de:

-diferența dintre coeficienții de contracție ai celor două faze ale compozitului;

- prezența constrângerilor geometrice pe seama creșterii densității de dislocații;
- prelucrarea prin deformare plastică a materialului compozit.

Tabelul 1.2. Generarea dislocațiilor într-un aliaj pe bază de aluminiu sub acțiunea particulelor de alumina

Material	Densitatea medie de dislocații [m ⁻²]
Al	3,1x10 ¹⁰
Al -10% Al ₂ O ₃	4,5x10 ¹²
Al -15% Al ₂ O ₃	7,3x10 ¹²

Câteva proprietăți ale compozitelor cu matrice metalică ranforsate cu particule sunt prezentate în tabelul 1.3.

Tabelul 1.3. Proprietățile materialelor compozite cu matrice metalică ranforsate cu particule

Matrice	Ranfort	Proprietăți
Aliaje Ni-Al	Ni ₃ Al	- rezistență mecanică ridicată; - rezistență bună la oxidare.
Aliaje Ni	Mică	- proprietăți de autolubrifiere.
Ti și aliajele sale	SiC, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	- rezistență mecanică ridicată; - proprietăți elastice.
Titan	SiC	- ductilitate ridicată; - rezistență mecanică ridicată.
Ag și aliajele sale	TaC, TiC	- rezistența ridicată la uzare; - proprietăți de autolubrifiere.
Aliaje Al-Mg	SiC	- superplasticitate.

Așa cum rezultă din tabelul 1.4. există o mare varietate de particule care se utilizează pentru ranforsarea materialelor compozite: particule sub formă de oxizi metalici (Al₂O₃, SiO₂, MgO, ZrO₂, TiO₂, ThO₂ etc), particule sub formă de carburi (TiC, TaC, SiC, ZrC, WC etc), particule sub formă de nitruri (AlN, Si₃N₄, B₃N₂ etc), particule sub formă de alice metalice (Pb, Zr, oțel, fontă) și particule sub formă de grafit.

Dintre compozitele ranforsate cu particule cele mai răspândite sunt cele cu matrice metalică. Acestea au avantajul că sunt relativ ieftine și mai ușor de obținut, iar proprietățile

mecanice se mențin la valori superioare chiar și la temperaturi mai ridicate. Deosebit de importante la materialele compozite cu matrice metalică și particule sunt proprietățile de antifricțiune și amortizare a șocurilor.

1.1.4. Natura și proprietățile particulelor utilizate ca materiale de ranforsare

Există o mare varietate de particule utilizate ca material de ranforsare pentru obținerea compozitelor. În funcție de natura lor principalele grupe de particule sunt:

-particule sub formă de oxizi metalici, ca: Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , MgO , ThO_2 , BeO etc.

Majoritatea acestor oxizi au un caracter refractar;

-particule sub formă de carburi metalice: SiC , TiC , B_4C , Mo_2C , NbC , TaC , VC , WC , ZrC etc. Aceste particule se caracterizează în primul rând prin duritate mare, motiv pentru care sunt utilizate cu prioritate în fabricația cermeților;

-particule sub formă de nitruri, ca: AlN , Si_3N_4 , BN ;

-particule metalice sub formă de alice din oțel și fontă;

-particule carbonice din grafit sau carbon amorf.

Se poate constata că majoritatea particulelor utilizate la procesarea materialelor compozite au densități reduse, de sub $4,0 \text{ g/cm}^3$, fie că sunt sub formă de oxizi sau de carburi. Cu excepția carbonului care are coeficientul de dilatare negativ, toate celelalte materiale din care se fac particule de ranforsare se dilată la încălzire. CeO_2 , MgO , ThO_2 , ZrO_2 și TiB_2 au cei mai mari coeficienți de dilatare la încălzire. Unele dintre aceste materiale au modulul de elasticitate ridicat chiar și la temperaturi de 1090°C , astfel SiC are 324 GPa, Al_2O_3 are 379 GPa, BeO are 190 GPa, MgO are 317 GPa, ThO_2 are 200 GPa, TiB_2 are 414 GPa, iar ZrO_2 are 132 GPa.

Unele proprietăți ale particulelor utilizate ca fază complementară de ranforsare la producerea materialelor compozite, care prezintă interes în etapele procesării sau în definirea proprietăților generale ale compozitului, sunt prezentate în tabelul 1.4.

Tabelul 1.4. Proprietățile materialelor sub formă de particule utilizate la obținerea compozitelor

Material	Densitatea [g/cm ³]	Coefficientul de dilatare [10 ⁻⁶ /°C]	Rezistența la tracțiune [MPa] [temperatura °C]	Modulul de elasticitate [GPa] [temperatura °C]
SiC	3,21	5,40	—	324(1090)
Al ₂ O ₃	3,98	7,92	221	379 (1090)
C	2,18	-1,44	—	690
AlN	3,26	4,48	2069 (24)	448 (24)
BeO	3,01	7,38	24 (1090)	190 (1090)
B ₄ C	2,52	6,08	2759 (24)	448(24)
CeO ₃	7,13	12,42	589 (24)	185 (24)
MgO	3,58	11,61	41(1090)	317(1090)
Si ₃ N ₄	3,18	1,44	—	207
SiO ₂	2,66	1,08	—	73
ThO ₂	9,86	9,54	193(1090)	200(1090)
TiB ₂	4,50	8,28	—	414 (1090)
TiC	4,93	7,60	55(1090)	269 (24)
VC	5,77	7,16	—	434 (24)
WC	15,63	5,09	—	669 (24)
ZrC	6,73	6,66	90(1090)	359 (24)
ZrO ₂	5,89	12,01	83 (1090)	132 (1090)

Unele sisteme matrice metalică - particule de ranforsare (mărimea și proporția acestora) sunt prezentate în tabelul 1.5.

Se constată că cele mai răspândite sunt sistemele în care particulele au dimensiuni reduse, de sub 100 μm și se introduc în proporții de maximum 10 – 15%. Grafitul este introdus în aliajele de aluminiu și sub forma unor particule mai mari, de până la 500 μm , iar particulele de Al₂O₃ și SiC care pot avea granulații de până la 200 μm , respectiv 120 μm se introduc în proporție de până la 30% și în mod corespunzător până la 20%.

Tabelul 1.5. Combinații matrice metalică –particule de ranforsare în compozitele turnate

Matrice	Fază dispersă (particule)	Diametrul mediu [μm]	Proporția de material dispers [%]
Aliaje de aluminiu	Grafit	15-500	1-8
	Al ₂ O ₃	3-200	3-30
	SiC	16-120	3-20
	Mică	40-180	3-10
	SiO ₂	5-53	5
	Sticlă	100-150	8
	TiC	46	15
	B ₃ N ₄	40	10
	ZrO ₂	5-80	4
	TiO ₂	5-80	4
Aliaje de Cu	Al ₂ O ₃	11	0,74% (volum)
	ZrO ₂	5	2-12% (volum)

1.2. Structura și proprietățile materialelor compozite cu fibre

Această grupă de materiale compozite este alcătuită dintr-o fază complementară sub formă de fibre dure, rigide și fragile distribuite uniform într-o matrice mai ductilă. Matricea are rolul de a transmite forța fibrelor, asigurând ductilitatea și tenacitatea compozitului, în timp ce fibrele suportă o mare parte a forței aplicate.

1.2.1. Proprietățile și clasificarea fibrelor

Fibra reprezintă un filament fin de material cu diametrul de aproximativ 10 microni și raportul lungime/diametru cuprins între 100 și infinit (fibre continui). Materialele aduse la diametre micronice au o rezistență foarte ridicată, mult mai ridicată decât rezistența aceluiași material în formă brută. Fenomenul se datorează faptului că în materialul brut planele de alunecare sunt largi, în timp ce în fibrele aceluiași material, aceste plane sunt reduse la suprafața minimă ce corespunde secțiunii transversale a fibrei. De exemplu, o

fibră de cupru sau de sticlă având diametrul de $1,27 \times 10^{-2}$ mm are o rezistență de rupere la tracțiune de 7000 MPa, pe când cuprul brut are această rezistență de 221 până la 455 Mpa, iar sticla calco-sodică de 69 Mpa.

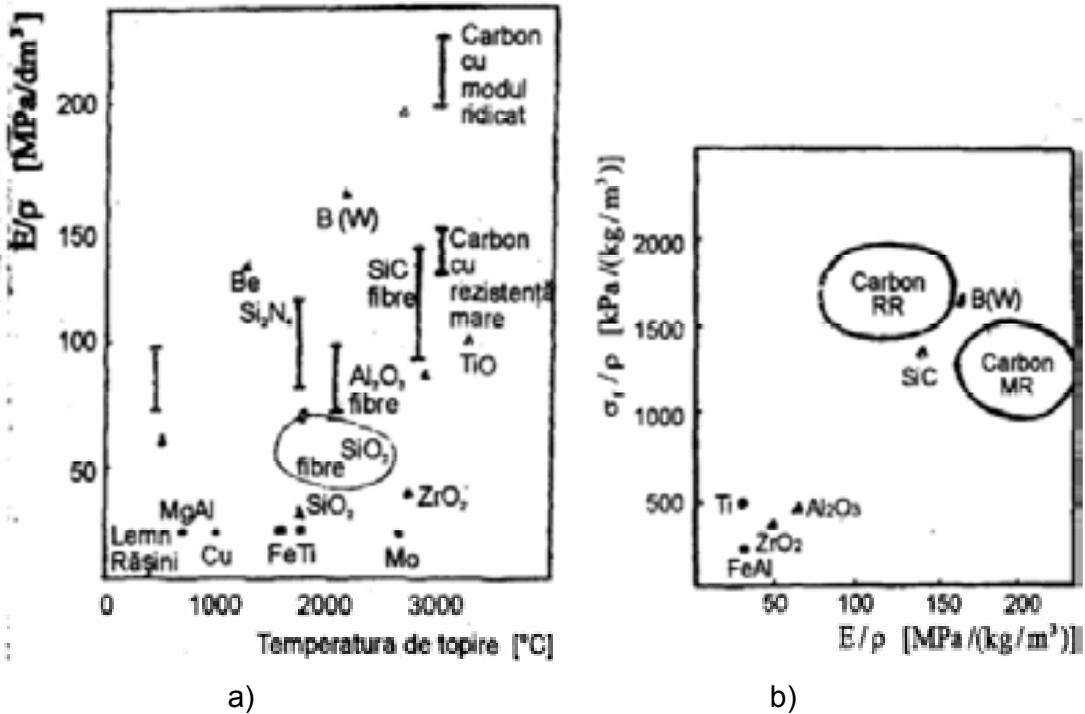


Figura 1.2. Variația moduluiui specific al fibrelor funcție de temperatura de topire (a) și variația rezistenței specifice funcție de modului specific (b)

În figura 1.2. sunt prezentate comparativ unele proprietăți ale fibrelor, ca modulul specific funcție de temperatură și rezistența specifică funcție de modului specific.

Fibrele discontinui se pot introduce în matrice într-o proporție de până la 30%, iar în cazul celor continui până la 80%. Prin modul de poziționare în matrice se pot obține proprietăți omogene (izotrope), dacă orientarea fibrelor este aleatorie, și proprietăți neomogene (anizotrope), dacă fibrele au orientare selectivă ca în cazul fibrelor continui.

Caracteristicile fibrelor sunt: rigiditatea, densitatea (scăzută), duritatea (mare), coeficientul de dilatare termică (reduc), rezistența specifică la rupere (mare), flexibilitatea și coeficientul de formă.

Fibrele discontinui foarte scurte sunt caracterizate prin valori mari ale rezistenței de rupere. În materialele policristaline, rezistența la rupere este invers proporțională cu

mărimea cristalelor. Proprietățile cele mai bune se obțin pentru fibrele de carbon, fibrele monofilament de bor și cele foarte scurte (whiskers) din carbură de siliciu pură.

Comparativ cu fibrele din metal, cele din materiale ceramice prezintă un coeficient redus de dilatare termică și duritate mai mare. Valorile scăzute ale coeficientului de dilatare permit obținerea unor materiale compozite cu stabilitate dimensională mare.

Flexibilitatea fibrelor, definită prin capacitatea de a se îndoi fără să se deterioreze, poate fi exprimată prin raportul dintre rezistența de rupere la tracțiune și produsul dintre modulul de elasticitate și diametrul fibrei la pătrat, σ_f/Ed^2 . Acest raport are valorile cele mai mari în cazul fibrelor scurte așa cum se constată din graficul prezentat în figura 1.3.

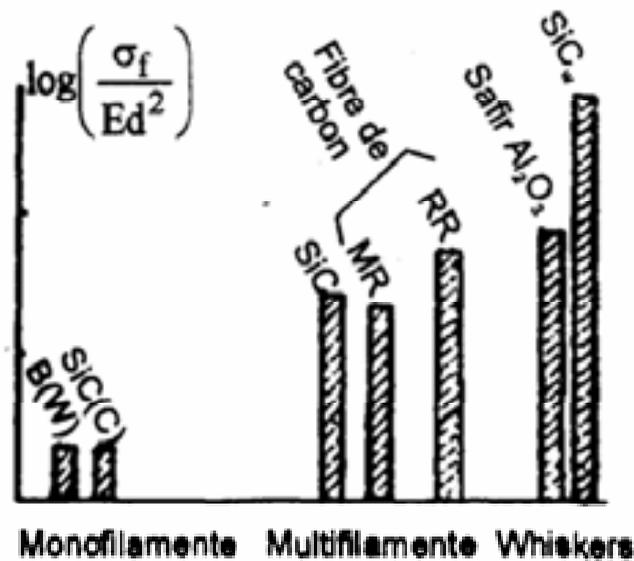


Figura 1.3. Flexibilitatea câtorva tipuri de fibre

Fibrele nemetalice și cele ceramice au rezistența la rupere de asemenea mai mare decât corespondentele lor brute și chiar decât a metalelor. Materialele din care se obțin fibrele sunt: metale, sticlă, polimeri, carbon, bor, oxid de aluminiu, carbură de siliciu etc. Fibra poate fi alcătuită dintr-un material policristalin sau amorf. Materialele din care se obțin fibrele trebuie să fie dure, rigide, ușoare și să aibă o temperatură ridicată de topire. Proprietățile caracteristice principalelor fibre sunt prezentate în tabelul 1.6.

Tabelul 1.6. Proprietățile unor tipuri de fibre durificatoare pentru compozite

Natura materialului Fibre	Ruperea la tracțiune σ_r [daN/mm ²]	Modulul de elasticitate longitudinal E [daN/mm ²]	Densitatea ρ [g/cm ³]	Rezistența specifică σ_r/ρ	Modulul de elasticitate specific E/ ρ
Fibre nemetalice					
Azbest	590	18620	2,5	240	7450
sticla E	370	7580	2,5	150	3000
cuarț topit	460	6900	2,5	180	2760
grafit	310	48270	1,9	160	25410
naylon 66	100	480	1,1	90	440
Fibre metalice					
oțel carbon Ø 0,1mm	410	20700	7,8	50	2650
oțel inoxidabil 18/8 Ø 0,05mm	210	20000	7,9	30	2530
wolfram Ø<0,025mm	380	34480	19,3	20	1790
titan	220	10340	4,5	50	2300
Monocristale perfecte (whiskers)					
alumină Ø 0,5-2μm	700-2100	41500- 48300	4,0	350	11230
SiC Ø 0,3-3μm	2 070	48300	-	650	15090
grafit	1970	70330	2,2	900	31970

În conceperea unui material compozit se urmărește a se obține o înaltă rezistență și rigiditate raportate la unitatea de greutate, parametri exprimați prin două caracteristici: rezistența specifică și modulul specific. Rezistența specifică este raportul dintre rezistența la tracțiune și densitate. Modulul specific este raportul dintre modulul de elasticitate și densitate. Modulul specific cel mai ridicat se găsește la acele materiale care au numărul atomic mic și legături atomice covalente în structură, așa cum este cazul grafitului și borului. Lungimea fibrei influențează proprietățile mecanice ale compozitelor cu fibre prin

mărimea legăturilor interfazice fibră - matrice, proprietate de care depinde gradul în care o sarcină aplicată se transmite prin matrice la fibre.

Este necesară o lungime critică a fibrelor pentru durificarea și rigidizarea efectivă a materialului compozit. De exemplu, pentru combinațiile fibre - matrice din sticlă sau carbon, această lungime critică este de 1 mm, adică de 20 până la 150 de ori diametrul fibrei.

După valoarea raportului lungime/diametru, fibrele se împart în:

- fibre continui, care au raportul $l/d > 1000$;
- fibre discontinui care, la rândul lor, se împart în:
 - fibre discontinui lungi: $l/d = 300-1000$;
 - fibre discontinui scurte: $l/d = 10$;
 - fibre discontinui foarte scurte, care sunt monocristale filiforme numite whiskers.

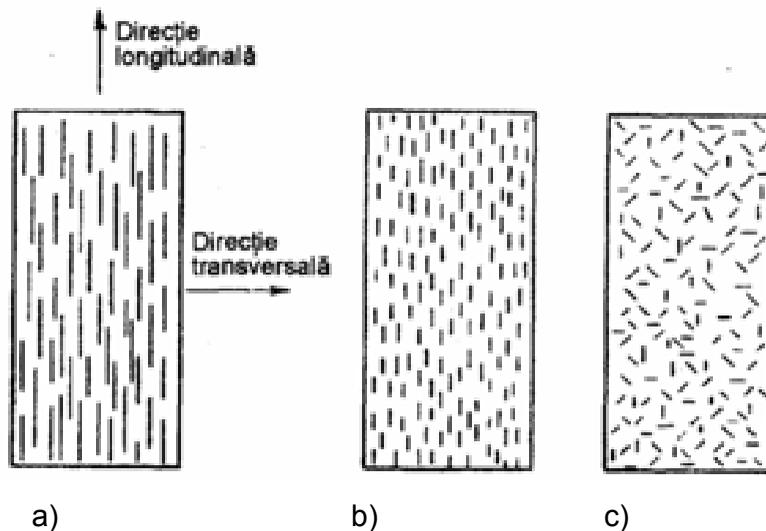


Figura 1.4. Posibilitatea de orientare a fibrelor în materialele compozite:
a) fibre continui și aliniate; b) fibre discontinui și aliniate; c) fibre discontinui și nealiniat

Orientarea fibrelor în materialul compozit influențează duritatea și alte proprietăți ale compozitului. Din acest punct de vedere există două variante extreme, conform figurii 1.4:

- alinieră paralelă a axelor lungi ale fibrelor într-o singură direcție;
- alinieră total dezordonată a fibrelor.

Fibrele discontinui pot fi distribuite dezordonat sau pot avea o aliniere parțial ordonată. Alinierea fibrelor induce proprietăți puternic anizotrope în compozit în sensul că ele depind de direcția în care sunt măsurate.

La compozitele cu fibre alinate rezistența maximă se înregistrează de-a lungul direcției longitudinale a fibrelor.

O cerință esențială la utilizarea fibrelor este aceea ca matricea să adere cât mai bine la suprafața fibrelor, fără să apară procese puternice de interacțiune. În scopul diminuării proceselor de interacțiune chimică la interfața matrice - material dispers, se recomandă acoperirea cu materiale nereactive, proces aplicat frecvent în cazul fibrelor de carbon, bor sau carbură de siliciu. În compozitele cu matrice metalică fibrele de carbon și de carbură de siliciu sunt protejate împotriva tendinței de formare a carburilor sau împotriva coroziunii electrochimice prin procedee de acoperire cu metale care nu formează carburi (Cu, Ni etc).

1.2.2. Fibre metalice

Fibrele metalice se pot obține din metale și aliaje feroase și neferoase precum: oțeluri aliate și nealiate, aluminiu și aliaje de aluminiu, cupru și aliaje de cupru, nichel și aliaje de nichel, titan și aliaje de titan, tantal și aliaje de tantal, cobalt și aliaje de cobalt, wolfram, molibden, metale prețioase și aliajele lor etc. Fibrele metalice păstrează în cea mai mare parte proprietățile materialului din care provin, cu mici modificări determinate de procesul de prelucrare și de tratare ulterioară. Aceste fibre pot fi utilizate ca atare, sub formă de fibre lungi, sau sub formă de fibre tăiate, precum și sub formă de țesături.

Principalele tehnologii de fabricație a fibrelor din metale și aliaje sunt:

- tehnologii de laminare;
- tehnologii de tragere (trefilare);
- tehnologii de filare din topituri;
- tehnologii de solidificare a unui jet metalic.

Aplicațiile compozitelor cu fibre metalice au un caracter limitat, determinat de:

- densitatea lor mare în comparație cu alte fibre;
- costul de circa 5 ori mai mare comparativ cu al altor fibre (de exemplu din sticlă).

Proprietățile fibrelor metalice depind de compoziția chimică, de structură, de conținutul de incluziuni și de intensitatea proceselor de segregare. Principalele caracteristici mecanice și fizico-chimice ale celor mai utilizate tipuri de fibre metalice sunt prezentate în tabelul 1.7.

Tabelul 1.7. Proprietăți ale unor fibre metalice

Tipul fibrei (compoziția chimică)	Diametrul [μm]	Densitatea [g/cm^3]	Rezistența la rupere [MPa]	Modulul de elasticitate [GPa]
Oțel (0,15%C; 0,8%Si; 1,5%Mn)	100	7,8	4000	200
	50	7,8	4250	200
Oțel inoxidabil (18%Cr; 8%Ni)	50	8,2	2100	224
βTi (13%V; 11%Cr; 3%Al)	150	4,6	2300	119
99,9% Mo	150	10,3	2100	243
99,95% Al	150	2,7	170	70

Așa cum se vede în tabelul 1.7. cel mai bun modul de elasticitate îl are molibdenul, apoi oțelul inoxidabil și oțelul carbon aliat cu mangan.

1.2.3. Fibre obținute “in situ”

Aceste fibre apar și cresc în masa matricei, deci nu sunt adăugate din exterior. Ele se formează în matricea topită prin solidificarea dirijată a aliajelor eutectice sau prin procedee de prelucrări metalurgice.

Tehnologiile moderne permit controlul riguros al procesului de solidificare și cristalizare a eutecticelor din unele aliaje metalice topite. Una din fazele eutecticului este forțată să crească unidirecțional, sub formă de fibre, iar a doua fază a eutecticului, matricea, se solidifică în masa metalică paralel cu direcția perpendiculară a frontului de solidificare a topiturii metalice. Solidificarea dirijată este influențată de deplasarea cu viteză definită a cochilei în care se toarnă aliajul. Procesul este controlat de fluxul termic orientat care asigură viteză optimă de răcire a aliajului eutectic. Marele avantaj al acestor compozite constă în aceea că fazele componente sunt aproape de echilibru termodinamic și la

suprafața de separație se formează legături puternice, iar marele dezavantaj constă în imposibilitatea alegerii exacte a raportului volumetric dintre componenții aliajului sau dintre fazele prezente în structură.

Prin tehnologia "in situ" se obțin compozite eutectice cu proprietăți deosebite, în funcție de modul de distribuție a componenților fazici în raport cu direcția de sollicitare.

Fibrele "in situ" se pot obține și prin procedeul de deformare plastică la rece unidirecțională a unui material metalic bifazic, în care una din faze are modulul de elasticitate mare și rezistență mecanică ridicată, iar a doua fază este ductilă, ea constituind matricea.

1.2.4. Fibre de sticlă și cuarț

Aceste fibre se obțin de obicei din silica (SiO_2) topită, care poate fi amestecată cu câteva elemente chimice. Din aceste topituri se pot trage filamente de sticlă prin procedeul de filare. Fibrele se obțin la temperatura de 1250°C după care sunt răcite și tratate chimic pentru îmbunătățirea proprietăților de umectare de către matrice. Prin prelucrarea ulterioară a filamentelor se obțin diferite tipuri de fibre micronice, cu diametrul cuprins între 7-10 micrometri.

Fibrele din sticlă au câteva proprietăți deosebite, ca:

- rezistență mecanică ridicată;
- modul de elasticitate mare;
- conductivitate termică redusă;
- rezistență mare la coroziune;
- higroscopicitate aproape nulă.

Unele caracteristici ale câtorva tipuri de sticle utilizate pentru procesarea fibrelor utilizate la fabricarea materialelor compozite sunt prezentate în tabelul 1.8.

Fibrele din sticlă au un cost de producție mult mai scăzut decât al altor fibre, motiv pentru care aceste fibre reprezintă 80-85% din producția totală de fibre. Ele au modulul de elasticitate specific acceptabil și rezistența la rupere la tracțiune satisfăcătoare pentru aplicații obișnuite la temperaturi moderate.

Tabelul 1.8. Principalele caracteristici ale sticlelor utilizate pentru confecționarea fibrelor

Tipul sticlei	Densitatea [g/cm ³]	Temperatura de înmuiere [°C]	Rezistența la rupere [MPa]	Modulul de elasticitate [GPa]	Diametrul filamentului [μm]
E	2,52-2,55	846	3500-3520	73-79	10 -11
C	2,48-2,50	749	2820-3150	70-71	—
S	2,48-2,50	970	4570-1900	87-90	10

Fibrele de cuarț se obțin din cristale de cuarț de puritate ridicată (99,99% SiO₂). Ele au densitatea mai mică și proprietățile mecanice mai ridicate decât ale fibrelor de sticlă, ceea ce le face mai atractive pentru aplicații în aeronautică și astronaucică. Principalele proprietăți ale fibrelor de cuarț sunt prezentate în tabelul 1.9.

Tabelul 1.9 . Unele caracteristici ale fibrelor de cuarț

Densitatea [g/cm ³]	Rezistența la rupere [GPa]	Modulul de elasticitate [GPa]	Alungirea la rupere [%]	Coeficientul de dilatare termică [10 ⁻⁶ /°C]
2,2	3,6	78	4,6	0,5

Fibrele de cuarț mai prezintă o serie de caracteristici tehnice specifice, ca:

- rezistență ridicată la activitatea agenților chimici;
- rezistență mare la radiații;
- duritate foarte mare (valoarea 7 pe scara Mohs);
- stabilitate dimensională deosebită.

1.2.5. Fibre de ranforsare din alumină

Fibrele se obțin din pulbere de alumină amestecate cu alte substanțe ca: SiO₂, B₂O₃ etc. Se obțin inițial sub formă de filamente care sunt apoi extrudate, trase și încălzite la 1300°C pentru obținerea structurii α-Al₂O₃.

Câteva proprietăți deosebite ale fibrelor din alumină se referă la:

- densitatea de circa 3,98 g/cm³;

- rezistență la rupere ridicată - 1400 MPa;
- modul de elasticitate mare - 400 GPa;
- temperatura ridicată de utilizare - 1600°C;
- temperatura de topire a aluminei este de 2050°C.

În tabelul 1.10. sunt prezentate unele proprietăți ale fibrelor de alumina funcție de compoziția lor chimică.

Tabelul 1.10. Proprietățile fibrelor de alumina

Denumire	Compoziția chimică [% greutate]	Rezistența la rupere [MPa]	Modul de elasticitate longitudinal [Gpa]	Diametrul fibrei [μm]
NEXTEL312	62% Al ₂ O ₃ 14% B ₂ O ₃ 24% SiO ₂	1750	154	11
NEXTEL440	70% Al ₂ O ₃ 28% SiO ₂ 2% B ₂ O ₃	2100	189	10-12
NEXTEL480	70% Al ₂ O ₃ 28% SiO ₂ 2% B ₂ O ₃	2275	224	10-12
FP	85% Al ₂ O ₃ 15% SiO ₂	>1400	385	20
PRD	>99% α-Al ₂ O ₃	2100-2450	385	20
SUMIMOTO	15-25% ZrO ₂	1800-2600	210-250	9-17

Rezistența la tracțiune a fibrelor de alumina scade considerabil la creșterea lungimii acestora. În funcție de conținutul de silice aceste fibre se pot grupa astfel:

- fibre superaluminoase, care au peste 80% Al₂O₃;
- fibre de mullit - 3Al₂O₃ x 2SiO₂;
- fibre de caolinit - 2Al₂O₃ x 4SiO₂ x 4H₂O.

Fibrele din alumina sunt utilizate pentru ranforsarea materialelor compozite cu matrice metalică, precum și a materialelor compozite cu matrice ceramică cu aplicații în domeniul temperaturilor înalte.

Modulul de elasticitate este cu atât mai mare cu cât puritatea aluminei este mai ridicată. Este demn de remarcat faptul că unele adaosuri cum sunt cele de B_2O_3 conferă aluminei capacitatea de putea fi trasă în fire cu diametrul foarte mic.

1.2.6.1. Fibre de carbură de siliciu

Acest tip de fibre, ca și cele din oxid de aluminiu, au proprietăți de rezistență, modul de elasticitate și refractaritate ridicate.

Dintre tehnologiile cele mai utilizate la obținerea fibrelor continui din SiC menționăm:

-acoperirea unor fire din wolfram sau carbon cu carbură de siliciu, când se obțin fibre de diametru mare ($100\div 150\mu\text{m}$);

-filarea dintr-o topitură a unui polimer organic care conține siliciu (de exemplu CH_3SiCl_3). Se obține o fibră precursoră din care apoi se produc fibre din carbură de siliciu - la temperatură ridicată - cu diametrul de $10\div 30\mu\text{m}$.

Fibrele monocristaline foarte scurte pe bază de SiC, numite whiskers, sunt produse prin tehnologii speciale de combinare a siliciului cu carbonul la $1200\text{-}1500^\circ\text{C}$.

Fibrele din carbură de siliciu au modulul de elasticitate de patru ori mai mare decât cel al fibrelor de sticlă sau de cuarț și de aproape două ori mai mare decât cel al fibrelor de alumină. La aceasta trebuie adăugat și mai buna lor compatibilitate cu matricele metalice, precum și capacitatea de a-și menține proprietățile la temperaturi ridicate.

Unele proprietăți ale fibrelor din carbură de siliciu sunt prezentate în tabelul 1.11.

Tabelul 1.11. Proprietățile fibrelor din carbură de siliciu

Tipul fibrei	Diametru [μm]	Densitate [g/cm^3]	Rezistență la rupere [MPa]	Modul de elasticitate [GPa]	Temperatură maximă de utilizare [$^\circ\text{C}$]
SiC (NICALON)	15	2,60	2700	185	1250
SiC / W	142	3,3	3790	415	600
SiC / C	140	3,00	4000	420	—
SiC / B (BORSIC)	107	2,66	2410	400	-

1.2.7. Fibre de bor

Fibrele de bor prezintă interes datorită unor proprietăți de excepție ca: densitate relativ redusă - $2,6 \text{ g/cm}^3$, rezistență la rupere mare - 3500 MPa, modul de elasticitate mare - 400 GPa, duritate superioară și punct înalt de topire. Dezavantajul fibrelor constă în faptul că sunt fragile și deci nu pot fi trase din topitură.

Fibrele de bor B/W și B/C cu diametrul de $100\div 200\mu\text{m}$ au conductivitatea termică de $38 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ la temperatura ambiantă, căldura specifică $1,3 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ și coeficient de dilatare termică de $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. Caracteristici ale fibrelor de bor sunt redate în tabelul 1.12.

Tabelul 1.12. Proprietățile mecanice ale fibrelor de bor cu suport de wolfram

Tipul fibrei (diametrul [μm])	Densitatea ρ [g/cm^3]	Rezistența la rupere R_m [MPa]	Modulul de elasticitate E [GPa]	Rezistența specifică [R_m/ρ]	Modul specific [E/ρ]
B/W (100)	2,62	2800-3500	400	1100-1300	150
B/W (14)	2,55	3500-4200	400	1300-1600	157

1.2.8. Fibre de carbon

Fibrele de carbon s-au impus datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă: proprietăți mecanice deosebite, cost scăzut, compatibilitate bună în raport cu matricele organice, posibilitatea utilizării unei game variate de materii prime etc.

Prin fibre de carbon se înțeleg fibrele care conțin mai mult de 80% carbon amorf și grafit și care au densitatea cuprinsă între $1,5\text{-}1,96 \text{ g/cm}^3$.

Rezistența mare a unei fibre de carbon este dată de aranjamentul paralel al straturilor de grafene în raport cu axa longitudinală a fibrei, ceea ce pune în valoare legăturile covalente din planele cu ochiuri hexagonale a grafenelor. Grafenele sunt straturi hexagonale de atomi de carbon, asemănătoare cu cele din grafit, dar care nu sunt neapărat plane, ele pot fi și ondulate (Figura 1.5)

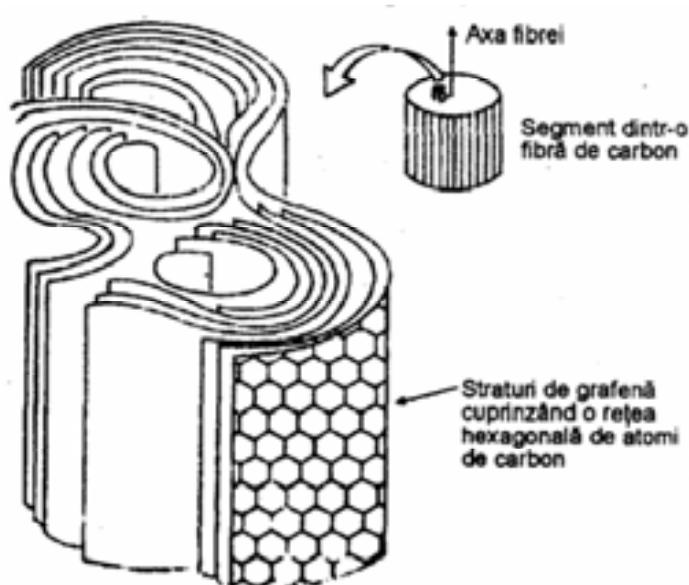


Figura 1.5. Structura unui segment dintr-o fibră de carbon

Tehnologia de fabricație a fibrelor de carbon continui constă dintr-o piroliză controlată a unor fibre precursoare, de tip acrilic, care prin piroliză se transformă într-un material cu aceeași structură cristalină ca a grafitului natural. Se utilizează de obicei fibre de poliacrilonitril, care sunt oxidate superficial la temperatura de 200-300°C, timp de o oră. În continuare materialul se aduce la temperatura de 1500-2000°C în atmosferă inertă, cu menținerea la această temperatură timp de 30 de minute, după care urmează grafitizarea propriu-zisă la 2500-3000°C. Schema tehnologică de fabricație a fibrelor de carbon este prezentată în figura 1.6. și cuprinde următoarele etape:

- Oxidarea în aer a fibrelor precursoare timp de 1 oră la temperatura de 200-300°C, operație ce conduce la suprimarea artificială a punctului de fuziune;

- Carbonizarea la 1500-2000°C, în atmosferă inertă, timp de 30 de minute, care determină eliminarea din structura fibrei a azotului, oxigenului, a moleculelor de apă și a acidului cianhidric, rămânând numai atomi de carbon. Se obțin astfel fibre de carbon de înaltă rezistență. Structura rezultată este puternic anizotropă, cu straturi hexagonale formate din atomi de carbon aliniate cu axa fibrei;

- Grafitizarea este etapa încălzirii fibrelor de carbon la temperaturi înalte, cuprinse între 2500-3000°C, în atmosferă de azot, pe o durată de un minut, operație care

desăvârșește orientarea planelor hexagonale de atomi de carbon; concomitent are loc creșterea modulului de elasticitate până la valoarea de 500 GPa.

-Tratamentul de suprafață constă dintr-un proces de oxidare a fibrelor în acid azotic și sulfuric, pentru a se îmbunătăți aderența fibrelor la matrice.

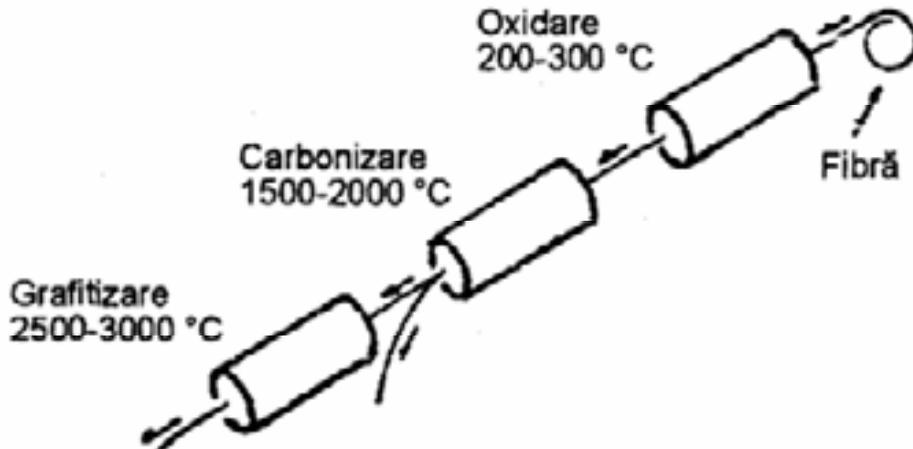


Figura 1.6. Schema de producere a fibrei de carbon pornind de la fibra de poliacrilonitril

Pe măsura creșterii temperaturii de grafitizare spre 3000°C, se îmbunătățesc valorile modulului de elasticitate a fibrelor, densitatea și gradul de orientare a lor, așa cum rezultă din graficul prezentat în figura 1.7. pentru modulul de elasticitate longitudinal.

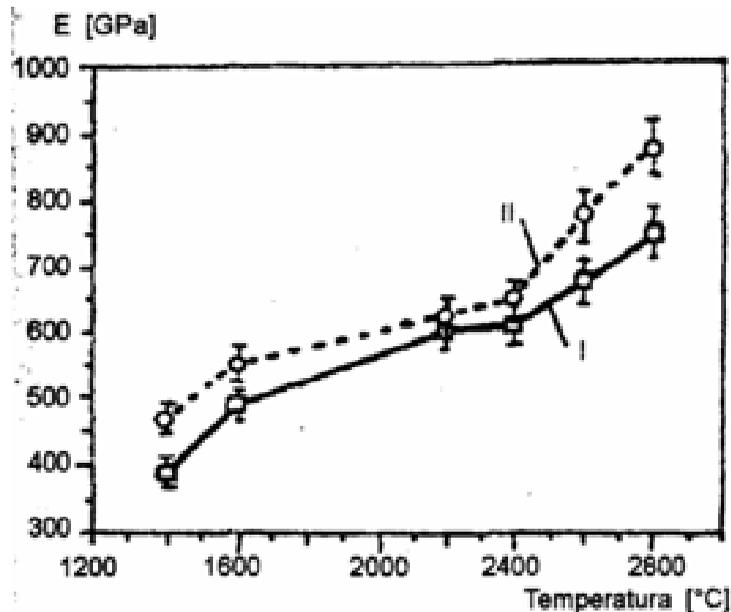


Figura 1.7. Efectul temperaturii de grafitizare asupra modulului de elasticitate: I – fibre netratate; II – fibre tratate superficial

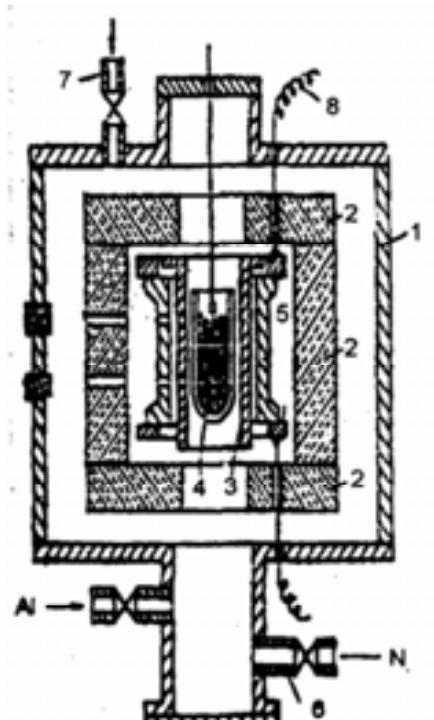


Figura 1.8. Secțiune verticală prin cuptorul de grafitizare:
 1- camera de grafitizare; 2 - izolația termică; 3 - rezistența electrică din grafit; 4 - nacela din grafit cu fibre; 5 - conductori electrici

Schema cuptorului de grafitizare a fibrelor este prezentată în figura 1.8.

Fibrele cu carbon au proprietăți mecanice ridicate și greutate specifică redusă; ele se prezintă sub formă de grupări de fibre numite STRATIFIL și sub formă de țesături. Caracteristici ale fibrelor de carbon și grafit sunt prezentate în tabelul 1.13.

Tabelul 1.13. Caracteristicile fizico-mecanice ale fibrelor de carbon și grafit

Caracteristică	U.M.	Fibre carbon	Fibre grafit	
			Din mătase	din poliacionitril
Rezistența la tracțiune $\cdot 10^3$	daN/cm ²	8,4	12,6-20	14-31,6
Alungirea	%	2,0	0,6-0,7	0,6
Modulul Young	Gpa	420	1760-3520	246-457
Densitatea	g/cm ³	1,53	1,50-1,63	1,96-1,70
Conținut carbon	%	90	99,1-99,9	—
Diametrul	Mm	9,5	6,6-7,4	7,7-8,3

Proprietățile fibrelor de carbon în comparație cu proprietățile altor tipuri de fibre sunt prezentate în tabelul 1.14.

Tabelul 1.14. Comparații între proprietățile unor tipuri de fibre

Tipul fibrei	Greutatea specifică [g/cm ³]	Modulul Young rGPa	Rezistența la rupere [GPa]	Alungirea [%]	Rezistența specifică	Modulul specific	Diametrul [10 ⁻³ mm]	Temperatura maximă de serviciu [°C]
Sticla E	2,5-2,6	69-72	1,7-1,35	3,0	1,18	27,6	5-25	350
Sticla S	2,48	85	4,8	5,3	1,94	24,3	5-15	300
Bor	2,4-2,6	365-440	1,0	0,88-1,08	140-191	191,0	33-140	2000
Carbon HM	1,96	517	5,6	0,38	0,95	164,0	4-8	600
Carbon HS	1,8	295	0,3-4,9	1,8	3-11	164,0	5,5	500
Al ₂ O ₃	2,7-3,3	210	2,5	1,17	0,55	64,6	17	1250
SiO ₂	3,3	75	1,0	1,5-1,8	2,3-17	120,0	1-3	600
Polyester	2,2-2,5	<5	0,8	20,0	0,6	4,1	25	150

Observații: Carbon HM: carbon cu modul ridicat (high modul)

Carbon HS: carbon cu rezistență mecanică ridicată (high strenght)

1.2.9. Fibre monocristaline

Fibrele monocristaline, obținute printr-o creștere dirijată a cristalelor, sunt formate dintr-un singur cristal filiform și au dimensiuni mici și proprietăți mecanice foarte bune. Rezistența mecanică a acestor filamente, numite și fibre foarte scurte, este compatibilă cu forțele de legătură dintre doi atomi alăturați. Deși proprietățile înalte recomandă aceste filamente monocristaline pentru producerea materialelor compozite, utilizarea lor este limitată datorită costului ridicat.

1.2.9.1. Caracterizarea fibrelor monocristaline

Se consideră cristale filiforme perfecte acelea care au grosimea de până la 1 micron, dar domeniul practic se extinde până la 10 microni, iar lungimea cristalelor este cuprinsă între 10-300 μm .

Fibrele foarte scurte se obțin din: oxid de aluminiu - Al_2O_3 ; nitrură de aluminiu - AlN ; grafit; carbură de siliciu - SiC ; nitrură de siliciu - Si_3N_4 ; oxid de magneziu - MgO etc.

Din cauza dimensiunilor foarte mici și a structurii aproape perfecte, filamentele microcristaline au proprietăți apropiate de cele calculate pentru materialele fără defecte din care au provenit, așa cum se poate vedea și în tabelul 1.15.

O proprietate esențială a fibrelor monocristaline constă în capacitatea de a rezista la deplasarea dislocațiilor, ceea ce înseamnă posibilitatea utilizării acestora la temperaturi înalte și în condiții de solicitări îndelungate. În acest sens s-a constatat că monocristalele de carbură de siliciu au rezistența la fluaj sensibil mai mare la temperatura de 1750°C , decât la 25°C . Filamentele de ceramică au proprietăți superioare celor metalice atât în privința rezistenței la rupere, a modulului de elasticitate și rezistenței la fisurare, cât și în privința densității și a temperaturii de topire.

Tabelul 1.15. Proprietăți ale unor fibre microcristaline

Materialul	Densitatea [g/cm^3]	Rezistența la rupere [Gpa]	Modulul de elasticitate [GPa]	Temperatura de topire (sublimare) [K]
Grafit	2,2	19,6	686	(3950)
Al_2O_3	4,0	22,3	420	2288
SiC	3,2	21,0	700	(≈ 3000)
Si_3N_4	3,1	14,0	385	(≈ 2200)
AlN	3,3	7,0	350	(≈ 2300)
BeO	3,0	24,3	133	2803
Fe	7,8	12,6	196	1800
Si	2,3	7,6	163	1683

În utilizările practice interesează mai mult rezistența la deformare sub sarcină decât rezistența la rupere, situație în care filamentele monocristaline prezintă un interes deosebit. Este posibil ca filamentele să se orienteze astfel încât direcția de sollicitare mecanică să corespundă modulului de elasticitate maxim.

1.2.9.2. Tehnologii de obținere a fibrelor monocristaline

Tehnologiile actuale folosite pentru producerea fibrelor foarte scurte se bazează pe procesele de depunere din stare de vapori și pe reacțiile chimice de descompunere.

Creșterea din fază de vapori se produce pe vârful cristalului, care se răsuțește în jurul axei. Atomii adsorbiți pe suprafața laterală migrează spre capetele cristalului datorită perfecțiunii cristalelor pe fețele mari. Fibrele monocristaline formate prin descompunere chimică au structuri caracteristice sub formă de elice sau benzi răsucite.

a)Obținerea fibrelor monocristaline de carbon

Schema tehnologică de obținere de whiskers de carbon este redată în figura 1.9.

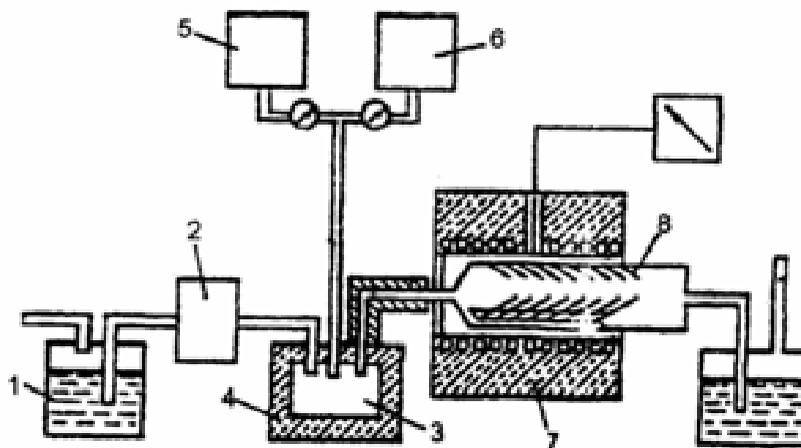


Figura 1.9. Schema tehnologică de obținere a fibrelor de carbon monocristaline

În prima etapă, materia primă lichidă (1) este supusă gazeificării la temperatura de 300-450°C într-o cameră de gazeificare (2), sub atmosferă de gaz inert. Apoi materia primă gazoasă (3) este condusă în camera de amestec (4), unde se introduce alături de gazul inert (5) și un gaz activ (6), care conține oxigen; acesta poate fi monoxidul sau dioxidul de

carbon. Proporția în care se află amestecul de gaze în camera de amestec, raportat la un volum de materie primă lichidă, este de 5 - 500 părți gaz inert la 0,1 - 5 părți gaz activ.



Figura 1.10
Formarea
filamentului
monocristalin
de grafit

După gazeificare, amestecul este condus în cuptorul cu reacție (7), unde, la temperatura de 700-1200 °C, are loc descompunerea termică a materiei prime; nucleeele de carbon se depozitează pe un substrat (8) și fibrele de carbon cresc pe acest suport.

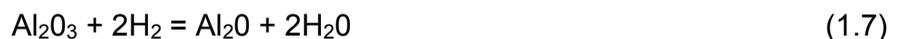
În etapa a doua, fibrele de carbon precursoare sunt tratate termic, timp de 1-10 minute, într-un cuptor cu atmosferă de gaz inert, la temperaturi înalte, de 2700-3000°C, obținându-se astfel grafitizarea totală a fibrelor, cu un grad de orientare de circa 99%. Randamentul de obținere a grafitului este de 30-50%, funcție de conținutul în carbon al materiei prime. Rezistența la rupere a fibrelor este de peste 1000 daN/mm².

Fibra de grafit astfel obținută are aspectul unei foi înfășurate sub formă spiralată așa cum se vede în figura 1.10.

Tehnologia obținerii fibrelor monocristaline de carbon folosește ca materie primă compuși chimici organici ca antracen, fenantren și piren.

b) Fibre monocristaline de safir – α - Al_2O_3

Cristalele aciculare de α - Al_2O_3 se obțin prin dirijarea proceselor de oxidare a metalului sau de reducere a trioxidului de aluminiu. Ambele procese pot conduce la formarea filamentelor monocristaline de safir. Conform principiului menționat, dacă un curent de hidrogen cu umiditate ridicată este trecut peste pulberea de aluminiu, trioxid de aluminiu sau un alt compus al aluminiului la 1300-1500°C, în zona cu temperatură mai scăzută a cuptorului apar cristale aciculare de safir, conform reacțiilor chimice:



În funcție de condițiile de schimb de căldură, se pot obține cristale filiforme, dar și cristale plate, dendrite sau policristale. Creșterea filiformă este favorizată de prezența dislocațiilor elicoidale.

b) Fibre monocristaline de carbură de siliciu

Monocristalele de carbură de siliciu se pot obține prin următoarele metode:

- piroliza unor substanțe organice (de exemplu metiltriclorosilan - CH_3SiCl_3) și reacția dintre compușii volatili de siliciu cu hidrocarburi, într-o atmosferă de protecție sub hidrogen la temperatura de 1500-2000°C;

- reducerea cu carbon a unor silicați la temperaturi de 1700-2000°C; formarea microcristalelor are la bază procese de transfer de masă în stare de vapori;

- piroliza etilenei umede, în tuburi de silice la 1300°C; monocristalele se formează în urma reacției dintre silice și carbon;

- sublimarea carbunii de siliciu în mediu de hidrogen, conform reacției generale:



Filamentele de carbură de siliciu cu diametre mai mici de $10\ \mu\text{m}$ au secțiunea transversală circulară, iar la diametre mai mari de $10\ \mu\text{m}$ filamentele au secțiunea hexagonală, cu discontinuități axiale.

1.2.10. Proprietățile compozitelor ranforsate cu fibre

Materialele compozitele ranforsate cu fibre se caracterizează prin rezistență mecanică ridicată și modul de elasticitate superior, caracteristici datorate fenomenului de preluare de către fibre a sarcinilor la care acestea sunt supuse. Aceste proprietăți nu sunt determinate de barierele aflate în calea mișcării dislocațiilor, ca în cazul metalelor.

Performanțele excepționale de rezistență mecanică ale materialelor compozitelor se datorează suportării sarcinii de către fibre ca urmare a transferării acesteia de la matrice la elementele de ranforsare.

1.2.10.1. Mecanismul transferului de sarcină de la matrice la fibre

În figura 1.11.a) se presupune o fibră încorporată în matrice, dar fără o legătură la interfața fibră-matrice. La aplicarea unui efort asupra ansamblului, fiecare componentă se deformează independent, conform modulului său de elasticitate: fibra rigidă se deformează puțin (cu ΔP), matricea ductilă se deformează mult (cu ΔM).

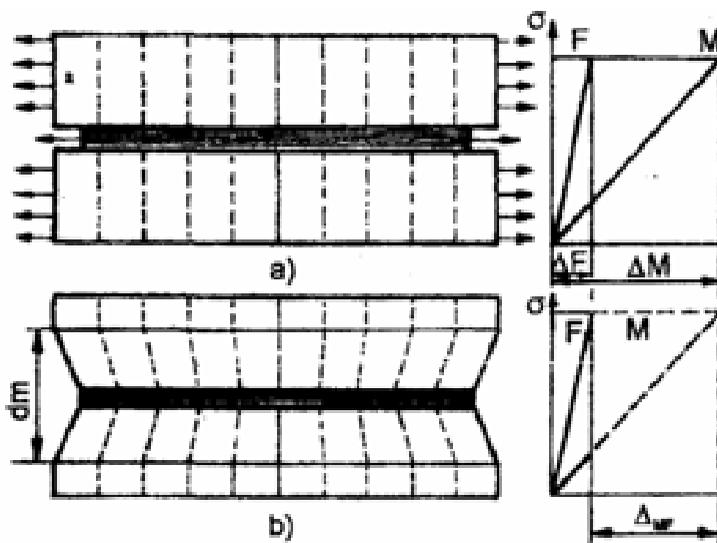


Figura 1.10. Mecanismul transferului de sarcina de la matrice la fibră:
a) fibra nu este solidară cu matricea; b) fibra este solidară cu matricea

În figura 1.11.b) se prezintă un compozit cu legătură chimică la interfață; cele două componente ale ansamblului devin solidare și deformarea matricei este micșorată de prezența fibrei. La interfață, deformarea matricei este mică, fiind egală cu a fibrei, dar pe măsură ce ne îndepărtăm de fibră deformarea matricei crește, ajungând ca la distanța dm influența fibrei să nu se mai exercite și matricea să se deformeze liber; distanța dm reprezintă diametrul de acțiune al fibrei.

Din examinarea figurii 1.11. rezultă că diferența de alungire dintre fibră și matrice Δ_{MF} , datorată deosebirii semnificative dintre modulele lor de elasticitate, este de fapt mecanismul prin care se transferă sarcina de la matrice la fibră în aceste compozite.

1.2.10.2. Lungimea critică și raportul de formă al fibrelor

Pentru a studia influența lungimii critice și a raportului de formă asupra comportării fibrelor în materialul compozit în figura 1.12. se prezintă comportarea fibră - matrice.

La o lungime L și un diametru $2R$ al fibrelor din compozit, tensiunea de întindere maximă σ_f dezvoltată în secțiunea centrală a fibrei poate fi calculată raportând forța tangențială maximă existentă la interfața fibră-matrice (forță egală cu $\tau_{Rm} \cdot 2\pi RL$, unde τ_{Rm} este limita de rupere prin forfecare a matricei), în secțiunea transversală a fibrei:

$$\sigma_f = \tau_{Rm} \cdot \frac{2\pi RL}{\pi R^2} = \tau_{Rm} \cdot \frac{2L}{R} \quad (1.10)$$

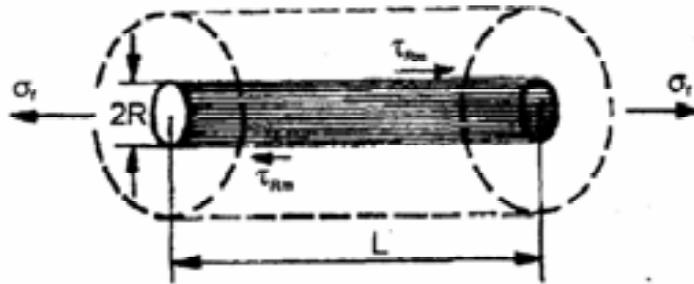


Figura 1.12. Calculul tensiunilor și a lungimii critice a fibrelor

Se constată din relația de mai sus că pentru o matrice cu o anumită rezistență la forfecare (τ_{Rm}), transferul sarcinii mecanice către fibre (respectiv tensiunea de întindere σ_f din fibre) este cu atât mai mare cu cât raportul L/R între lungimea și raza fibrei este mai mare; acest raport este numit raport de formă sau de aspect al fibrelor. Considerând în relația de mai sus fibre de lungime egală cu lungimea critică ($L = l_c$), se poate exprima lungimea critică a fibrelor astfel:

$$l_c = \frac{R}{2} \cdot \frac{\sigma_f}{\tau_{Rm}} \quad (1.11)$$

Relația de mai sus exprimă următorul aspect fizic: cu cât fibrele sunt mai subțiri, cu atât lungimea lor critică necesară pentru transferul eficient al sarcinii de la matrice la fibră este

mai mică. Acest raport recomandă utilizarea cristalelor filiforme perfecte (whiskers de mare rezistență) ca fibre durificatoare în compozite.

Un transfer eficient de sarcină de la matrice la fibre se realizează numai în cazul fibrelor cu lungimea L mai mare ca lungimea critică l_c . Raportul l_c / L se numește raport de transfer al sarcinii, iar valoarea sa trebuie să fie subunitară ($l_c / L < 1$); în caz contrar ($l_c / L > 1$), fibrele nu sunt solícitate suficient și transferul de sarcină nu are loc.

1.2.10.3. Mecanismul durificării cu fibre

Într-un material compozit cu legătură puternică la interfața fibre - matrice, ansamblul se comportă solidar la sarcina aplicată, existând un transfer al sarcinii de la matrice la fibre. Definind gradul de transfer al sarcinii ca fiind raportul E_f / E_m dintre modulul de elasticitate al fibrelor și al matricei, iar gradul de durificare al compozitului ca fiind raportul σ_f / σ_m dintre solícitarea mecanică a fibrelor și a matricei, se constată că proporționalitatea între aceste mărimi depinde de volumul relativ al fibrelor și al matricei (V_f / V_m) din compozit:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = \frac{E_f}{E_m} \cdot \frac{V_f}{V_m} \quad (1.12)$$

Relația exprimă faptul că fibrele din compozit vor fi cu atât mai solícitate cu cât modulul lor de elasticitate este mai ridicat față de al matricei și cu cât fracția în volum a fibrelor în compozit este mai mare. Relația de mai sus este prezentată grafic sub forma diagramei Krock din figura 1.13.

Din examinarea diagramei Krock rezultă următoarele aspecte:

- pentru realizarea unui anumit grad de durificare, proporția de fibre în compozit trebuie să fie cu atât mai mare cu cât gradul de transfer al sarcinii este mai mic;
- combinarea materialelor cu un grad de durificare σ_f / σ_m subunitar nu asigură obținerea unui material compozit durificat;
- combinarea materialelor cu un grad de transfer al sarcinii E_f / E_m subunitar, de asemenea nu poate asigura obținerea unui material compozit durificat eficient.

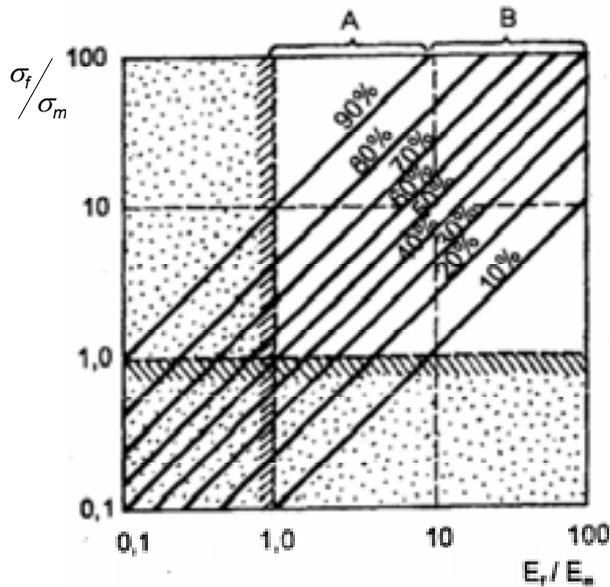


Figura 1.13. Variația gradului de durificare în funcție de gradul de transfer al sarcinii pentru diverse valori ale procentului de fibre în volumul compozitului

În concluzie, rezultă că numai materialele cu un raport al valorilor proprietăților mecanice care le situează în afara zonelor punctate din diagrama Krock pot forma compozite durificate. Materialele situate în zona A pot forma compozite durificate, dar necesită o proporție mare de fibre în compozit; materialele corespunzătoare zonei B pot realiza același grad de durificare utilizând proporții mai mici de fibre în compozit.

1.2.10.4. Propagarea fisurilor în compozitele durificate cu fibre

În cazul compozitelor cu matrice fragilă, comportarea la solicitări mecanice este caracterizată de criteriul Griffith, dat de relația:

$$\sigma_s \geq \sqrt{\frac{\gamma_s \cdot E}{c}} \quad (1.13)$$

în care: σ_s este efortul unitar de tracțiune;

γ_s - tensiunea superficială a materialului;

E - modulul de elasticitate longitudinal;

c - adâncimea fisurii superficiale.

Criteriul Griffith reprezintă condiția pentru propagarea sau stoparea fisurii, și anume: fisura nu se propagă pentru eforturi mai mici decât cel admisibil al materialului respectiv; în schimb, fisura se propagă rapid la eforturi mai mari, ce depășesc valoarea admisibilă.

Criteriul Griffith arată că o concentrare a tensiunilor în vârful fisurii nu se poate modifica în materialele fragile fără propagarea fisurii, ceea ce antrenează automat o micșorare rapidă a razei de curbură la vârful fisurii. În felul acesta, efectul de crestare este cumulativ, tensiunile de la vârful fisurii se măresc și fisura se propagă din ce în ce mai rapid în adâncime. Efectul de crestare se exprimă prin tensiunile normale σ_n la planul fisurii și depind de sarcina aplicată σ_a , de lungimea fisurii c și de raza de curbură δ la vârful fisurii, conform relației:

$$\sigma_n = \sigma_a \sqrt{\frac{c}{\delta}} \text{ sau } \sigma_a = \sigma_n \sqrt{\frac{\delta}{c}} \quad (1.14)$$

Din relațiile de mai sus rezultă că cu cât este mai mică raza de curbură la vârful fisurii, cu atât ruperea se va produce la un efort mai mic, motiv pentru care creștăturile ascuțite sunt periculoase.

Într-un compozit cu matrice fragilă, fisura se propagă conform criteriului Griffith până ce întâlnește o fibră, când fisura va fi ori oprită, ori reflectată de fibră. În condiții normale de efort, fisura va fi oprită de către fibră, deoarece materialul fibrelor are modulul de elasticitate E și tensiunea superficială γ_s mai mare decât ale matricei. Reflexia fisurii se produce în cazul când legătura la interfața fibră - matrice este mai slabă decât fibra.

În cazul compozitelor cu matrice ductilă, propagarea fisurii nu se mai face conform criteriului Griffith, deoarece efectul de crestare nu este cumulativ, matricea se deformează plastic și raza de curbură a fisurii crește. Tensiunea de rupere pentru asemenea materiale este dată de relația Orowan, care conține pe lângă energia superficială γ_s și energia necesară pentru propagarea fisurii prin deformare plastică γ_p :

$$\sigma = \sqrt{\frac{E(\gamma_s + \gamma_p)}{c}} \quad (1.15)$$

Termenul γ_p are valoarea cuprinsă între 10^{-2} și 10 J/cm², iar γ_s este de ordinul 10^{-4} ; deci valoarea relației va fi determinată de γ_p . Comparând relațiile lui Griffith și Orowan se

poate concluziona că o fisură într-un material compozit este la fel de periculoasă ca o fisură de 0,1 microni în sticlă, doar dacă are lungimea de 500 până la 1000 mm. În aplicațiile practice obișnuite astfel de cazuri sunt aproape imposibil de întâlnit.

În cazul compozitelor cu matrice ductilă ranforsate cu fibre ceramice se poate produce fragmentarea fibrelor la creșterea efortului peste anumite limite. Propagarea fisurii este oprită atât de matricea care se deformează plastic, cât și de fragmentele de fibre sparte care preiau o parte din sarcina matricei. Aceste fragmente de fibre, fără defecte, rezistă mai bine la solicitarea care n-a putut fi suportată de fibra întreagă cu defecte.

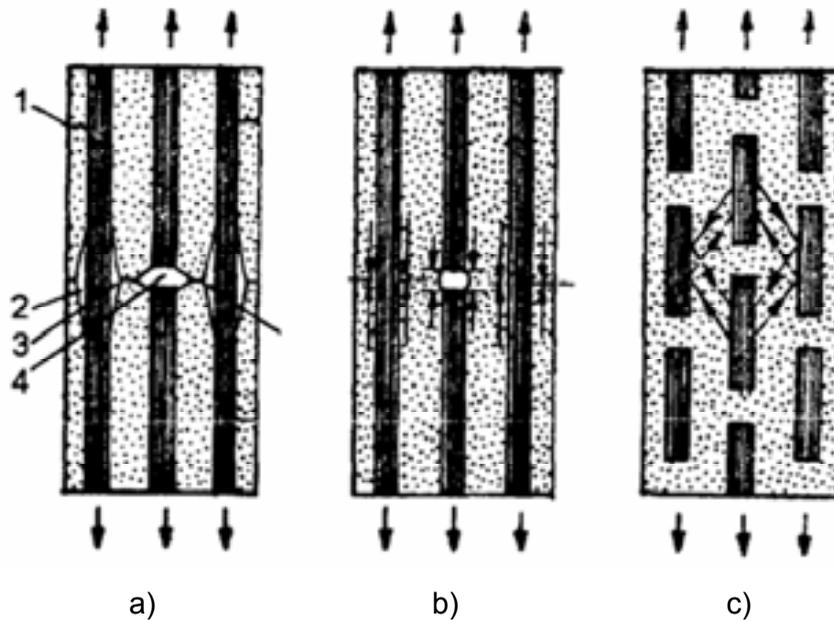


Figura 1.14. Propagarea fisurilor în compozitele durificate cu fibre: a) matrice fragilă; b) matrice ductilă (metalică); c) transferul de sarcină la fragmentele de fibră; (1 -fisură oprită de fibră; 2 -fisură deviată de fibră; 3 -fisură reflectată de fibră; 4 -fibră spartă)

Fibrele ceramice sunt fragile și propagarea fisurilor în ele se produce ușor, așa cum se vede în figura 1.14.

În concluzie, se constată că într-un compozit cu matrice ductilă se pot utiliza fără risc fibre fragile, deoarece spargerea acestora nu antrenează ruperea periculoasă a materialului, din următoarele cauze:

- fisurile nu se pot propaga de la o fibră la alta, deoarece sunt oprite de deformarea plastică a matricei;

-chiar dacă toate fibrele s-ar sparge, sarcina este preluată de fragmentele rezultate; calcule efectuate arată că fragmentele sparte preiau 90% din sarcina suportată de fibrele continui, cu condiția ca lungimea fragmentelor să nu scadă sub valoarea lor critică l_c .

1.2.10.5. Proprietățile specifice ale compozitelor ranforsate cu fibre

Gradul de durificare al compozitului depinde de proprietățile mecanice ale celor două componente ale ansamblului fibre - matrice, precum și de proporția v_f de fibre încorporate în compozit. Cunoscând aceste date, se poate deduce cu o anumită aproximație curba de tracțiune a unui material compozit durificat cu fibre (figura 1.15).

În principiu, această curbă poate cuprinde patru stadii:

- stadiul I corespunde situației când fibrele și matricea se deformează elastic;
- stadiul II corespunde etapei următoare, când fibrele continuă să se deformeze elastic, dar matricea a început să se deformeze plastic;
- stadiul III corespunde etapei când atât fibrele cât și matricea se deformează plastic; -
- stadiul IV corespunde cazului când se produce ruperea compozitului provocată de ruperea fibrelor care antrenează și ruperea matricei.

Cele patru stadii sunt prezente numai când ambele componente, fibre și matrice, sunt ductile; dacă ambele componente sunt fragile curba de tracțiune a compozitului corespunde numai stadiului I al curbelor de tracțiune din figura 1.15.

Proprietățile compozitelor cu fibre continui reprezintă o medie ponderată a proprietăților fibrei și a matricei, fiind influențate sensibil de proporția volumică a fibrelor v_f . Astfel, limita de rupere σ_c și modulul de elasticitate E ale compozitului se calculează cu relațiile:

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (1.16)$$

$$E = E_f V_f + (1 - V_f) E_m \quad (1.17)$$

Rezistența la rupere a compozitului σ_c este determinată de rezistența la rupere a fibrelor σ_f , dar nu și de rezistența de rupere σ_{Rm} a matricei. În relațiile de mai sus, proprietățile matricei sunt reprezentate prin σ_m , care semnifică efortul suportat de matrice la o alungire egală cu alungirea la rupere a fibrelor.

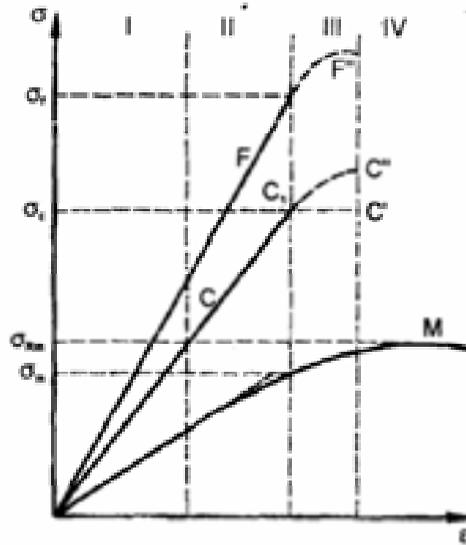


Figura 1.15. Curbele de tracțiune ale compozitelor: M - matrice; C – compozit

În figura 1.16 este prezentată variația liniară a limitei de rupere σ_c a compozitului cu fracția de volum V_f a fibrelor.

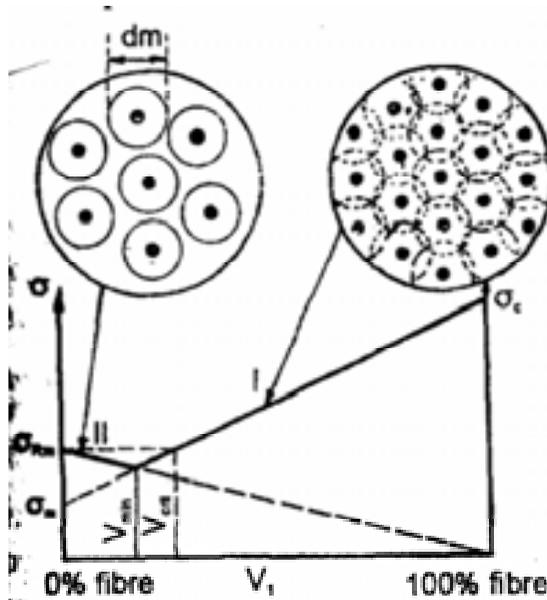


Figura 1.16. Variația rezistenței la rupere a compozitului în funcție de fracția de volum a fibrelor

Comportarea compozitului la rupere corespunde porțiunilor de drepte I și II trasate îngroșat în figura 1.16; dreptele se intersectează în punctul de abscisă V_{min} . La un conținut de fibre sub valoarea minimă (V_{min}), prezența fibrelor micșorează rezistența matricei (fibrele acționând ca goluri); la un conținut de fibre superior valorii V_{min} , rezistența compozitului crește cu fracția de volum a fibrelor, aspect determinat de efectul de suprapunere a câmpurilor de tensiuni ale fibrelor individuale, care se exercită la o distanță egală cu d_m de influență a fibrei. Suprapunerea câmpurilor de tensiuni ale fibrelor produce transferul excesului de sarcină, de la matricea care se deformează plastic la fibre. Rezultă că efectul de durificare propriu-zis al compozitului începe să se manifeste numai peste valoarea critică V_{crit} a fibrelor, dată de relația:

$$V_{crit} = \frac{\sigma_{RM} - \sigma_m}{\sigma_f - \sigma_m} \approx \frac{\sigma_{RM}}{\sigma_f} \quad (1.18)$$

În figura 1.17 este prezentată hașurat regiunea în care se poate situa curba de tracțiune a unui compozit real. Această curbă va fi cu atât mai ridicată și mai apropiată de rezistența fibrelor cu cât fracția volumică a fibrelor din compozit este mai mare.

În comparație cu fibrele continui, fibrele discontinui nu sunt solicitate în extremități și deci tensiunea din fibre trebuie exprimată prin valoarea medie σ_{Fm} calculabilă cu relația:

$$\sigma_{Fm} = \sigma_f \left(1 - \frac{l_c}{2L}\right) \quad (1.19)$$

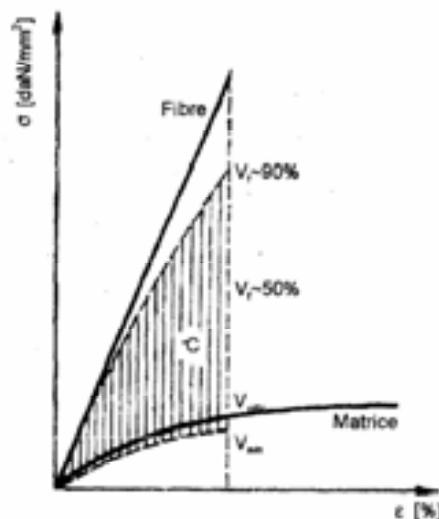


Figura 1.17. Variația curbei de tracțiune a compozitului pentru diverse fracții de volum ale fibrelor

Expresia limitei de rupere a compozitului cu fibre discontinui se calculează cu relația:

$$\sigma_c = \sigma_c \left(1 - \frac{l_c}{L}\right) \cdot V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (1.20)$$

în care: l_c este lungimea critică a fibrelor;

L - lungimea reală a fibrelor.

Relațiile de mai sus pot fi utilizate fie pentru calculul proprietăților mecanice ale compozitului căruia i se cunoaște proporția și proprietățile componentelor fibre - matrice, fie pentru a stabili proporția V_f de fibre necesară pentru a obține un compozit cu rezistența mecanică propusă.

1.3. Structura și proprietățile matricelor din materialele compozite

Matricea materialelor compozite reprezintă faza continuă, care trebuie să aibă capacitatea de a îngloba componenta dispersă, fără să o altereze sau să o distrugă.

În majoritatea cazurilor matricea reprezintă partea plastică a compozitelor, având o rezistență mecanică mai scăzută decât materialul complementar pe care îl include.

Matricea materialelor compozite poate fi metalică, ceramică și polimerică; indiferent de natura sa, matricea trebuie să îndeplinească unele condiții de bază, și anume:

- să fie ductilă, plastică și deformabilă;
- să aibă modul de elasticitate ridicat;
- să realizeze o bună legătură la interfața matrice - material complementar;
- să asigure o bună distribuție a sarcinii între matrice și materialul ranfort înglobat.

Alegerea materialului matricei se face în funcție de scopul urmărit și de posibilitatea de realizare a interfeței coerente dintre matrice și materialul complementar.

1.3.1. Matrice metalice

Cele mai utilizate materiale metalice de matrice în realizarea compozitelor sunt: aluminiul și aliajele sale, titanul și aliajele sale, oțelul inoxidabil austenitic, magneziul și aliajele sale, metalele nobile platinice, precum și unele superaliaje.

Metalele prezintă unele proprietăți specifice pentru a fi utilizate ca matrice: proprietăți mecanice bune, conductivitate termică și electrică mare, rezistență ridicată la aprindere,

stabilitate dimensională, capacitate ridicată de prelucrare, porozitate scăzută etc. De asemenea, se menționează două dintre proprietățile de excepție ale materialelor metalice în comparație cu alte materiale, și anume: rezistența mecanică specifică (σ_r/ρ) și modulul de elasticitate specific (E/ρ), proprietăți atribuite mai ales aliajelor de titan și de magneziu, care le fac de neînlocuit în anumite domenii de vârf ale tehnicii.

Cele mai utilizate materiale metalice sub formă de matrice în structura compozitelor sunt aliajele de aluminiu și titan, datorită proprietăților specifice ridicate ca: densitate mică, conductivități termice și electrice ridicate, prelucrabilitate mecanică și prin deformare plastică bune și a proprietăților excelente de rezistență la coroziune în diferite medii.

Tabelul 1.16. Proprietățile termofizice ale principalelor metale și aliaje utilizate ca matrice

Materialul metalic	Căldura specifică [kJ/kg·K]	Conductivitatea termică [W/m·K]	Coeficientul de dilatare [$10^{-6}/^{\circ}\text{C}$]
Aluminiu tehnic	0,896	203	23,40
Aliajele aluminiului	0,785-0,980	130-247	22,90-23,60
Cupru tehnic	0,383	390	18,30
Aliajele cuprului	0,376-0,439	189-391	16,20-18,30
Magneziu tehnic	1,017	149	26,80
Aliaje de magneziu	1,050	100-107	26,10-26,60
Titan tehnic	0,611	15,40	12,00
Aliaje de titan	0,540-0,670	6,60-19,00	9,00-9,50
Zinc tehnic	0,385	110,00	29,00
Nichel tehnic	0,445	65,00	10,00
Zirconiu	0,272	21,10	6,80
Argint	0,234	418,70	19,68
Aur	0,129	300,00	14,20
Niobiu	0,268	53,00	7,10
Oțel inoxidabil	0,500	16,20	17,20

În ultimul timp s-au impus titanul și aliajele sale, care prezintă o ductilitate ridicată și o bună interacțiune cu faza dispersă. Aliajele de titan cu Al, V, Mo, Cr etc. au densități mici,

rezistență la rupere bună, fragilitate redusă și coeficient de dilatare liniară mic - de 1,4 ori mai mic decât al fierului și de 2,8 ori mai redus decât al aluminiului, chiar și la temperaturi ridicate. Unele proprietăți termofizice ale principalelor materiale metalice utilizate ca matrice sunt prezentate în tabelul 1.16.

Se constată că metalele și aliajele ușoare, cum sunt cele cu baza aluminiu sau magneziu și într-o măsură mai mică titan, au căldura specifică cu mult mai mare decât cea a metalelor grele sau a celor cu temperatură mare de topire. Aceasta are drept consecință o capacitate mai bună de umplere a formelor și de penetrare în spațiile înguste dintre elementele de ranforsare. Matricele din metale sau aliaje ușoare se solidifică mai greu ceea ce poate conduce la o segregare mai puternică a particulelor de ranforsare a compozitelor.

1.3.2. Matrice ceramice

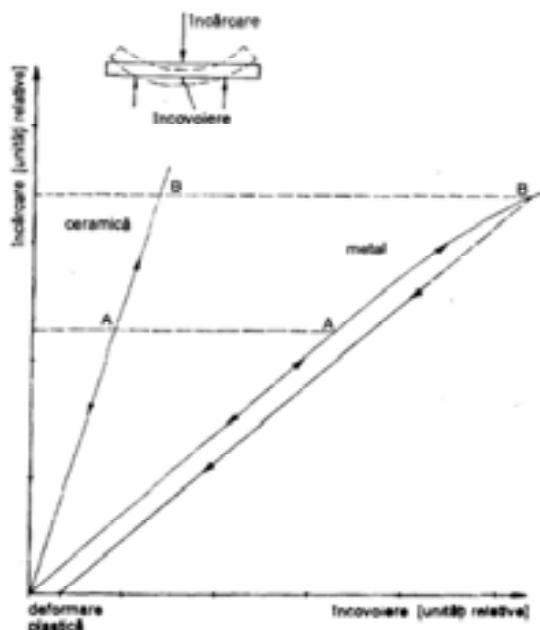


Figura 1.18. Comparație între comportarea la deformare a oxizilor ceramici și a metalelor

Materialele ceramice se caracterizează prin unele proprietăți specifice - duritatea, refractaritatea și mai ales o înaltă rezistență la coroziune. Spre deosebire de metale,

ceramicile au proprietăți mecanice mai modeste, mai ales în privința plasticității și ductibilității

Astfel, dacă se compară rezistența la încovoiere între cele două grupe de materiale se obține diagrama din figura 1.18, de unde rezultă gradul de deformare redus al ceramicelor, cu lipsa totală a deformării plastice.

Tabelul 1.17. Principalele proprietăți ale unor oxizi metalici ce intră în componența ceramicelor

Oxidul ceramic	Faza cristalină	Densitatea , [g/cm ³]	Modulul Young[N/mm ²]	Rezistența la compresiune, [N/mm ²]	Rezistența la încovoiere, [N/mm ²]	Duritatea,(HV)	Căldura specifică, [kJ/kg K]	Conductivitatea termică, [W/m K]	Conductivitatea electrică, [Ω^{-1} cm ⁻¹]	Coeficientul de dilatare, [10 ⁻⁶ /K]	Temperatura de topire, [°C]
Al ₂ O ₃	Corindon	4,00	38x10 ⁴	4000	400	23	0,862	0,192	<10 ⁻¹⁵	6	2050
MgO	Periclaz	3,57	9x10 ⁴	160	130	-	0,982	0,368	<10 ⁻¹⁶	11	2800
ZrO ₂	Badelait	6,10	17x10 ⁴	2100	150	16	0,526	0,017	<10 ⁻⁸	8-12	2715
BeO	Wurțit	3,02	31x10 ⁴	1400	200	1,5	0,035	2,645	<10 ⁻¹⁶	5	2650
ThO ₂	Fluorina	10,05	14x10 ⁴	1500	-	80	0,228	0,123	<10 ⁻¹²	9,6	3300
MgAl ₂ O ₄	Spinel	3,60	23x10 ⁴	1000	150	2,07	0,806	0,168	<10 ⁻¹²	6,7	2135

Din tabelul 1.17. rezultă că ceramicile au conductivitatea termică, coeficientul de dilatare termică și temperatura de topire mult mai mari decât ale metalelor și aliajelor de

matrice. Rezistența la compresiune a ceramicelor este bună, chiar ridicată la unele dintre ele, însă rezistența la încovoiere este foarte mică. Densitatea, modulul Young și duritatea sunt foarte diferite funcție de natura și proprietățile oxizilor. Proprietatea caracteristică a matricelor ceramice constă în faptul că ruperea are un caracter fragil, spre deosebire de metale la care ruperea este ductilă. Prin ranforsarea cu particule sau fibre caracteristicile materialelor ceramice se îmbunătățesc radical, astfel rezistența mecanică la rupere crește mult, iar gradul de deformare elastică se ameliorează.

1.3.3. Matrice carbonice

Carbonul este un biomaterial total inert care nu este toxic și nici nu are reacții periculoase în prezența țesuturilor organismelor vii sau în contact cu sângele. Formele sub care carbonul se poate folosi ca biomaterial inert sunt: carbonul pirolitic, carbonul vitros și carbonul sub formă de grafit. Carbonul poate avea structuri care variază de la carbon aproape amorf la grafit înalt cristalizat. În oricare structură, mare parte a atomilor de carbon sunt dispuși în plane hexagonale cu legături covalente (figura 1.19).

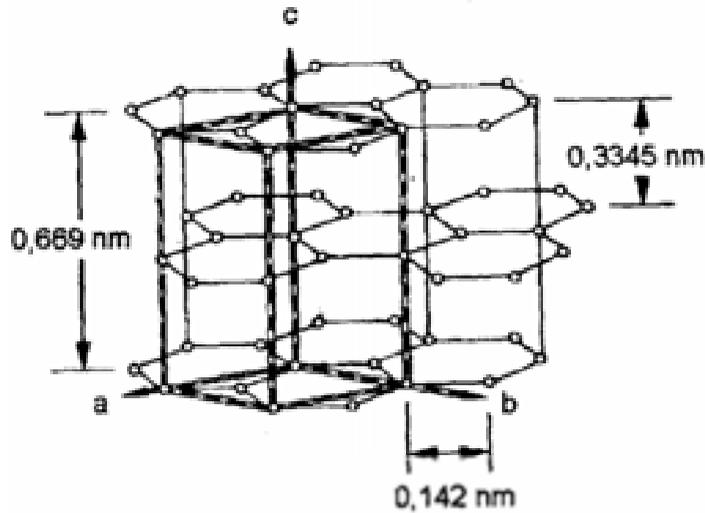


Figura 1.19. Structura grafitului

Unul din electronii de valență ai fiecărui atom se poate deplasa liber în planul rețelei, aspect ce îi conferă conductivitate electrică ridicată chiar dacă aceasta este anizotropă.

Legătura între planele bazale ale structurii este mai puternică decât legăturile Van der Waals dintre aceste plane, de aceea se presupune că acestea sunt de tip încrucișat, de unde rezultă și remarcabilele proprietăți de lubrifiere ale grafitului.

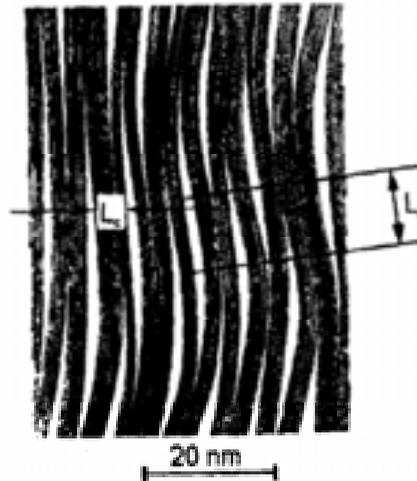


Figura 1.20. Structura microfibrilară a fibrelor de carbon

Legăturile atomice din cadrul planelor bazale, cât și legăturile dintre aceste plane oferă anizotropie cristalelor individuale, dar cum acestea sunt dispersate uniform, întreg segregatul cristalin devine izotrop. Un model al structurii fibrelor de carbon - model microfibrilar - este prezentat în figura 1.20.

Energia este absorbită printr-un mecanism care include, conform figurii 1.21, dezlipirea fibrelor de matrice, frecarea după dezlipire și smulgerea fibrelor rupte.

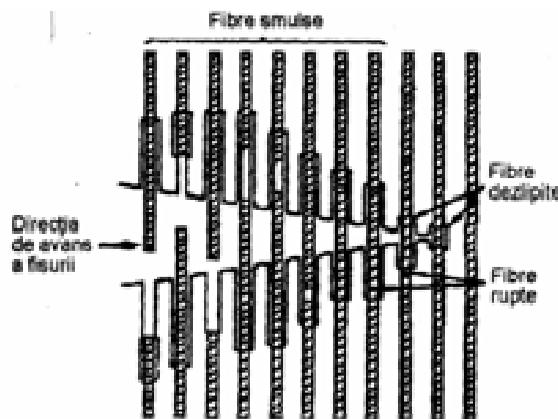


Figura 1.21. Modul de propagare a fisurii în cazul unui compozit pe bază de carbon ranforst cu fibre

Matricele carbonice trebuie să aibă modulul de elasticitate egal sau mai mare decât al fibrelor de ranfort, pentru a absorbi energia generată în timpul solicitărilor și a facilita transferul uniform de sarcină de la o fibră la alta. Matricea trebuie să aibă o bună tenacitate și un răspuns de natură ductilă la solicitări.

1.3.3.1. Obținerea și proprietățile matricelor pe bază de carbon

■ Carbonul pirolitic amorf se obține prin piroliza unor precursori pe bază de carbon aflați în stare solidă, lichidă sau gazoasă, la temperaturi ridicate (circa 3000°C) în mediu controlat. Ca materiale precursore pentru fabricarea matricelor din carbon amorf pirolitic se menționează:

- rășinile termoplastice sub formă de gudron rezultat la cocsificarea cărbunelui;
- rășini termorigide, ca: rășini furfurilice și fenolice;
- hidrocarburi gazoase, ca: metan, propan, acetilenă, benzen.

Carbonul, pirolitic este cel mai utilizat material carbonic în realizarea de implanturi, deoarece are proprietăți de rezistență superioare celorlalte materiale carbonice.

■ Carbonul vitros se obține prin descompunerea termică a unor polimeri organici cu legături transversale în moleculă ca fenolformaldehida, celuloza și poliacrilonitril la temperaturi înalte, în medii controlate și care nu se pot grafitiza. Fasonarea pieselor din carbon vitros se face prin metode aplicabile în industria maselor plastice. Eliminarea produselor gazoase în timpul arderii are loc fără afectarea formei geometrice a piesei, contracția este uniformă, izotropă și se obține o precizie dimensională de $\pm 0,01$ mm.

Carbonul vitros se caracterizează prin densitate redusă, similară sticlelor, deși porozitatea și permeabilitatea sunt mici, dar și prin duritate mare (6-7 pe scara Mohs).

■ Grafitul pirolitic se obține prin depunerea în stare de vapori a carbonului rezultat din piroliza gazului metan, care este trecut la presiune joasă, în mod continuu, printr-un cuptor. Carbonul elementar astfel obținut se depune pe suprafața unui suport (de exemplu element de proteză metalică), la temperatura de circa 2100°C. Temperatura de depunere

este un factor critic în dirijarea formării structurii grafitului rezultat. Grafitul pirolitic se depune ca o structură bine ordonată, cu axa c a cristalelor normală la suprafața suportului; depunerea prezintă o orientare foarte accentuată. Orientarea este definită ca numărul de cristale cu axa c aliniată perpendicular la suprafața-suport și numărul de cristale cu axa c aliniată paralel la suprafață. În grafitul pirolitic au fost obținute grade diferite de orientare, până la 1000 la 1. Densitatea grafitului obținut se situează în limitele 70-90% din densitatea teoretică.

Tratarea grafitului pirolitic în procesul de obținere la temperatura de 2900°C, timp de 24 de ore, determină o creștere de aproape 3 ori a conductivității termice la temperatura camerei. Proprietățile mecanice ale diferitelor tipuri de materiale carbonice sunt prezentate în tabelul 1.18.

Tabelul 1.18. Proprietățile mecanice ale diferitelor tipuri de carbon

Proprietatea	U.M.	Grafit	Carbon vitros	Carbon pirolitic
Densitatea aparentă	g/cm ³	1,55	1,57	1,5-2,0
Modulul de elasticitate	GPa	24	100	28
Rezistența la compresiune	MPa	138	420	517
Tenacitatea	MPa√m	6,3	6,5	4,8

Din tabelul de mai sus rezultă valorile ridicate ale proprietăților mecanice pentru carbonul vitros în comparație cu restul de materiale carbonice.

Capitolul II

MATERIALE COMPOZITE CU MATRICE METALICĂ

Materialele compozite cu matrice metalică sunt materiale metalice anizotrope obținute prin încorporarea unor componenți metalici sau nemetalici într-o masă metalică și care au proprietăți noi și superioare materialelor din care sunt constituite. Sunt materiale eterogene care constau din două sau mai multe componente, puternic legate între ele, care prezintă proprietăți excepționale în direcții și plane bine definite.

Materialele compozite cu matrice metalică, obținute prin încorporarea sintetică în masa metalică de bază a unor faze cu structură și proprietăți diferite, intim legate de aceasta, sunt materiale eterogene cu proprietăți noi, superioare materialelor din care sunt construite.

Capacitatea de a-și menține proprietățile și la temperaturi ridicate, stabilitatea ridicată la condiții agresive de coroziune, rezistența ridicată la oboseală și fisurare, greutatea specifică redusă și proprietățile tribologice superioare fac din acestea o clasă potențială de materiale ale viitorului.

Dezvoltarea în continuare a unor ramuri de vârf ale tehnicii precum astronautica, aeronautica, tehnica nucleară, tehnica transporturilor terestre și maritime, instalații în chimie și metalurgie etc. necesită frecvent înlocuirea materialelor clasice cu materiale noi cu proprietăți deosebite, cum sunt materialele compozite. Câteva dintre aplicațiile potențiale imediate ale acestora sunt: palete ale turbinelor motoarelor cu reacție, blocuri de motor, pistoane, bolțuri de pistoane, supape, discuri de frână, bare de direcție, bucșe și lagăre ușoare cu alunecare uscată, țevi de tun, sistemul de ghidare al proiectilelor, cutia de transmisie a elicopterelor etc [61].

Datorită dependenței strânse dintre proprietățile fazelor constitutive și tehnologia de fabricație, pentru realizarea acestor materiale au fost investigate o multitudine de procedee. Aplicarea unor tehnologii avansate de infiltrare a fibrelor sau de preparare a

suspensiilor de particule în metalul lichid, urmate de procedee speciale de turnare: continuă, centrifugală, în stare semisolidă, prin matrițarea lichidului, sau de solidificare rapidă, va permite dezvoltarea producției de astfel de materiale.

Principalele dificultăți la realizarea materialelor compozite cu matrice metalică sunt legate de procesele de la interfață care sunt determinante în transferul componentelor de ranforsare dintr-o fază în alta. Investigațiile asupra fenomenelor de la interfață [14], [37], [55], [56], [82], [95], [113] au pus în evidență rolul tensiunilor interfazice și a unghiului de contact asupra umectării și a adeziunii dintre faze. Cercetări asupra rolului acestor fenomene la transferul de la gaz la lichid al elementelor de ranforsare au fost întreprinse de Rohatgi [138] și Ștefănescu [162] care nu au ajuns însă la o relație practică de calcul a parametrilor de proces. Toate cercetările referitoare la transferul particulelor din lichid în solid [9], [134], [150], [162], [164], [170] pleacă de la considerentul că în apropierea interfeței forțele predominante sunt cele date de energiile interfaciale.

Deși costurile de fabricație sunt destul de ridicate se manifestă un interes major pentru proiectarea și producerea de repere turnate sau laminate din materiale compozite cu matrice metalică, destinate unor domenii de vârf ale tehnicii. Explicația constă în faptul că în unele cazuri materialele clasice, omogene, nu pot satisface cerințele grele din timpul exploatării, precum: funcționarea la temperaturi ridicate, stabilitate dimensională, caracteristici mecanice deosebite în anumite direcții, duritate deosebită, rezistență mare la uzură, proprietăți deosebite de antifricțiune, capacitate de amortizare etc.

2.1. Clasificare

Clasificarea materialelor compozite cu matrice metalică se poate face după următoarele criterii:

- a. După natura matricei metalice:
 - compozite cu matricea dintr-un metal: Al; Cu; Ni; Mg; Ti; Zr etc.
 - compozite cu matricea dintr-un aliaj: aliaj de Al; aliaj de Cu; aliaj de Ti etc.
- b. După forma geometrică a componentilor încorporați:
 - compozite cu fibre lungi continue;

- compozite cu fibre scurte;
- compozite cu whiskers;
- compozite cu particule.

c. După natura și caracteristicile componentelor încorporați:

- compozite ranforsate cu componente metalici duri;
- compozite ranforsate cu componente metalici cu proprietăți deosebite (magnetism; conductibilitate electrică; conductibilitate termică; sticle metalice etc.);
- compozite ranforsate cu nemetale (grafit; bor; carbon);
- compozite ranforsate cu compuși chimici (SiO_2 ; Al_2O_3 ; MgO ; TiC ; TaC ; NiC ; WC ; W_2C ; ZrC ; B_4C ; zircon; mică; sticlă etc.).

d. După orientarea spațială a componentelor și a modului de realizare și prezentare:

- compozite în strat sau cu structură stratificată (placatele; bimetalele; materialele metalice tip sandwich);
- compozite cu elemente corpusculare din materiale dure, metalice sau nemetale, în dispersie în matricea moale;
- compozite cu elemente corpusculare din materiale moi pentru utilizări tribologice;
- compozite de penetrație (permeabile) în care componentele formează un schelet condiționat și întrețesut tip fagure pentru materiale de contact sau materii prime pentru electrozi);
- compozite ranforsate cu fibre continue în care fibrele sunt sau nu așezate ordonat;
- compozite ranforsate cu fibre discontinue;
- compozite tip spumă;
- compozite obținute prin solidificare dirijată.

e. După starea materialului matricei de preparare:

- compozite preparate din fază solidă, când se realizează un amestec perfect între particulele fazei metalice, ce vor forma viitoarea matrice și cele ale fazei nemetale;
- compozite preparate dintr-o matrice aflată în stare lichidă în care sunt încorporate particule sau fibre.

2.2. Proprietăți ale materialelor compozite cu matrice metalică

Spre deosebire de metalele pure și de aliaje, care au un spectru definit de proprietăți, la materialele compozite s-a realizat asocierea și combinarea proprietăților diferitelor materiale până la realizarea unui material nou și cu proprietăți noi. Deoarece între materialele compozite cu particule și cele cu fibre există o mare diferență în modul de preparare și în privința proprietăților, se impune o analiză separată a acestora.

2.2.1. Compozite cu matricea metalică ranforsată cu fibre

În multe domenii ale tehnicii sunt solicitate materiale cu greutate specifică redusă care trebuie să posedă o rezistență și o rigiditate extrem de ridicată într-o anumită direcție, precum și o mare stabilitate la temperaturi ridicate. În figura 2.1. sunt date rezistențele specifice ale metalelor, ale maselor plastice și ale metalelor întărite cu fibre, raportate la greutatea specifică.

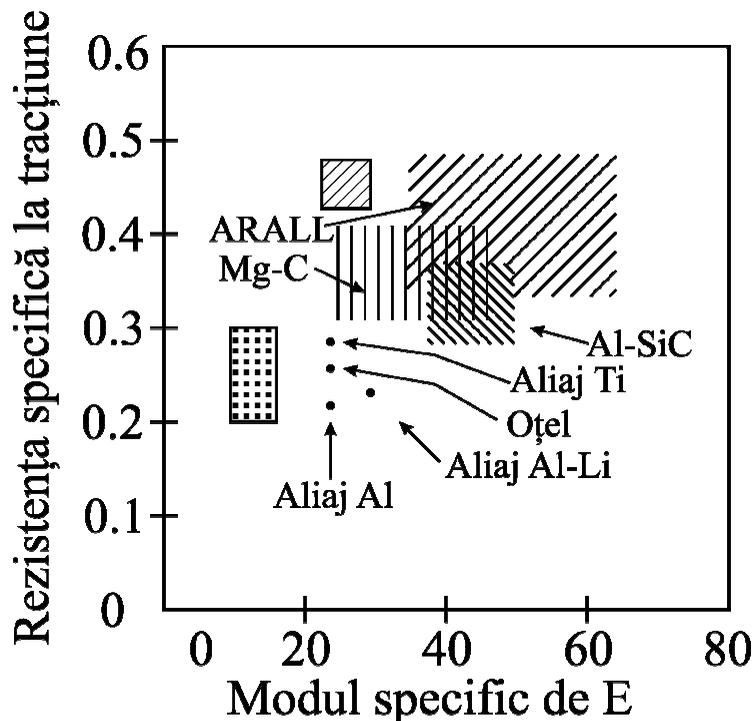


Figura 2.1. Variația rezistenței specifice la tracțiune și a modulului de elasticitate a diferitelor materiale compozite cu fibre cvasiizotrope în comparație cu unele aliaje metalice.

Caracteristicile cele mai importante ale materialelor compozite cu matrice metalică sunt hotărâtor influențate de proprietățile matricei metalice, ale elementelor de ranforsare și în mod deosebit de cele ale interfeței matrice – ranfort.

O particularitate importantă a materialelor compozite cu matrice metalică este aceea că prin ranforsare cu fibre, whiskersi sau particule se produc schimbări microstructurale în matrice ceea ce conduce la îmbunătățirea proprietăților mecanice precum rezistența și tenacitatea.

Metalele și aliajele ranforsate cu fibre se recomandă prin:

- stabilitate mare la temperaturi ridicate (în special cele armate cu fibre de SiC sau de Borsic);
- ductilitatea și rigiditatea matricei metalice, ceea ce îmbunătățește proprietățile de rezistență la forfecare în timpul laminării, rezistență la compresiune, rezistență la tracțiune perpendicular pe direcția fibrelor, comportarea bună la fisurare;
- creșterea rigidității matricelor cu modul de elasticitate mai ridicat, la o sollicitare sub limita de curgere a matricei;
- proprietăți fizice deosebite cum sunt conductibilitatea electrică și termică, cât și proprietățile magnetice, constituie avantajele pentru multe cerințe tehnice;
- coeficient de dilatație termică scăzut ca urmare a întăririi cu fibre, aceste compozite fiind considerate dimensional stabile;
- stabilitate față de influența mediului cum ar fi razele ultraviolete, umiditatea, substanțele chimice;
- impermeabilitatea la gaze și lichide.

Aceste proprietăți nu depend numai de natura matricei metalice sau a fibrelor ci și de procentul volumetric dintre acestea. Proprietățile mecanice sunt cu atât mai ridicate cu cât procentul volumetric de fibre este mai mare. În figura 2.2. este ilustrată dependența valorii obținute la proba de întindere față de procentul volumetric de fibre, pentru aluminiul ranforsat unidirecțional cu fibre de carbon.

O influență deosebită asupra proprietăților mecanice ale materialelor compozite o are și direcția de orientare a fibrelor. Orientarea fibrelor în matricea metalică determină o anizotropie evidentă a proprietăților mecanice, așa cum se vede în figura 2.3.

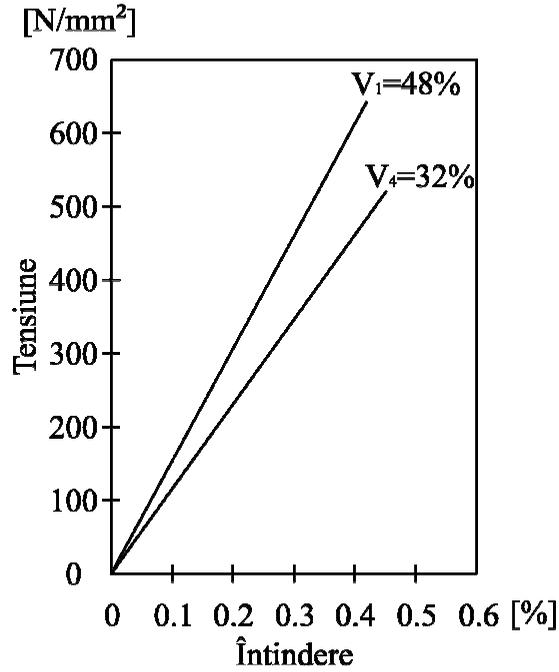


Figura 2.2. Comportamentul tensiune – întindere a aluminiului ranforsat unidirecțional cu fibre de carbon. Influența procentului volumetric de fibră.

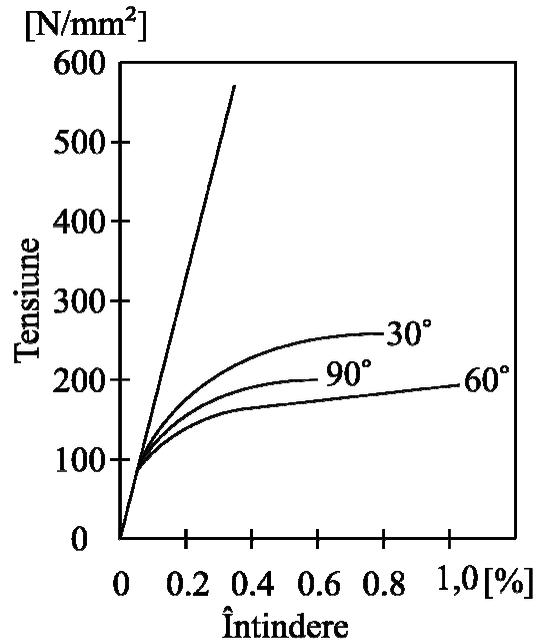


Figura 2.3. Comportamentul tensiune – întindere a aluminiului ranforsat cu fibre. Influența direcției de întindere față de direcția de aliniere a fibrelor.

O altă proprietate importantă a metalelor ranforsate cu fibre este marea rezistență la

uzură. În figura 2. 4. este ilustrată diminuarea coeficientului de uzură comparativ cu cel al aliajelor convenționale.

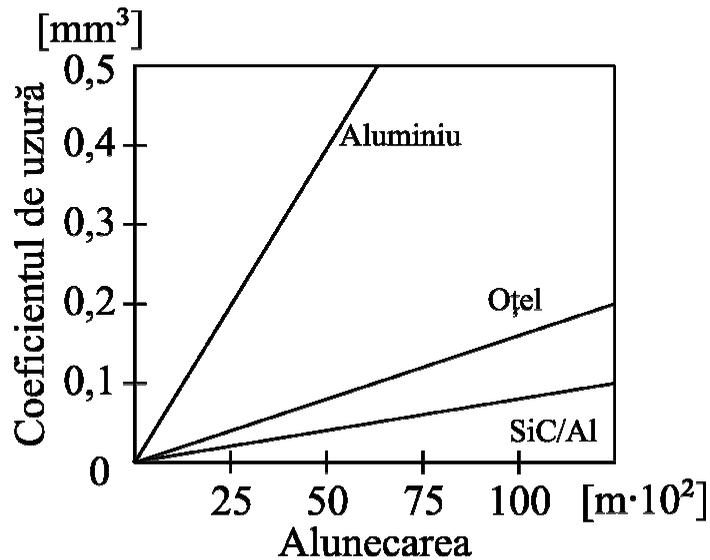


Figura 2.4. Rezistența la uzură a aluminiului ranforsat cu whiskers de SiC în comparație cu aliajele neranforsate.

Rezistența bună la temperaturi ridicate a materialelor compozite ranforsate cu fibre este prezentată în figura 2.5.

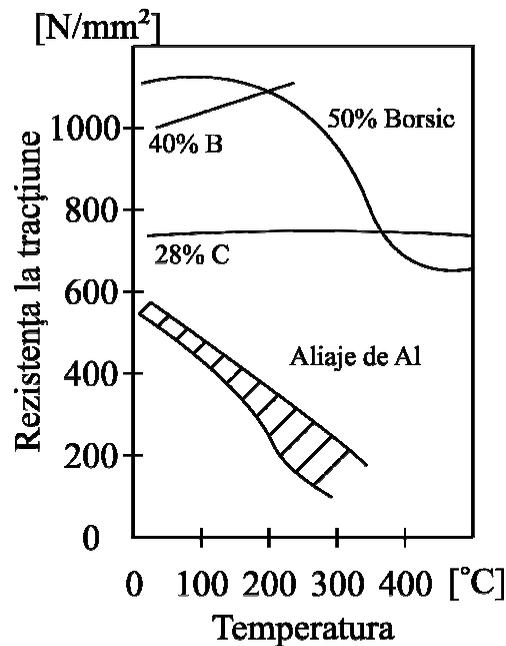


Figura 2.5. Dependența de temperatură a rezistenței la tracțiune a aluminiului ranforsat cu fibre.

Dacă în cazul aluminiului neranforsat, la creșterea temperaturii se constată o scădere evidentă a rezistenței la întindere, în cazul aluminiului ranforsat cu fibre se observă doar o diminuare ne semnificativă a acesteia. Obținerea unor compozite cu matrice metalică cu coeficienți de dilatare foarte reduși, chiar zero, a făcut posibilă utilizarea acestora în domeniile aerospațiale, unde variațiile de temperatură sunt mari. Astfel de compozite sunt cele cu matricea din aliaje de aluminiu, ranforșată cu fibre de carbon, care rezistă până la 500°C, sau cele cu matricea din aliaje de magneziu armată cu fibre de carbură de siliciu.

2.2.2. Compozite metalice cu particule

La aceste materiale modificarea proprietăților mecanice este mai puțin spectaculoasă decât în cazul compozitelor ranforsate cu fibre, în schimb se îmbunătățesc semnificativ proprietățile tribologice, rezistența la uzare și amortizarea șocurilor. Particulele moi ca cele de grafit, de carbon, sau de mică, îmbunătățesc proprietățile de antigripaj ale aliajelor, iar cele dure precum: SiC; Al₂O₃; WC; TiC; Zircon; Carbură de bor etc. măresc rezistența la abraziune a acestora. Astfel, după datele unor cercetători, influența grafitului asupra rezistenței la uzură în cazul unei presiuni pe suprafață de 25 kg/cm², pentru unele aliaje de aluminiu este prezentată în figura 2.6., iar pentru unele aliaje de cupru în figura 2.7.

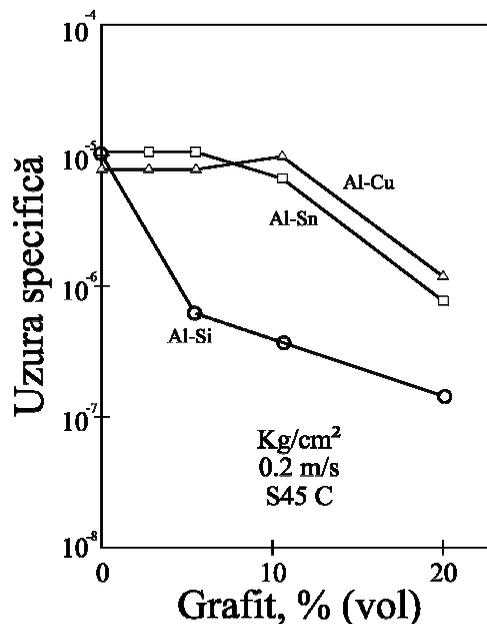


Figura 2.6. Efectul grafitului asupra uzurii specifice a aliajelor de aluminiu

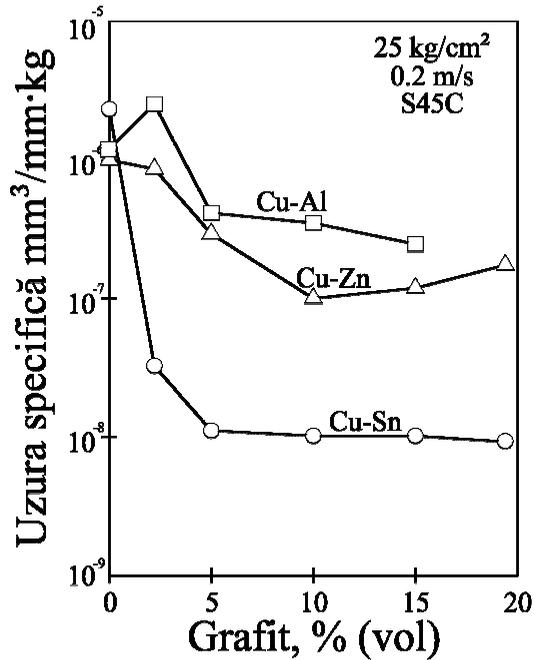


Figura 2.7. Efectul grafitului asupra uzurii specifice a aliajelor de cupru

Dacă rezistența la uzură a compozitelor metalice cu particule se îmbunătățește pe măsura îmbogățirii în particule, în schimb rezistența mecanică și alungirea se micșorează.

În figura 2.8. și în figura 2.9. se constată că la creșterii conținutului volumetric în grafit aliajele de aluminiu și respectiv cele de cupru își înrăutățesc proprietățile mecanice.

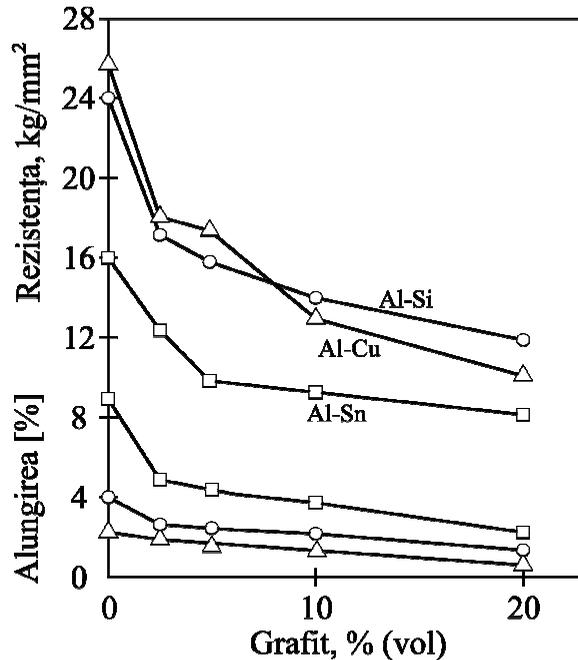


Figura 2.8. Efectul grafitului asupra rezistenței și alungirii aliajelor de aluminiu turnate.

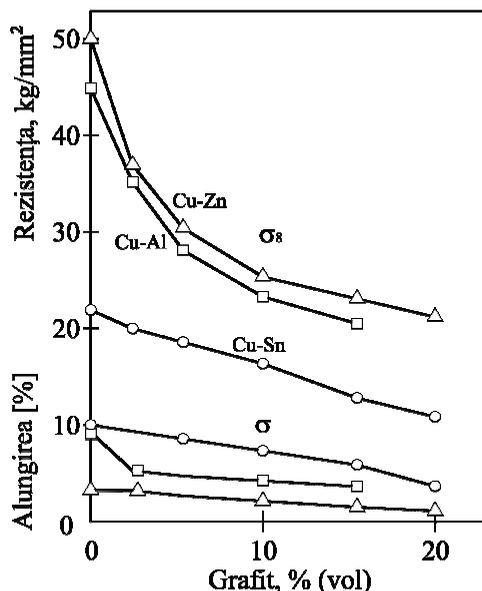


Figura 2.9. Efectul grafitului asupra rezistenței și alungirii aliajelor de cupru turnate.

De aceea adaosurile de particule pentru producerea de materiale de antifricțiune se fac până la concentrații care să asigure încă o rezistență mecanică corespunzătoare.

Adaosurile de particule îmbunătățesc capacitatea de amortizare și conductibilitatea aliajului de matrice. Dispersarea pulberii de grafit în aliaje de aluminiu și cupru mărește capacitatea de amortizare la temperaturi înalte, la valori superioare celor corespunzătoare aliajelor comerciale de amortizare ca cele Mn – Cu și fontele de turnătorie, figura 2.10.

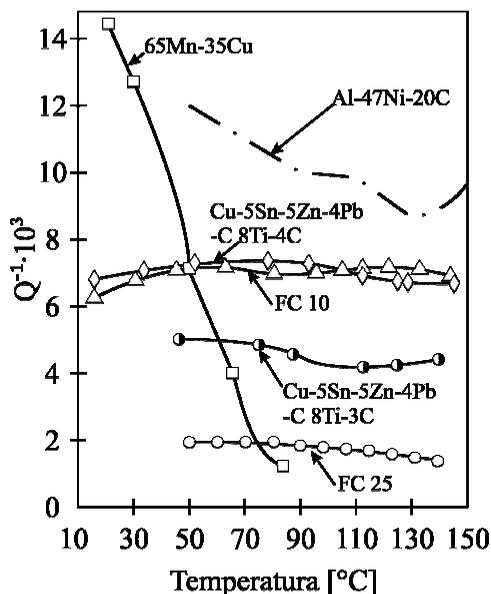


Figura 2.10. Dependența de temperatură a capacității de amortizare a aliajelor turnate cu grafit dispersat.

2.2.3. Estimarea proprietăților materialelor compozite

Rezistența la întindere, modulul de elasticitate și densitatea compozitelor cu matrice metalică pot fi, în general, estimate din regula amestecului. Conform legii amestecului modulul de elasticitate se determină ca o simplă suprapunere a contribuțiilor reale ale fazelor constituente la proprietatea generală:

$$E_c = E_m \times V_m + E_f \times V_f \quad (2.1)$$

în care: E_c , E_m , E_f , reprezintă modulul de elasticitate al compozitului, al matricei metalice și respectiv al fibrelor, iar

V_m , și V_f sunt fracțiile volumice ale matricei și respectiv ale fibrelor sau particulelor existente în matrice.

Relația (2.1) este valabilă și pentru direcția longitudinală a fibrelor. Relații similare sunt valabile și pentru rezistența la întindere a aliajelor Al – Li armate cu α Al_2O_3 a aliajelor Al – Si cu particule dispersate de zircon și în multe alte situații. Modulul compozitului în direcție transversală, atunci când acesta conține fibre, se determină conform ecuației:

$$\frac{1}{E_t} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{1-V_f}{E_m} \quad (2.2)$$

Rezistența compozitului, σ_L în direcția fibrei se calculează cu ecuația:

$$\sigma_L = \sigma_{fu} \left\{ \left(\frac{K_0 - 1}{K_0} - \frac{S_c}{2S} \right) V_f + \frac{1}{K_0} \right\} \quad (2.3)$$

în care: σ_{fu} – este rezistența ultimă la rupere a fibrei;

S - este jumătate din raportul dintre lungimea fibrei și diametrul ei;

$S_c = \frac{\sigma_{fu}}{2\tau_i}$, τ_i fiind tensiunea de forfecare interfacială dintre fibră și matrice;

$$K_0 = \frac{E_f}{E_m}$$

Ecuția (2.3) este aplicabilă la compozitele metalice cu fibre relativ lungi ($S \geq S_c$). Pentru compozitele metalice armate cu fibre scurte ($S \leq S_c$) rezistența longitudinală la rupere σ_{Ly} a compozitului este dată de ecuația:

$$\sigma_{Ly} = V_f \times S \times \tau_i + (1 - V_f) \sigma_{my} \quad (2.4)$$

în care: σ_{my} – este rezistența la rupere a materialului matricei.

Pentru compozitele cu matricea metalică imperfect legată la fibră rezistența la rupere transversală este dată de:

$$\sigma_{ry} = V_f \times \sigma_i + (1 - V_f) \sigma_m \quad (2.5)$$

în care: σ_i – este rezistența interfacială la întindere a compozitului, iar

σ_m – este rezistența la întindere a matricei.

Coefficientul de dilatare termică în direcția longitudinală și transversală fibrelor este dat de ecuațiile:

$$\alpha_L = \frac{\alpha_f V_f K_0 + \alpha_m (1 - V_f)}{(K_0 - 1) V_f + 1} \quad (2.6)$$

$$\alpha_T = \frac{\alpha_{Tf} V_f + (1 - V_f) \alpha_{Tm} + V_f (1 - V_f) (v_f E_m - v_m E_f)}{V_f E_f + (1 - V_f) E_m (\alpha_{Lf} - \alpha_{Lm})} \quad (2.7)$$

în care: α_{Tf} și α_{Tm} – sunt coeficienții de dilatare termică ai fibrei și matricei în direcție transversală, iar

v_f și v_m – sunt coeficienții lui Poisson pentru fibră, respectiv matrice.

2.3. Domenii de utilizare

Compozitele cu matrice metalică au utilizări în domenii de vârf ale tehnicii: astronaucică, aeronautică, electronică, electrotehnică, construcția de automobile și ambarcațiuni, precum și la execuția articolelor sportive. Pentru realizarea unor repere vitale în funcționarea

motoarelor cu regim termic ridicat, a turboreactoarelor și rachetelor, se utilizează materiale compozite cu matricea din aliaje nichel – cobalt ranforsate cu fibre din carburi și oxizi metalici: TaC, NiC, ZrC, Al₂O₃ etc.

Compozitele cu matrice metalică armate cu fibre ceramice din SiC sau Al₂O₃, rezistente la temperaturi ridicate și cu o bună rezistență la uzură, sunt utilizate pentru realizarea unor piese de automobil. Un exemplu consacrat îl constituie execuția pistoanelor motoarelor Diesel din aliaje de aluminiu ranforsate cu fibre de Al₂O₃, sau a barelor de direcție din aliaje de aluminiu armate cu fibre de SiC. Bielele motoarelor realizate din astfel de materiale compozite au masa de numai 0,170 kg, față de masa de 0,675 kg a celor din aliaje clasice.

Avantajele utilizării acestor materiale la construcția motorului sunt:

- reducerea greutateii, ceea ce duce la diminuarea maselor de translație și astfel la economie de combustibil;
- reducerea pierderilor termice obținându-se proprietăți de funcționare la rece ceea ce permite lărgirea toleranțelor și rezolvarea problemei diferențelor de grosime dintre piston și cilindru;
- mărirea longevității ca urmare a reducerii gradului de uzură;

Aluminiul ranforsat cu fibre de carbon sau de bor are densitate redusă, rezistență ridicată la tracțiune în lungul fibrelor chiar și la temperaturi de până la 500⁰C și are multiple aplicații la construcția de sateliți artificiali, laboratoare spațiale, rachete, avioane de luptă și elicoptere.

Materialele compozite cu matrice metalică și pulberi de grafit și-au găsit aplicații promițătoare pentru execuția de lagăre care pot fi mai ieftine, mai ușoare și cu autolubrifiere. Astfel, folosirea unor bucșe din compozit Al – grafit la ventilatoare a produs o considerabilă micșorare a uzurii și reducerea temperaturii ceea ce a dus la mărirea duratei de verificare la 1500 ore de funcționare pentru 1500 rotații/minut.

Realizarea unor materiale compozite cu înaltă rezistență la uzare dar și o bună tenacitate folosind granule de diamant și o matrice de Cu – Ni – Sn în care în prealabil s-au introdus W₂C și WC a permis dezvoltarea activităților de forare la mare adâncime și în roci dure.

O altă aplicație este realizarea de magneți permanenți, ușor de deformat și de prelucrat

prin aşchiere, din pulberi magnetice provenite din deşuri sau magneţi rebutaţi, încorporate într-un aliaj cu temperatură joasă de topire lăsaţi să se solidifice sub influenţa unui câmp magnetic.

În cazul compozitelor cu fibre un mare avantaj îl constituie obţinerea unor rezistenţe mari la greutate mici. Evaluarea tehnico – economică trebuie să aibă în vedere costul ridicat al acestor materiale ca urmare a faptului că fibrele de ranforsare costă sute de euro/kg, iar tehnologiile de fabricaţie şi finisare sunt foarte complicate. Chiar dacă prin folosirea materialelor compozite se reduce semnificativ masa produselor, preţul unui kilogram de masă redusă este de sute de euro la avioanele mici şi de mii de euro la avioanele supersonice. Cu toate acestea utilizarea materialelor compozite este interesantă în domeniile în care se cer garanţii şi certitudini deosebite în exploatare, unde sunt necesare proprietăţi superioare privind rezistenţa la uzare, rezistenţă şi stabilitate dimensională la temperaturi ridicate, modul de elasticitate mare, greutate specifică mică.

Capitolul III

TEHNICI DE REALIZARE A MATERIALELOR COMPOZITE CU MATRICE METALICĂ

Primele lucrări referitoare la materialele compozite cu matrice metalică datează din 1967 când E. G. Wolff [172] tratează tehnica fabricării compozitelor B/Al și 1971 când C. F. Old et al. [122] publică aspectele principale ale infiltrării sub presiune înaltă a fibrelor de ranforsare. Cercetările pentru încorporarea particulelor nemetalice într-o matrice din aliaje neferoase au demarat la mijlocul deceniului șase iar rezultatele practice industriale s-au obținut la International Nickel Company prin injectarea cu azot gazos a particulelor de grafit, cu granulația de 100-325 μ m, acoperite cu Ni, într-o topitură de Al-Si aflată la temperaturi cuprinse între 676°C și 732°C. În 1971 Badia et al. [98] testează și propune metoda "Vortex", ce constă în adăugarea de particule în conul indus de mișcarea unui rotor cu palete, ca fiind mai eficientă datorită frânării flotației particulelor de grafit la suprafață. În anii următori Patton, Campbell et al. [98, 177] au dezvoltat metoda Vortex și pentru alte tipuri de aliaje și particule și au recomandat-o pentru aplicații industriale. Începând cu anul 1974, Pai et al. au demarat studiile privind dispersarea particulelor de grafit acoperite cu pelicule de cupru și au constatat că ele dispersează la fel de bine ca și cele acoperite cu nichel. Cercetări cu realizări practice privind dispersia particulelor de grafit acoperite cu pelicule metalice au fost întreprinse și de Krishnan, Surappa, Rohatgi, Tokisue, Yuasa et al. [91]. În timpul experimentelor s-a constatat că unele particule sunt parțial neacoperite, iar la altele pelicula metalică s-a topit și îndepărtat în timpul agitării, fără a afecta în mod deosebit distribuția. Pe baza acestor constatări din anul 1980 au demarat cercetările privind dispersia și încorporarea particulelor nemetalice neacoperite în matrici metalice din diferite tipuri de aliaje neferoase.

Pentru matrice cele mai folosite metale sunt: Al, Mg, Cu, Zn, Ti, Ni, Fe, Sn, Pb..., precum și aliaje pe baza acestora: ușoare și superușoare, refractare, cu rezistență înaltă la coroziune, oțeluri, superaliaje etc. [140, 177]. Ranforsările se fac cu fibre lungi, fibre scurte, whiskers sau particule din: bor, grafit, alumină, carbură de siliciu, mică, sticlă, talc, zircon, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, MoS₂ etc. sau chiar cu sârme din: oțel, W, Ti, Mo etc. [140, 177,

159, 10, 178].

Principalii factori de influență a proceselor de fabricație sunt: umectarea, legătura (adeziunea) dintre faze, distribuția elementelor de ranforsare în matricea metalică și influențele negative ale elementelor de ranforsare asupra matricei.

3.1. Particularități tehnologice privind realizarea materialelor compozite cu matrice metalică

Literatura de specialitate menționează mai multe metode de fabricație a materialelor compozite cu matrice metalică: solidificarea dirijată a eutecticelor, pulverizarea în jet de plasmă, electrodepunerea, alierea mecanică, extruziunea, presarea la cald a amestecurilor de pulberi metalice cu particule sau fibre ceramice la temperaturi mai mari sau mai mici decât cea liquidus, procedee specifice metalurgiei pulberilor, procedee de deformare plastică prin forjare sau laminare, procedee de turnare etc. În cele ce urmează se fac aprecieri asupra celor mai performante și accesibile metode de fabricare a materialelor compozite cu matrice metalică.

Compozite solidificate dirijat: Compozitele realizate din eutectice solidificate unidirecțional au o structură bifazică cu morfologie lamelară sau fibroasă paralelă cu direcția de creștere. Pentru obținerea unei structuri uniforme, aliniată, este necesară obținerea unui front plan de solidificare, perpendicular pe direcția de creștere și înaintarea lui cu viteză constantă [79]. Controlul solidificării unidirecționale este greu de realizat, existând cel puțin patru condiții care trebuie strict respectate: puritatea maximă a aliajului, viteze mici de deplasare a frontului de solidificare, gradienti termici mari în fața interfeței, evitarea oricăror perturbații externe. Parametrii solidificării direcționale enumerați în literatura de specialitate [147] sunt greu de controlat și stăpânit și de aceea această tehnologie nu a putut fi dezvoltată decât la faza de laborator.

Tehnica metalurgiei pulberilor: Prepararea materialelor compozite prin tehnica metalurgiei pulberilor presupune realizarea unui amestec de faze solide, constituite din pulberi metalice și particule, whiskersi sau fibre scurte ale elementului de ranforsare. Codispersarea elementelor ceramice și a pulberilor metalice se realizează într-un amestec din 80% alcool izopropilic și 20% apă supus agitării mecanice într-o instalație ce permite

filtrarea înainte de decantării [179]. Amestecul filtrat și uscat este presat în brichete care sunt supuse degazării în vid, iar apoi sunt sinterizate sub presiune [79, 159] sau extrudate la cald în atmosferă de argon [88].

Procedee de deformare plastică: Sunt specifice materialelor compozite cu elemente de ranforsare continue și orientate. Se pot obține repere de complexitate redusă, degradarea ranfortului fiind cu atât mai avansată cu cât gradul de deformare este mai ridicat [159].

Procedee de fabricație prin turnare: Aceste procedeele se pot dezvolta la nivelul producției de serie datorită simplității, rapidității și flexibilității tehnicilor respective, a posibilităților de obținere de repere complexe și chiar ranforsate selectiv, a costului relativ mai scăzut [177] și a posibilității de utilizare a instalațiilor deja existente în turnătorii. În acest caz există o diversitate de procedee funcție de natura și geometria elementelor de ranforsare, de natura și proprietățile metalului sau aliajului de matrice, de dotarea tehnică existentă și de geometria și caracteristicile impuse compozitului turnat.

O grupă importantă este aceea a procedeelelor prin care compozitul se obține în urma infiltrării cu metal sau aliaj lichid a pachetelor sau preformelor din elemente de ranforsare. Astfel, dacă în cavitatea unei matrițe în care s-a introdus o masă de pulbere este infiltrat un aliaj topit, prin curgere gravitațională sau sub presiune hidrostatică, care este menținut la temperatură constantă pentru realizarea sinterizării cu fază lichidă, când au loc procese de difuzie, solubilizare, disoluție și precipitare, particulele pot fi legate chimic sau încapsulate mecanic în matricea metalică [48]. Rezultate superioare se obțin dacă infiltrarea pachetului de particule se face prin introducerea aliajului lichid sub presiune [112]. Infiltrarea preformelor din fibre se poate realiza la joasă presiune [99], [74], [10], [178], la presiuni înalte [140], [60] sau sub efectul depresiunii [140]. Rezultate multumitoare se obțin dacă se corelează presiunea de infiltrare cu densitatea pachetului de fibre, temperatura de preîncălzire a fibrelor cu temperatura metalului lichid și toate acestea cu gradul de interacțiune dintre metal și fibre.

Pentru compozitele cu matrice metalică și faze discontinue cele mai bune rezultate se obțin dacă în prealabil se prepară o suspensie omogenă metal lichid - elemente solide disperse care apoi se toarnă printr-o metodă clasică sau specială pentru a împiedica segregarea ranfortului. Dispersarea fibrelor scurte și whiskersi-lor necesită uneori instalații

speciale cu perii și rului [176] pentru ca jetul de gaz să injecteze în topitură elemente singulare, disperse [10].

În cazul particulelor, dispersarea în topitură se poate realiza prin mai multe metode (vezi 3.3) dintre care aplicabilitate practică au acelea care asigură gradul maxim de omogeneitate [140]. Cea mai utilizată este metoda agitării mecanice [10], [177] care permite încorporarea unor procente ridicate de particule dacă se ține cont de proprietățile tixotropice ale matricei [78]. Variabilele de proces sunt [136]: timpul, temperatura și viteza de amestecare, viteza de alimentare cu particule iar după unii cercetători [104] și temperatura de preîncălzire a particulelor, dimensiunile paletei și a creuzetului. În cazul unor aliaje cu reactivitate ridicată pentru a preveni interacțiunea topiturii cu gazele din atmosferă s-au conceput instalații care realizează amestecarea de omogenizare într-o atmosferă depresurizată [76].

Turnarea suspensiilor se poate face în forme clasice din amestec de formare, în care viteza de solidificare este scăzută și în consecință are loc segregarea particulelor [140], sau în forme metalice cu răcire rapidă [10]. Dacă turnarea suspensiei se face direct din creuzet la temperaturi coborâte, dar când vâscozitatea este coborâtă datorită forfecării mecanice și a caracterului tixotrop al suspensiei, procedeul este denumit compocasting [76], [177], [140]. Turnarea centrifugală a suspensiilor metal - ceramică determină formarea a două zone distincte: una bogată și alta săracă în particule, poziția lor față de axă fiind dată de diferența de densitate dintre cele două faze [140], [102], [92]. Nivelul temperaturii și al vitezei de rotație influențează grosimea zonei concentrate în particule [10]. Cele mai bune rezultate se obțin dacă suspensia aliaj - elemente de ranforsare este supusă matrițării în stare lichidă (squeeze casting). Această tehnică este recomandată atât pentru turnarea suspensiilor [140], [74] cât și pentru infiltrarea metalului lichid într-o preformă ceramică [171], [60], [148], [8]. Dacă turnarea prin matrițare în stare lichidă se realizează în vid rezistențele mecanice ale compozitului se măresc cu peste 6% [61].

3.2. Fenomene superficiale la interfața metal – nemetal

Indiferent de natura elementelor de ranforsare, condiția esențială pentru realizarea de materiale compozite calitativ superioare este de a realiza o distribuție optimă și un cuplaj perfect între faze. Acest lucru este relativ ușor de realizat dacă faza de ranforsare este

umectată de către metalul de matrice.

În cazul când elementele de ranforsare sunt din ceramică, grafit, bor etc., materiale care conferă proprietăți speciale compozitelor, dar care nu sunt umectate de topiturile metalice, fenomenele de la interfață sunt mai complexe, mai greu de controlat, iar tehnologia de fabricație mai complicată.

Russel, Cornie și Oh susțin [144] că umectarea variază funcție de: căldura de formare, stoechiometria și concentrația electronilor de valență în faza ceramică, precum și de: temperatură, timp de contact și intensitatea reacțiilor interfaciale. Astfel, adeziunea ceramică/metal scade la creșterea căldurii de formare a carburilor deoarece energia necesară pentru formarea unei carburi stabile implică legături interatomice puternice ceea ce determină energii interfaciale mari, o slabă interacțiune cu topiturile și o umectare slabă. Creșterea coeficientului stoechiometric al carburilor metalice și mărirea concentrației electronilor de valență îmbunătățește umectarea acestora de către topiturile metalice. Parametrii de proces, temperatura și timpul de contact, determină îmbunătățirea umectării la creșterea valorii lor.

Transferul particulelor sau fibrelor din atmosferă în topitura metalică depinde în mare măsură de gradul de umectare al acestora, ceea ce se poate aprecia prin valoarea unghiului de contact [10] :

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} \quad (3.1)$$

în care: θ este unghiul de contact, iar σ_{SG} , σ_{SL} și σ_{LG} sunt tensiunile interfazice solid - gaz, solid - lichid și respectiv lichid - gaz. În condiții normale umectarea are loc numai atunci când $\theta < \pi / 2$. Pentru realizarea acestui lucru în literatura de specialitate sunt prevăzute mai multe metode.

Îmbunătățirea umectării ceramicii prin introducerea în aliaj a unor elemente superficial active a fost susținută de Jmich et al. în 1957, de Gorbunov et al. în 1974 și de Deonath et al. în 1980 [176]. Pentru aliajele de Al ca elemente superficial active se recomandă [79]: Li, Mg, Cu și Si. Experimental [179] s-a demonstrat că Li este un bun agent de umectare pentru aliajele de Al, iar Cu îmbunătățește umectarea ceramicii de către acestea și frânează degradarea elementelor de ranforsare. Kimura et al. [46] sugerează că umectarea și adeziunea dintre fibrele de C și Al sunt semnificativ îmbunătățite prin

adaosuri mici de elemente de aliere precum: In, Pb sau Ta.

O măsură eficientă de reducere a unghiului de contact este cea de acoperire a fibrelor sau particulelor cu pelicule metalice de Ni sau Cu [98], [79], [7], [78], de Ti sau B [176], uneori chiar de Na [159], prin depunere din stare de vapori sau prin depunere chimică. Deoarece peliculele de Ti, B și Na oxidează în atmosferă, la compozitele cu matricea bogată în Mg s-a practicat acoperirea fibrelor de grafit cu SiO_2 , care este umectat de Mg [140]. De Lamote [148] și alții [159] au experimentat utilizarea fibrelor de grafit acoperite cu TiB, K_2ZrF_6 sau K_2TiF_6 în vederea îmbunătățirii umectării acestora de către aliajele de Al.

B. Zantout, A. A. Das și J. R. Franklin au constatat experimental [176] că încălzirea prealabilă la 900°C , timp de 2 ore, a fibrelor scurte de SiC și Al_2O_3 determină îmbunătățirea umectării și prevenirea expulzării acestora de către aliajul Al-4,5%Cu. În privința umectării elementelor de ranforsare din grafit este dovedit [78], [79], [82] că aliajele de Al nu le umectează decât la temperaturi mai mari de 1080°C . În același scop Kaye cercetează în 1974 dacă umectarea ceramicii de către Al se îmbunătățește prin curățirea suprafeței acesteia prin bombardament ionic în vid [176].

3.3. Tehnici de realizare a materialelor compozite cu matrice metalică, turnate

Dintre toate metodele de fabricație a materialelor compozite cu matrice metalică, cele mai avantajoase sunt cele prin turnare.

Deoarece materialele cu matrice metalică, funcție de domeniul de utilizare, nu trebuie să aibă numai rezistență mecanică, ci și funcții speciale cum sunt : duritatea, densitatea redusă, rezistența la uzare, capacitatea de amortizare, permeabilitatea etc., metoda de procesare este unică, specifică acestor caracteristici speciale.

În funcție de principul de realizare se disting două categorii de metode: metoda amestecării ceramicii în aliajul topit, urmată de turnarea suspensiei obținute și metoda infiltrării aliajului în preforme ceramice. Opțiunea pentru una sau alta, este în funcție de natura și geometria fazei ceramice sau de natura materialului de matrice.

3.3.1. Tehnici de preparare

În toate cercetările efectuate înaintea turnării propriu-zise fazele ce constituie materialul

compozit sunt supuse unor operații speciale de pregătire. Astfel, fazele ceramice discontinue (particule, fibre scurte, whiskers) trebuie dispersate în masa metalică lichidă sau chiar solidă (particule) până la realizarea unui amestec omogen, iar fibrele lungi trebuie să formeze un aranjament geometric spațial optim pentru infiltrarea ulterioară a metalului.

3.3.1.1. Tehnici de preparare a amestecurilor omogene metal-ceramică

Particulele, whiskers și fibrele scurte de SiC, Al₂O₃, TiC, MgO, nitrură de Si, grafit, mică, zgură, sticlă etc. sunt introduse și dispersate omogen în metalul lichid sau parțial solidificat prin una din următoarele metode:

- adăugarea de particule într-un aliaj topit parțial sau total și puternic agitat mecanic [76], [104], [78], [136];

- injectarea fazei discontinue în topitură cu ajutorul unui sistem de injecție [10], [140];

- imersarea de pelete sau de brichete formate dintr-un amestec de pulberi metalice și pulberi ale fazei ceramice într-un aliaj lichid [10], [179];

- adăugarea de pulberi într-un aliaj lichid supus unui tratament cu ultrasunete când gradientii de presiune cauzăți de fenomenul de cavitație duc la amestecarea omogenă a pulberii în topitura metalică [10], [140];

- adăugarea de pulberi la o topitură agitată electromagnetic permite omogenizarea suspensiei datorită curgerii turbulente cauzate de câmpul magnetic [10], [140];

- dispersia centrifugală a fazei ceramice în topitura metalică [92], [102].

În toate cazurile este utilizată o forță exterioară pentru transferul fazei ceramice în topitură și crearea unei suspensii omogene în momentul solidificării.

Suspensiile, aliaj lichid-particule, sunt valorificate ulterior prin turnare convențională sub gravitație, sub presiune sau prin centrifugare precum și prin tehnici noi ca turnarea prin matrițarea lichidului, codepunerea prin pulverizare etc.

Dintre tehnicile de preparare a suspensiilor aliaj - particule, cele mai bune rezultate se obțin prin metoda Vortex, prezentată în figura 3.1., care constă în introducerea mecanică a particulelor între fazele proeutectice prezente într-un aliaj în suspensie care este între temperatura lichidus și solidus.

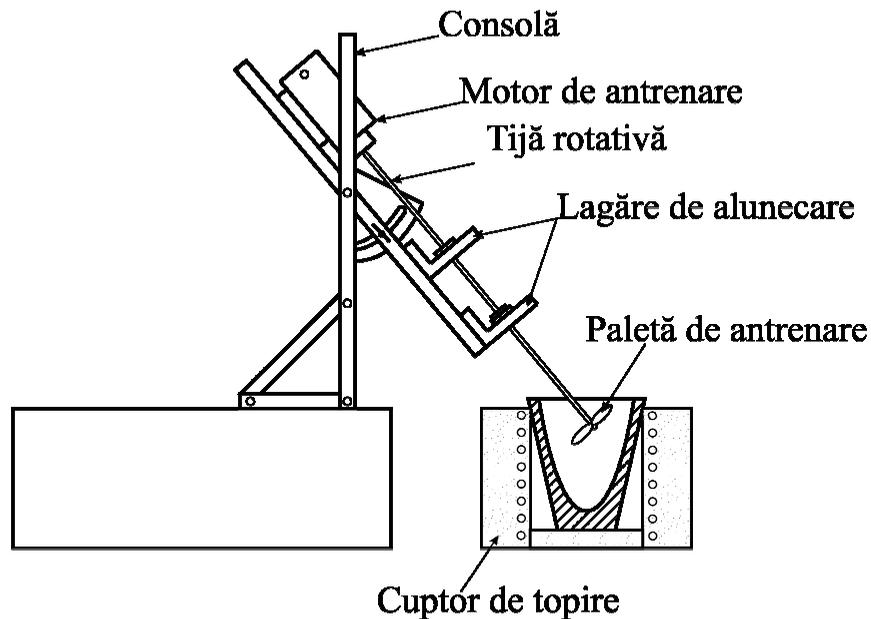


Figura 3.1. Prezentarea schematică a instalației de agitare mecanică utilizată în tehnica Vortex de dispersie a particulelor în topitură [140].

Din punct de vedere reologic aliajul are un caracter tixotrop manifestat prin scăderea vâscozității odată cu creșterea gradului de forfecare, funcție de viteza și timpul de agitare mecanică. Creșterea duratei de agitare și de menținere a particulelor în suspensie favorizează umectarea acestora de către aliaj și apariția eventualelor legături chimice la interfață. Deoarece caracterul tixotrop este reversibil la încetarea agitării, vâscozitatea crește reducându-se viteza de segregare, astfel că dacă turnarea se face repede și solidificarea decurge cu viteză mare se obține o omogenitate ridicată a compozitului.

Starea de semifuziune a suspensiei de particule într-un aliaj semilichefiat implică utilizarea unor tehnici speciale de turnare precum extruderea sau matrițarea pentru a asigura reușita totală a acestei operații și calitatea compozitului turnat.

Atât pentru unele tipuri de particule, dar în special pentru cazul dispersiei unor fibre discontinue se constată o semnificativă rupere a acestora datorită efectului de sfărâmare al agitatorului și de frământare a aliajului parțial solidificat. Acest inconvenient poate fi eliminat printr-o amestecare a fibrelor discontinue într-o cantitate mult mai mare de aliaj lichid, urmată de solidificarea, retopirea și apoi filtrarea prin presare a compozitului topit printr-un filtru ceramic poros montat într-un set de matrițe de forjare [76]. Prin acest proces se poate îndepărta peste 70% din topitura în exces, funcție de condițiile de presare și

permite obținerea unei fracțiuni volumice mari de fibre, ce au o așezare întâmplătoare în plan [140]. Totuși, în cazul unor fracțiuni volumice mari ale fibrelor ruperea acestora în timpul operației de presare, cu degradarea proprietăților compozitelor, poate contrabalansa avantajele acestei metode.

Alegerea variantei de turnare are mare importanță asupra calității compozitului deoarece particulele cu greutate specifică mai mică decât cea a aliajului lichid segregă către suprafața acestuia, iar particulele mai grele către partea de jos a coloanei de aliaj lichid.

Aranjamentul spațial al fazei ceramice discontinue, deci și distribuția fazelor, depinde de calitatea topiturii și de următorii factori [140] :

- viteza de răcire;
- vâscozitatea la solidificarea topiturii;
- configurația, mărimea și fracția volumică a particulelor;
- proprietățile termofizice ale particulelor și a aliajului de matrice;
- chimia și morfologia fazelor ce cristalizează și interacțiunea lor cu particulele;
- nucleerea fazelor primare pe ceramică și înglobarea sau respingerea particulelor de către frontul de solidificare;
- coagularea particulelor;
- existența unor forțe externe pe durata solidificării.

Deoarece principala cauză a segregării particulelor în aliajul lichid o constituie existența forțelor Stokes, a căror influență se manifestă asupra particulelor mai mari de $1\mu\text{m}$, s-au întreprins cercetări asupra modului de solidificare în absența gravitației [43]. Aceasta permite studierea proceselor datorate energiei de suprafață care în mod normal nu pot fi puse în evidență. Suspensiile cu particule mici se pot solidifica fără deplasările prin convecție datorate forțelor mici, portante, de tip Stokes.

În cazul particulelor mai mici de $1\mu\text{m}$, ciocnirile browniene sunt importante deoarece pot determina aglomerarea.

Cercetările efectuate la gravitate scăzută au permis modificarea modului de preparare și dezvoltarea procedurilor de construcție în spațiu în vederea îmbunătățirii proprietăților sau a obținerii de materiale noi. Primele experimente au fost efectuate pe Skylab și rezultatele cercetărilor referitoare la realizarea compozitelor la gravitate scăzută au fost

publicate de Sprenger și colaboratorii săi.

O altă metodă de realizare a materialelor compozite cu matrice metalică este aceea de a prepara un amestec de faze solide constituit din pulberi metalice și pulberi ceramice care ulterior este supus unor metode de prelucrare la cald [88], [179].

Cercetările s-au făcut cu pulberi de Al din clasa 450 și whiskers de SiC, care au fost suspendate într-o soluție de 1% acid hexametafosforic agitată prin vibrații ultrasonore și apoi filtrată și uscată (figura 3.2.). Pentru a evita separarea dintre whiskers și pulberea de Al, soluția a fost rapid filtrată cu o pâlnie puțin adâncă și jet aspirat de apă.

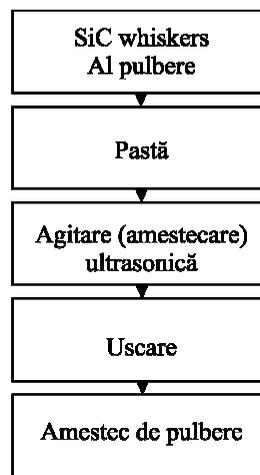


Figura 3.2. Procedeu de preparare a amestecului de Whiskers și pulbere de aluminiu [88]

Amestecul rezultat a fost supus extruziunii sau presării la cald într-o atmosferă de argon utilizând o matriță de grafit. În primul caz amestecul a fost încălzit în matriță la 800°C și apoi extrudat prin aceasta. Segregarea fazei ceramice depinde de omogenitatea și densitatea de distribuție a acesteia, de unghiul de atac al matriței, de temperatură și viteza de extruziune.

La presarea la cald, amestecul de whiskers și pulberi de aluminiu, așezat într-o matriță și încălzit deasupra punctului de topire al aluminiului a fost supus apoi presiunii.

Producerea de compozite cu înaltă fracțiune volumică de whiskers este greu de realizat, încercările făcute pentru obținerea de proprietăți mai ridicate fiind limitate la maximum 15% whiskers.

Rezultate superioare s-au obținut însă la impregnarea sub presiune a unui semifabricat

de whiskers și SiC preparat după schema din figura 3.3.

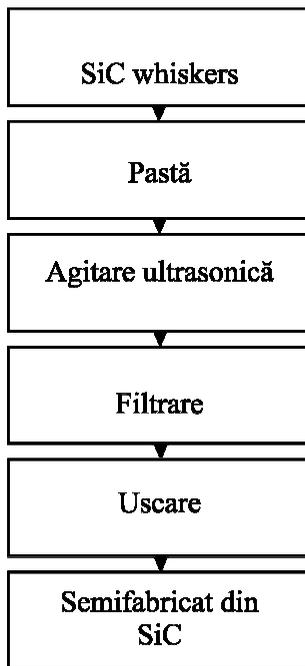


Figura 3.3. Procedeu de preparare a semifabricatului de whiskers de SiC [88]

Semifabricatul preparat în condiții asemănătoare exemplului prezentat anterior este montat împreună cu un lingou cilindric de aluminiu corespunzător compoziției dorite într-o matriță de grafit ce este supusă încălzirii la temperaturi mai mari decât cea de topire a Al. La aplicarea presiunii, topitura de aluminiu a fost forțată să se infiltreze în semifabricatul de whiskers de SiC.

Dacă pentru acest caz în lucrarea [88] se indică pentru asigurarea condițiilor optime de infiltrare o temperatură de 800°C, un timp de menținere de 5 minute și o presiune de 50 daN/cm², alte lucrări [111], [112] consideră că, în general, hotărâtoare este stabilirea corectă a mărimii temperaturii critice de preîncălzire. Aceasta este determinată de constantele fizice ale topiturii și particulelor respective și se poate determina în cazul existenței unui singur tip de particule pe baza ecuației [111] :

$$t.c.p. = T_t \frac{(1 - V_V^P) D^M H^M (1 - L_M^*)}{V_V^P D^P C^P} \quad (3.2)$$

în care: t.c.p. este temperatura critică de preîncălzire (°C);

T_t , D^M , H^M - temperatura de topire (°C), densitatea (kg/dm^3) și căldura latentă de topire (kcal/mol) a topiturii infiltrate;

L_M^* -fracțiunea volumică critică a metalului lichid din faza metalică respectivă (%);

V_V^P , D^P , C^P - volumul pachetului (semifabricatului) de particule (kg/dm^3), densitatea (kg/dm^3) și căldura specifică a particulelor ($\text{kcal}/\text{kg grad}$).

Dacă pachetul este constituit din mai multe tipuri de particule, atunci determinarea temperaturii critice de încălzire se face cu ecuația [112]:

$$t.c.p. = T_t - \frac{(1 - V_V^{Mix}) D^M H^M [1 - (L_M)^{Mix}]}{V_V^{Mix} \sum X^i D^i C^i} \quad (3.3)$$

În care parametrii cu inscripția Mix se referă la particule hibride, iar cei cu inscripția i la specia respectivă de particule. Dacă preîncălzirea pachetului se face sub temperatura critică de preîncălzire este imposibilă curgerea și infiltrarea topiturii pe toată lungimea acestuia.

În general, mărimea compozitului realizat prin metoda infiltrării sub presiune depinde de mărimea și forma particulelor, de mărimea presiuni aplicate, de supraîncălzirea topiturii de infiltrație și de mărimea temperaturii de preîncălzire a particulelor față de valoarea critică a temperaturii de preîncălzire.

Variația lungimii semifabricatului realizat din particule, funcție de temperatura de preîncălzire, pentru diferite mărimi ale particulelor, la infiltrarea staniului lichid este dată în figura 3.4. pentru cazul particulelor sferice de sticlă și în figura 3.5. pentru cazul particulelor unghiulare de sticlă [111].

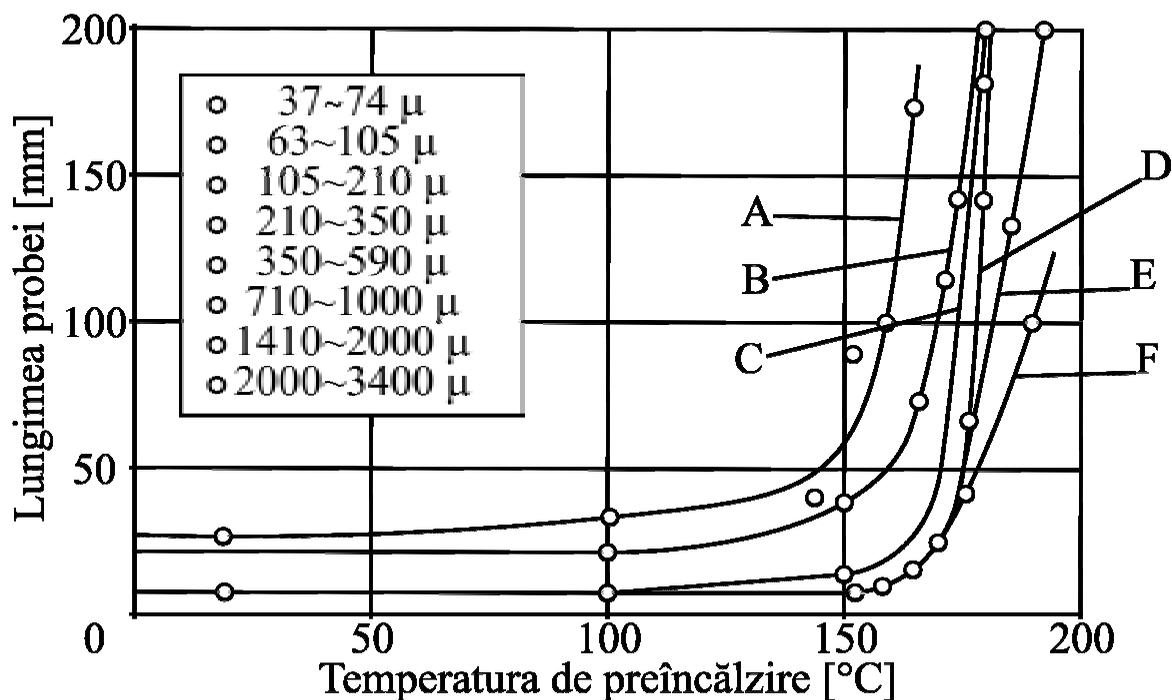


Figura 3.4. Relația dintre lungimea pachetului și temperatura de preîncălzire pentru sistemul staniu - particule sferice de sticlă [111]

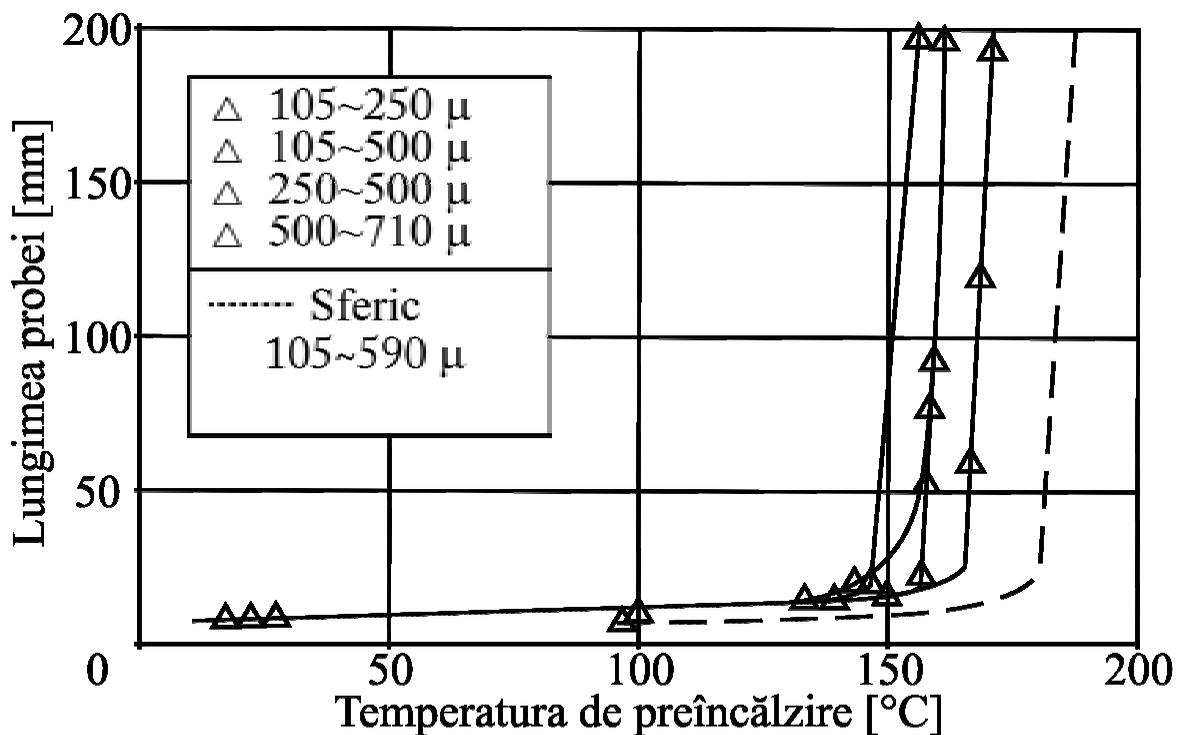


Figura 3.5. Relația dintre lungimea pachetului și temperatura de preîncălzire pentru sistemul staniu - particule unghiulare de sticlă [111]

3.3.1.2. Tehnici de pregătire a preformelor ceramice

Numeroase cercetări remarcă faptul că producerea materialelor compozite cu matrice metalică, ranforsate cu fibre, presupune așezarea sau încastrarea fibrelor într-o matriță în care ulterior este turnat, presat sau aspirat aliajul lichid [99], [76]. Poziționarea și menținerea fibrelor într-un aranjament spațial dorit, se poate face fie prin împachetarea strânsă în mănunchi cu ajutorul benzilor de fibre, fie prin folosirea unui liant fuzibil ce se elimină complet la infiltrarea aliajului.

Forma care poate fi din metal, dintr-un material ceramic sau din grafit, prevăzută cu canale de alimentare cu aliaj lichid și orificii de evacuare a aerului, este amplasată într-o instalație specială de turnare care asigură pătrunderea aliajului lichid între fibre pe toată lungimea lor. Un exemplu de desfășurare a acestor operații este dat în figura 3.6.

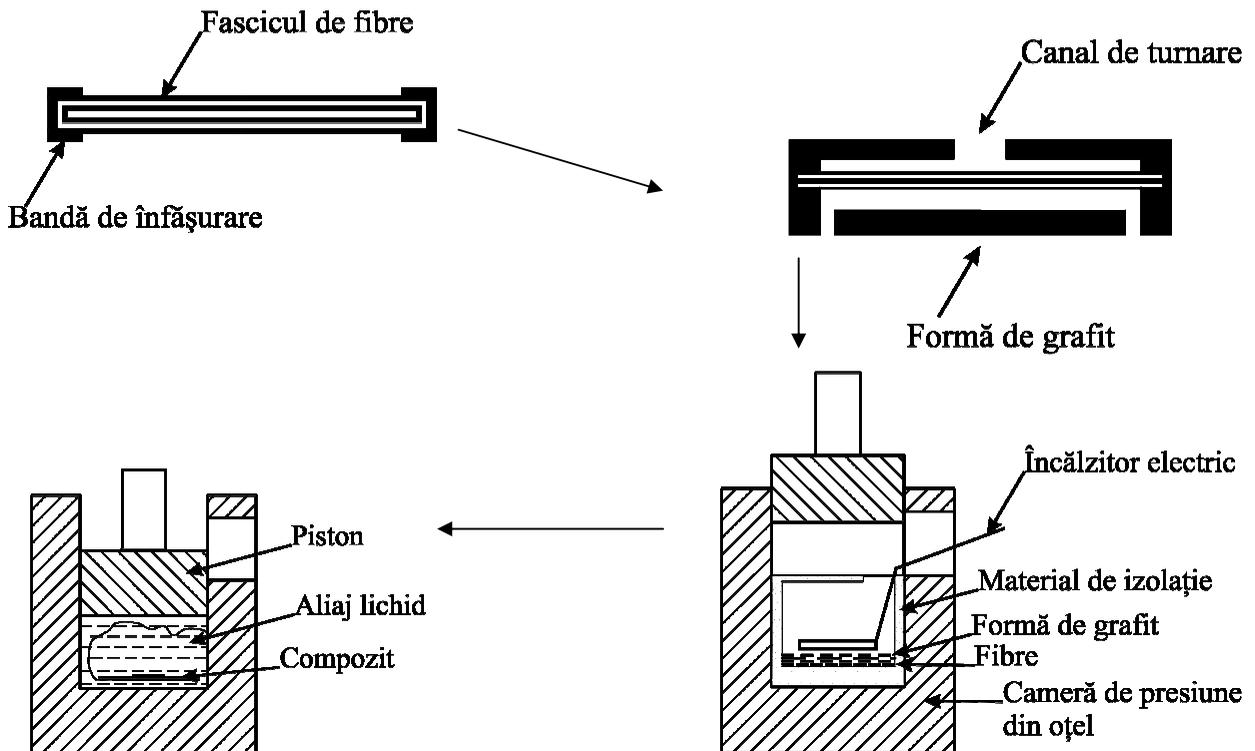


Figura 3.6. Reprezentarea schematică a modului de preparare a compozitelor cu fibre [107] :
a) împachetarea fibrelor; b) fixarea pachetului de fibre în forma de turnare; c) preîncălzirea fibrelor cu un încălzitor electric; d) turnarea sub presiune a metalului.

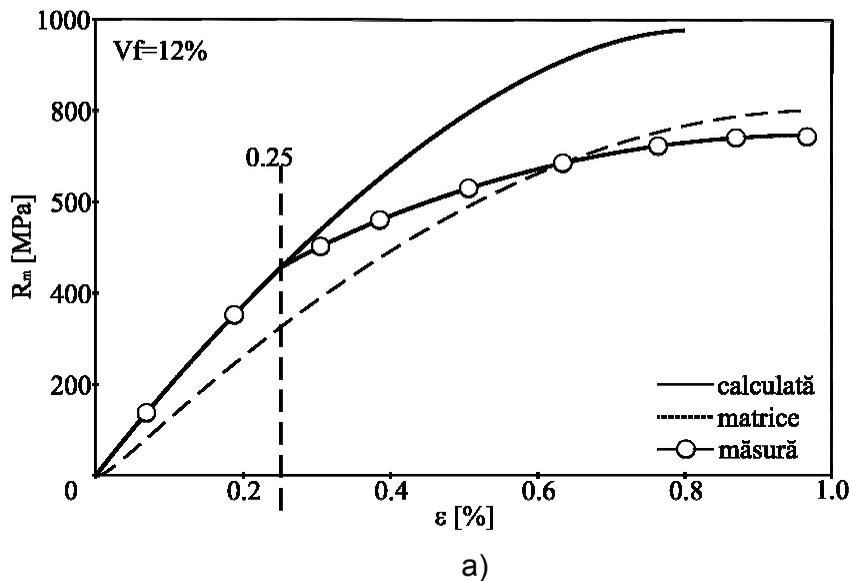
Orientarea fibrelor în compozit se face obișnuit după o direcție, dar sunt și cazuri de

așezare în două, trei sau chiar mai multe direcții, precum și amplasarea haotică a acestora. Împachetarea cu bandă se face la capetele fibrelor asigurându-se distanța corespunzătoare dintre acestea, precum și rigiditatea pachetului. Pachetul este introdus apoi într-o formă specială de turnare în care este centrat și consolidat împotriva deplasării în timpul turnării [107].

Dintre fibrele cu largă utilizare în acest scop se menționează cele din grafit sau bor și cele ceramice din: SiC, Al₂O₃, SiO₂. Ca material de matrice s-au impus aliajele ușoare cum sunt cele pe bază de aluminiu, titan, magneziu, apoi cele de nichel și cobalt, precum și cele refractare de wolfram, molibden, niobiu, tantal. În aceste cercetări proprietățile compozitelor realizate cu astfel de materiale depind în principal de gradul de umectare, aderența și compatibilitatea fibre – matrice.

Transferul tensiunii matricei asupra fibrelor este posibil în cazul unui cuplaj de fază satisfăcător. Legătura dintre fibre și matrice se obține astfel :

- legătura mecanică, datorită rugozității suprafeței fibrelor;
- legătura adezivă;
- legătura coezivă.



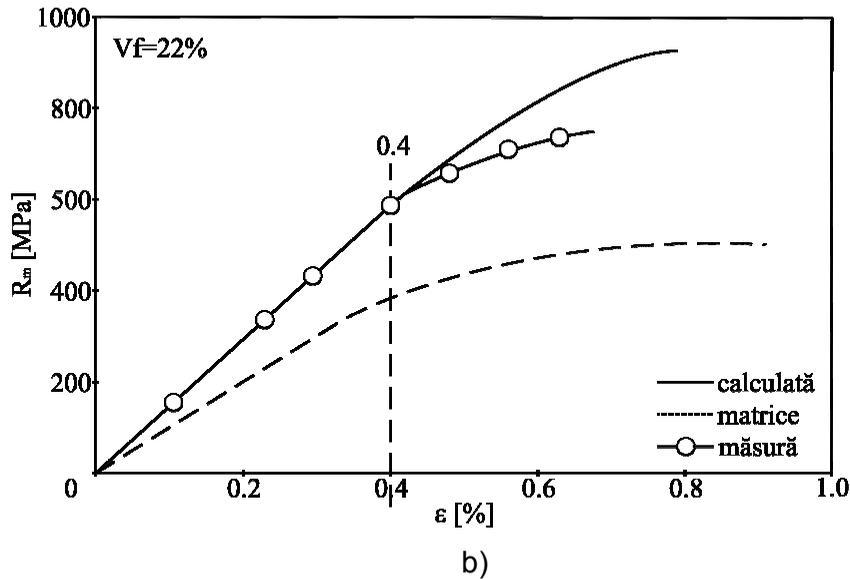


Figura 3.7. Interacțiunea fibră - matrice [80]: a) interacțiune puternică; b) interacțiune slabă

Realizarea acestor legături presupune existența unei capacități satisfăcătoare de umectare a fibrelor de către metalul matricei.

Cercetările experimentale realizate arată că fenomenele de difuzie la interfața fibră - matrice conduc la formarea progresivă a unui strat de compuși chimici în jurul fiecărei fibre, strat a cărei grosime crește în funcție de temperatură și de timp. Aceste procese se desfășoară atât în timpul fabricației, la infiltrarea aliajului lichid, cât și în timpul exploatării compozitului, mai ales când aceasta se face în domeniul unor temperaturi mai ridicate. Funcție de intensitatea cu care se desfășoară, aceste fenomene au efecte contrare asupra caracteristicilor materialelor compozite :

- când sunt de intensitate mică contribuie la adeziunea fibră - matrice;
- când sunt foarte intense se formează o zonă fragilă între fibră și matrice care diminuează coeziunea și rezistența compozitului. Un exemplu în acest sens este dat în figura 3.7. unde se constată influența interacțiunii dintre matrice și fibre asupra rezistenței aluminiului ranforsat cu fibre de bor [74] , [80].

Diminuarea proceselor de difuzie și limitarea interacțiunilor chimice se poate realiza prin protejarea cu ajutorul unor bariere de difuzie și/sau prin utilizarea ca matrice a unor aliaje judicios alese din acest punct de vedere. Pentru reducerea interacțiunii cu matricea, pe suprafața fibrelor se depune un strat fin, de câțiva μm , dintr-un material cu rol de

barieră de difuzie precum SiC, B₄C, BN etc. În figura 3.8. se prezintă comparativ cinetica interacțiunii între matricea de titan nealiat și fibrele de bor simple sau acoperite cu SiC sau B₄C.

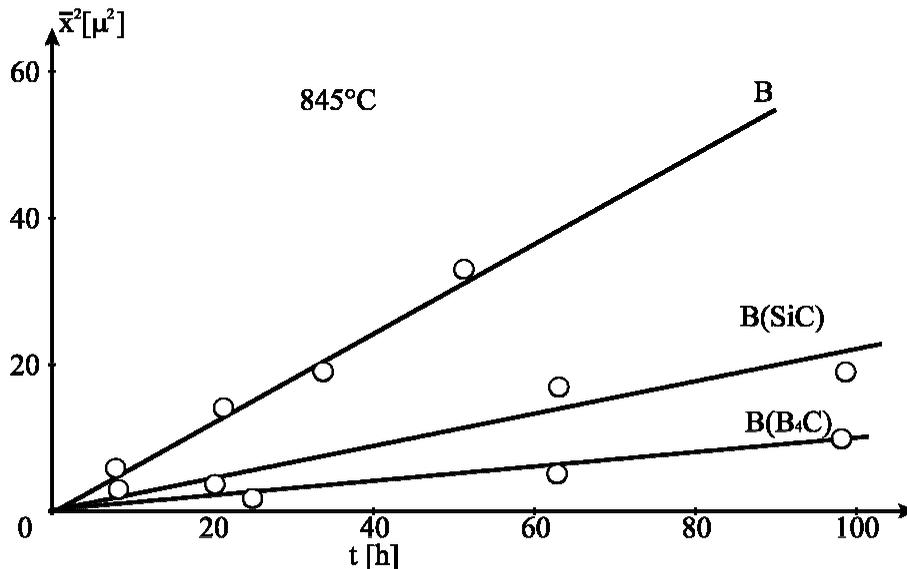


Figura 3.8. Cinetica interacțiunii dintre matricea de titan și fibrele de bor neacoperite și acoperite cu SiC și B₄C[80]

Cercetările [140] au evidențiat faptul că prezența unor elemente de aliere în matricea metalică determină uneori reducerea interacțiunii cu fibrele. Un exemplu în acest sens îl constituie vanadiul, iar cu un efect mai redus aluminiu, zirconiu, wolfram, molibden, care reduc interacțiunea matricelor de titan cu fibrele de bor.

Esențial pentru reușita fabricației unui compozit turnat, ranforsat cu fibre ceramice, este ca metalul lichid să pătrundă și să ocupe complet spațiile înguste dintre fibrele unde există riscul apariției de goluri și discontinuități de material. În cazul în care lichidul umectează bine fibrele preformei infiltrarea se poate realiza cu ușurință, fără a fi necesară aplicarea unei presiuni exterioare. Dacă, însă materialul lichid nu umectează structura fibroasă este necesară o presiune exterioară mare care să preseze metalul între fibre. Presiunea necesară pentru forțarea curgerii metalului lichid între fibre poate fi dedusă din ecuația curgerii unui lichid vâscos, bazată pe curgerea Hagen-Poiseuille [60]. Lucrul mecanic datorat capilarității și care conform ecuației lui K. F. Sahm este $\frac{4\sigma_i}{d_f}$, în care σ_i este energia interfacială dintre fibre și lichid, iar d_f este diametrul fibrei, nu poate fi neglijat și se

adaugă presiunii de infiltrare.

Valoarea acestei presiuni se calculează pe baza ecuației Young - Kelvin :

$$P = \sigma_{LA} K \cos \theta \quad (3.4)$$

în care : σ_{LA} este energia la interfața metal lichid - atmosferă;

K - curba suprafeței de separație;

θ - unghiul de contact.

Energia W necesară trecerii de la starea inițială, când fibrele sunt înconjurate de atmosferă, la starea finală, compozitul în care fibrele sunt infiltrate de aliajul lichid, este

$$\text{dată de:} \quad - W = (\sigma_{FL} - \sigma_{FA}) S_f \quad (3.5)$$

în care: S_f este aria suprafeței fibrei pe unitatea de volum a matricei,

$(\sigma_{FL} - \sigma_{FA})$ - diferența dintre energiile suprafețelor de separație fibră - aliaj lichid și fibră - atmosferă.

$$\text{Deoarece :} \quad W = - P \Delta V \quad (3.6)$$

în care V este volumul de metal deplasat pentru o unitate de volum a matricei, rezultă că la $\Delta V = 1$:

$$P = (\sigma_{FL} - \sigma_{FA}) S_f \quad (3.7)$$

în care P este diferența de presiune la frontul de infiltrație și este negativă pentru sistemele umectabile când infiltrația este spontană. Pentru un mănunchi de fibre de diametrul d_f ce ocupă o fracțiune de volum V_f

$$S_f = \frac{4 V_f}{d_f(1-V_f)} \quad (3.8)$$

deci în final indiferent de orientarea și distribuția fibrelor,

$$P = \frac{4V_f (\sigma_{FL} - \sigma_{FA})}{(1 - V_f) d_f} \quad (3.9)$$

La stabilirea valorilor σ_{FL} și σ_{FA} se va ține seama de formarea straturilor de acoperire sau de desfășurarea unor reacții la suprafața de separație, iar suprafața fibrelor care nu sunt perfect netede se va obține prin aplicarea unui factor de multiplicare, $f > 1$, la valoarea lui S_f .

În cazul sistemelor umectabile ($\sigma_{FL} < \sigma_{FA}$), metalul va penetra mai întâi în zonele cu densitate maximă de fibre și abia în final în zonele rarefiate de fibre, de aceea S_f

descrește în timp, iar P , care este negativă, crește în raport cu timpul. În sistemele neumectabile ($\sigma_{FL} > \sigma_{FA}$), S_f se mărește continuu, metalul infiltrându-se cu atât mai greu cu cât spațiile dintre fibre se îngustează, deci presiunea P care este pozitivă crește cu timpul. Pentru câteva situații practice se poate demonstra că infiltrarea este imposibil de realizat, pentru aceasta fiind necesare presiuni infinit mai mari. Astfel, pentru infiltrarea unui spațiu sub formă de pană, figura 3.9., cu un lichid ce nu umectează pereții, deci $(\sigma_{FL} - \sigma_{FA}) < \sigma_{FA} < \sigma_{FL}$ și $\theta = 90^\circ - 180^\circ$, presiunea calculată pe principii termodinamice pentru a deplasa metalul lichid în mod reversibil, în pană, este presiunea de echilibru la suprafața de separație metal - atmosferă.

$$P = \frac{\sigma_{LA} \sin(\theta - \alpha - \pi/2)}{L \sin \alpha} \quad (3.10)$$

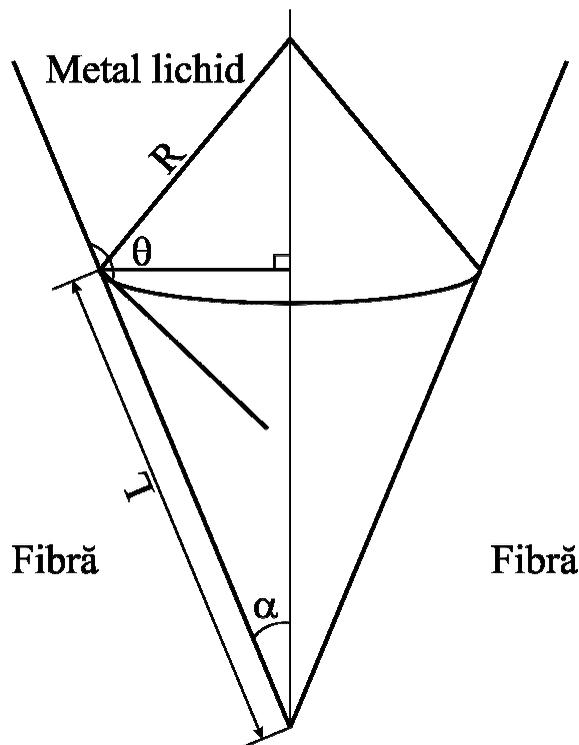


Figura 3.9. Infiltrația unui spațiu sub formă de pană cu un lichid neumectabil

Dacă $(\theta - \pi/2) > \alpha$, infiltrația nu va fi spontană și necesită, pentru unele cazuri cum ar fi existența unor caneluri înguste sau a unor fisuri pe lungimea fibrei, presiuni infinit de mari, ceea ce înseamnă că defectele unghiulare ale suprafeței fibrei nu sunt anulate prin

turnarea sub presiune.

La punctul de contact dintre două fibre sau particule sferice cu diametrul egal, a căror secțiune transversală este dată în figura 3.10., presiunea necesară pentru o infiltrație reversibilă este :

$$P = \frac{\sigma_{LA} \sin(\theta - \alpha - \pi/2)}{R \sin \alpha \operatorname{tg} \alpha / 2} \quad (3.11)$$

pentru cazul fibrelor cilindrice și

$$P = \frac{\sigma_{LA}}{R \sin \alpha} \left[\frac{\sin(\theta - \alpha - \pi/2)}{\operatorname{tg} \alpha / 2} - 1 \right] \quad (3.12)$$

pentru cazul a două particule sferice.

În ambele cazuri presiunea tinde la infinit când unghiul tinde la zero.

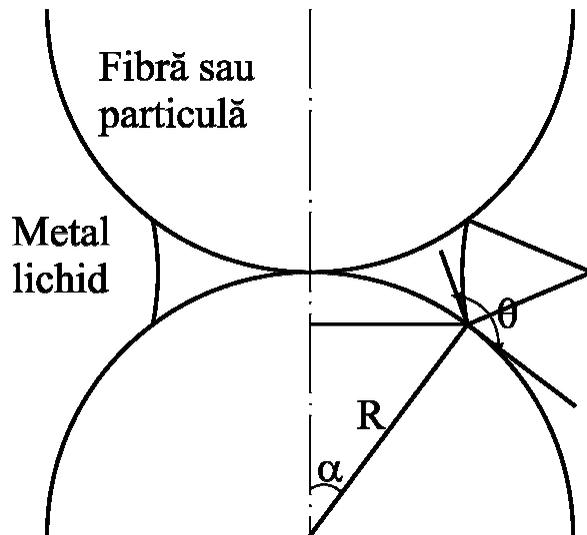


Figura 3.10. Infiltrația în zona de contact dintre două fibre sau particule sferice a unui metal ce nu le umețează

Totdeauna în zona de contact vor exista defecte de dimensiuni mai mari decât cele corespunzătoare calculelor termodinamice și anume de $2R \sin \alpha$, cum se poate deduce din ecuațiile 3.11 și 3.12, pe toată lungimea de contact L , dintre fibre. Aceste defecte pot fi micșorate ca mărime prin creșterea presiunii de infiltrare și eliminate fie numai prin

prevenirea contactelor dintre fibre sau particule, fie prin umectarea fibrelor în acele zone.

Cercetările recente au dovedit că multe materiale compozite cu fibre se rup în mod deosebit în zonele de contact fibră/fibră probabil atât datorită concentrării de tensiuni induse de proprietățile elastice diferite ale fibrelor și matricei cât mai ales a faptului că în aceste zone nu s-a realizat niciodată o infiltrare totală. În afara mărimii presiunii de infiltrare și a capacității de umectare a fibrelor de către metalul de matrice, o importanță deosebită asupra procesului de fabricare prin turnare a compozitelor o au condițiile termice în care se realizează turnarea, atât temperatura metalului lichid, temperatura fibrelor, cât și variația acestora în timpul infiltrării.

Deoarece fibrele sunt foarte subțiri, la scurt timp după turnare se ajunge la un echilibru termic local [58]. În figura 3.11. se dă schema infiltrării preforme fibroase de către un metal pur și variația temperaturii cu distanța.

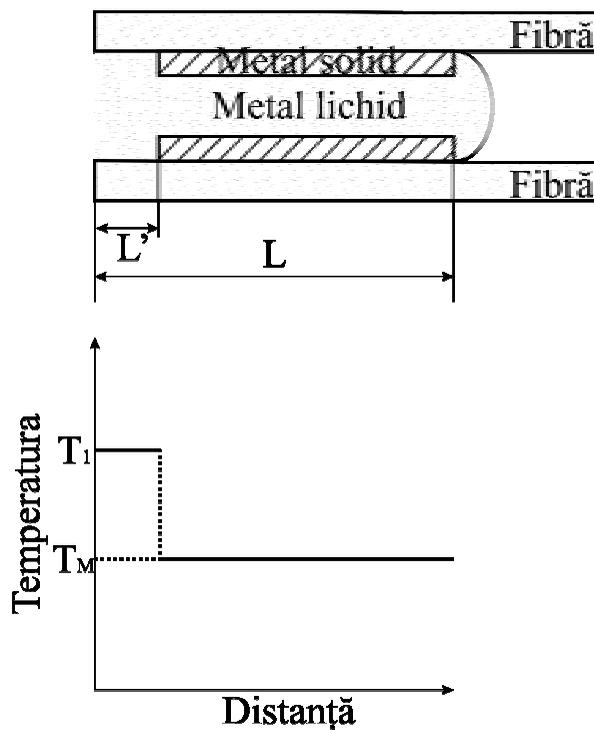


Figura 3.11. Infiltrarea metalului lichid în fasciculul de fibre [58]

Metalul pur la temperatura inițială T_i curge într-un fascicul de fibre cu temperatura inițială T_f mai joasă decât temperatura T_m de topire a metalului. Căldura de supraîncălzire

a metalului lichid este disipată pe o distanță L^* , în timpul t de curgere, astfel încât pe distanța $L - L^*$ apare fracțiunea solidă care se depune pe suprafața fibrelor. În timp, regiunea L^* crește deoarece lichidul supraîncălzit infiltrat retopește solidul format inițial.

Pentru stabilirea mărimii exacte a parametrilor termodinamici se impun ușoare corecții datorate diferenței, deseori neglijabile, de temperatură în direcție transversală și unui transfer de căldură, nesemnificativ, prin conducția paralelă la direcția de curgere.

3.3.2. Tehnici de turnare.

Cercetările efectuate subliniază faptul că alegerea variantei de turnare este de cea mai mare importanță pentru reușita fabricației materialelor compozite cu matrice metalică realizate prin această tehnică. Procedul de turnare se adoptă în funcție de natura și geometria fazei ceramice, de caracteristicile matricei metalice, de gradul de pregătire a compoziției supuse turnării, de configurația și importanța tehnică a reperului turnat.

O distincție netă se face între posibilitățile de turnare a suspensiilor de particule-aliaj de matrice și cele de infiltrare a unui aranjament geometric de fibre sau de particule, prealabil pregătit.

3.3.2.1. Turnarea suspensiilor de particule - aliaj de matrice

a) Turnarea în forme din amestecuri pe bază de nisip

Datorită solidificării cu viteză redusă se înregistrează o segregare considerabilă a particulelor, aceasta fiind cu atât mai avansată cu cât diferența de greutate specifică între faza ceramică și aliajul lichid este mai mare. Astfel, într-un aliaj de matrice pe bază de aluminiu, particule ca cele de grafit, mică, talc, alumină poroasă vor segrega la partea superioară în timp ce altele ca cele de zircon, sticlă, SiC , SiO_2 , TiO_2 și ZrO_2 vor segrega la partea de jos a topiturii [10], [140].

În secțiunile înguste ale cavității formei de turnare și în cazul folosirii macro- sau microrăcitorilor, viteza de solidificare este mai mare și deci segregarea particulelor se reduce.

Procedul se practică, în special, pentru turnarea unor produse de antifricțiune în care particulele moi pot avea și rol de lubrifiere sau pentru obținerea de suprafețe de contact rezistente la abraziune cu diferite aplicații tribologice.

b) Turnarea în forme metalice permanente

Se înregistrează o distribuție mai omogenă a particulelor în topitură ca urmare a solidificării relativ rapide datorate răcirii intense în cochilele metalice [76], [154].

Pentru stabilirea gradului de omogenitate se fac determinări ale distribuției spațiilor dintre particule, a concentrației particulelor pe unitatea de suprafață și mărimii particulelor, la trei nivele diferite pe înălțimea piesei turnate.

Modificări în distribuția particulelor se pot obține folosind forme răcite cu apă, cochile de cupru și diferite tehnici de agitare a aliajului lichid [177].

c) Turnarea centrifugală

Se aplică cu rezultate bune la turnarea compozitelor metalice ce conțin particule dispersate și în care se formează două zone distincte din punct de vedere al conținutului acestora [102]. Astfel, dacă particulele sunt mai ușoare decât aliajul topit, cum este cazul pentru grafit, talc, mică, în aliajele de aluminiu, se formează o zonă bogată în particule la circumferința interioară, iar în cazul unor particule mai dense decât topitura precum zirconul și carbura de siliciu în aceleași aliaje zona mai bogată în particule se formează la circumferința exterioară [92]. Segregația particulelor și reducerea grosimii zonei bogate în acestea este cu atât mai mare cu cât temperatura de turnare și viteza de rotație sunt mai mari [10], [177].

Prin această tehnică s-au turnat produse pentru aplicații tribologice (ex.: cuzineți, cămăși de cilindru etc.) din aliaje de aluminiu cu peste 8%, în procente de greutate, particule de mică și de grafit sau cu peste 30%, în procente de greutate, particule de zircon [140].

d) Turnarea sub presiune

Permite realizarea rapidă, la presiuni relativ joase (mai mici de 150 daN/cm^2) și la cheltuieli echivalente realizării de piese turnate mari și complexe [154]. Presiunea exercitată de pistonul hidraulic al mașinii de turnare asupra aliajului cu suspensii de particule determină sintetizarea porozităților particulelor din compozit.

Aplicarea presiunilor înalte, a mijloacelor de infiltrare scurtă, precum și solidificarea columnară determină frânarea producerii cavitațiilor libere, a reducerii porozităților interfaciale, o distribuție omogenă a particulelor, o mai mică aglomerare a lor și fragmentarea particulelor moi cu penetrarea topiturii în cele mai fine clivaje ale acestora

[74].

Cercetările întreprinse asupra aliajelor de aluminiu cu 8% Si și 0,75% Mg în care au fost încorporate particule de Al_2O_3 și zircon ($ZrSiO_4$) și a aliajelor de aluminiu cu 12% Si, 1% Cu, 1% Mg, 1,5% Ni, 0,8% Fe și 0,5% Mn cu 7%, procente de greutate, grafit au dovedit o considerabilă îmbunătățire în distribuția particulelor și o bună legătură a lor cu matricea, iar prin microscopia electronică și măsurători cu ultrasunete s-a pus în evidență eliminarea porozităților [140].

e) Turnarea prin matrițare a suspensiei

Procedeul de turnare, în care aliajul să fie presat înainte de solidificare, prezentat de D. K. Cernov în 1878 la Societatea Imperială Rusă de Metalurgie, cunoscut în literatura de specialitate [114] sub denumirea de Squeeze Casting își găsește astăzi aplicații în special în cazul fabricării compozitelor metalice din suspensii de aliaj și particule sau a celor cu fibre. În esență procedeul constă în turnarea aliajului semilichid în cavitatea unei matrițe metalice, urmată de presarea acestuia cu ajutorul unui poanson la $700-1500 \text{ daN/cm}^2$ pe toată perioada solidificării [177], [171], [148], conform figurii 3.12.

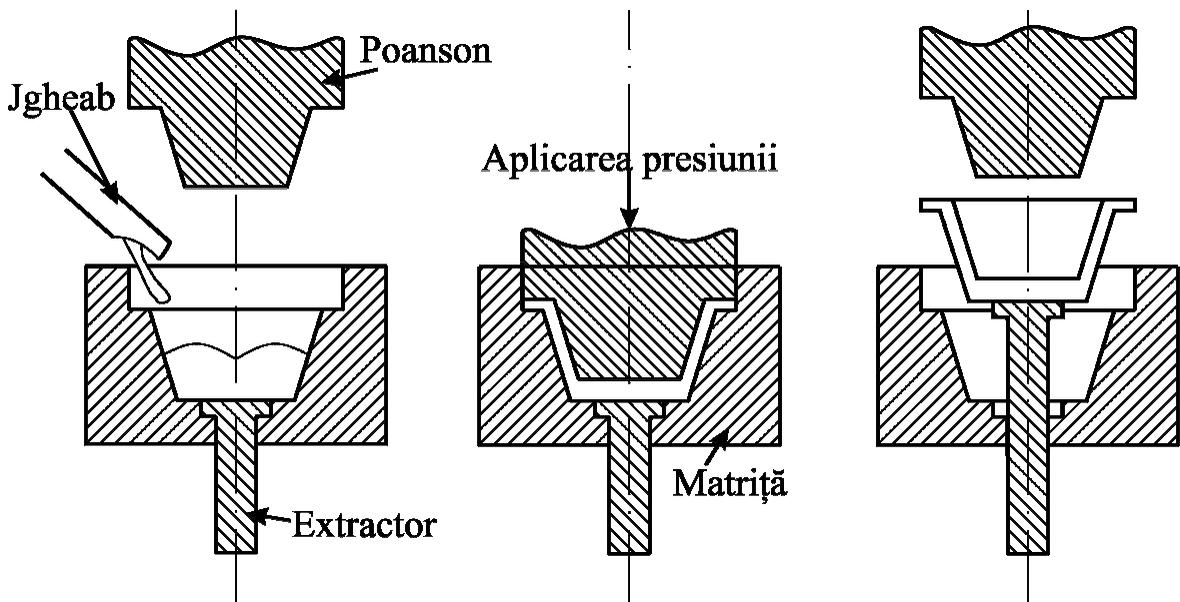


Figura 3.12. Secvența operațiilor de obținere a piesei turnate prin procedeul Squeeze Casting [114]

Realizarea reperului turnat dintr-un material compozit cu matrice metalică și particule sau fibre discontinue necesită parcurgerea următoarelor etape [8], [61], [76], [114] :

- elaborarea aliajului la compoziția chimică precisă;

- transvazarea aliajului lichid într-o instalație de agitare mecanică de tip Vortex, ca cea prezentată în figura 3.1. și aducerea lichidului la o temperatură cuprinsă între lichidus și solidus;

- dispersia fazei ceramice în conul format în lichid de mișcarea rotorului;
- preîncălzirea matriței de turnare;
- lubrefierea suprafeței active a matriței cu grafit coloidal;
- transferarea suspensiei semilichide în cavitatea matriței metalice de turnare;
- fixarea matriței în suportul preseii hidraulice;
- aplicarea presiunii până la solidificarea completă a piesei;
- scoaterea piesei din matriță cu ajutorul extractorului și curățirea matriței.

În mod normal, matrița trebuie proiectată să asigure extracția căldurii astfel încât solidificarea să se facă direcțional [171]. În cazul unor piese complexe, când nu se poate elimina tendința de formare a golurilor de contracție, se impune creșterea presiunii la 1400-2100daN/cm².

Eliminarea aerului și a gazelor se va face prin niște orificii cu diametrul mai mic de 2 mm, practicate în peretele matriței, astfel încât să se prevină extruziunea aliajului prin acestea [114].

Pentru ca piesele turnate să nu mai necesite prelucrări ulterioare, deci să rezulte cu dimensiunile finale direct din turnare, este necesară stabilirea cu exactitate a volumului sau masei suspensiei de aliaj - particule [171].

Temperatura suspensiei fiind sub punctul lichidus se impune ca operația de turnare să se efectueze cât mai repede, iar începutul presării să coincidă cu temperatura cea mai joasă la care materialul își păstrează proprietățile de fluiditate. În practica normală se consideră suficientă presiunea necesară pentru eliminarea golurilor de contracție și a porozității gazelor iar timpul de aplicare a presiunii coincide cu timpul total de solidificare [61], [159].

Rezultatele experimentale la turnarea prin această metodă a aliajelor de aluminiu cu 4-16% Si ce conțin 2,8%, în greutate, particule de grafit au dovedit o distribuție mai bună a particulelor în aliajele hipoeutectice decât în cele eutectice și hipereutectice [177]. Explicația constă în faptul că la presare crește proporția de proeutectic solid, fenomen confirmat de modificarea diagramei de echilibru a sistemului Al - Si, conform figurii 3.13.,

ceea ce ajută la separarea și dispersia particulelor.

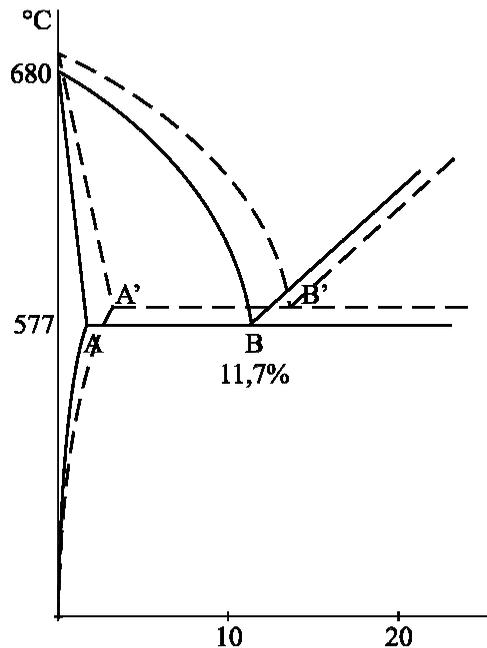


Figura 3.13. Efectul presării asupra diagramei de echilibru a sistemului Al - Si [114]

Matrițarea în stare lichidă, prin procedeul Squeeze Casting, a siluminurilor are ca efect reducerea semnificativă a solubilității siliciului în faza α , precum și majorarea importantă a concentrației siliciului și a temperaturii eutecticului, așa cum se poate vedea în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Influența presiunii asupra concentrației siliciului și a temperaturii eutectice

Presiunea Mpa	Solubilitatea Si in faza α la temp. Eut.	Continutul de Si eutectic [%]	Temperatura eutectica [°C]
0.1	1.6	11.7	577
100	-	14.7	580
1000	2.0	15.5	615
2500	1.5	21	641
5000	1.0	26	677

La o mărire a presiunii de apăsare asupra siluminului lichid cu 5000 Mpa, solubilitatea siliciului în faza α se reduce la jumătate, concentrația siliciului în eutectic se dublează, iar temperatura eutecticului crește cu 100°C.

3.3.2.2. Turnarea aliajului lichid în vederea infiltrării în preforma de fibre sau în pachetul de particule.

În general, în procesele de infiltrare o importanță deosebită o au fenomenele ce se desfășoară la suprafața termodinamică și cea chimică precum și dinamica fluidului și transportul de căldură și soluție. Fibrele și particulele exercită o considerabilă influență asupra cineticii creșterii și a mărimii grăunților cristalini dar și asupra microsegregațiilor aliajelor de matrice.

a) Turnarea și presarea aliajului: Infiltrarea aliajului lichid în preformele de fibre sau în straturile de pulberi ca urmare a presiunii unidirecționale exercitată de poanson asigură umplerea tuturor interstițiilor și a zonelor înguste și obținerea unor reperi cu un grad ridicat de compactitate [74], [140], [159].

Parametrii proceselor de turnare și solidificare care guvernează evoluția macro- și microstructurii în reperi turnate prin matrițarea aliajului sunt [10], [60], [61], [171]: temperatura de preîncălzire a fibrelor sau a particulelor; mărirea spațiului liber rămas între elementele fazei ceramice; presiunea de infiltrare; temperatura de supraîncălzire a aliajului.

Acești parametri trebuie astfel corelați încât să nu se ajungă la unele situații limită ca în cazurile prezentate mai jos :

- temperatura fibrelor este foarte scăzută, aliajul solidificându-se rapid pe suprafața acestora, ceea ce va frâna continuarea procesului de infiltrare și deci produsele turnate vor fi poroase [60];

- temperaturile prea ridicate permit desfășurarea excesivă a reacției fibră/aliaj cu apariția straturilor de compuși chimici duri care fragilizează compozitul turnat;

- viteza mare de deplasare a pistonului poate duce la deformarea preformei, iar viteza prea redusă nu asigură o infiltrare bună, piesele rezultând poroase;

- presiunea de infiltrare exercitată de piston trebuie să aibă valori superioare pragului limită pentru inițierea curgerii aliajului între fibre sau particule, altfel procesul de infiltrare este compromis.

În cazul aliajelor de aluminiu infiltrate sub presiune între fibrele de SiC și între particulele de B₄C, s-au publicat [177] tabele ce conțin caracteristicile de umectabilitate și rezultatele experimentale privind valoarea minimă a presiunii de infiltrare.

În toate cazurile în care fibrele și particulele ceramice nu sunt umectate de aliajul lichid, deci când unghiul de contact este mai mare de 90° , infiltrarea necesită presiuni hidrostatice considerabile pentru a se putea învinge presiunea capilară [8], [148]. În plus, la această presiune se adaugă presiunea necesară pentru învingerea frecării vâscoase ce se opune curgerii fluidului prin canalele dintre fibre sau particule. Modelele teoretice propuse pentru analizarea forțelor de frecare care apar la curgerea aliajului între fibre sau particule corelează influența vitezei de infiltrare la aplicarea presiunii, a capilarității, a vâscozității, a spațiului dintre fibre, a permeabilității preforme și a schimbării acestei permeabilități pe măsura solidificării aliajului pe suprafața fibrelor încălzite sub temperatura de topire a aliajului.

În prima fază a infiltrării metalul cedează o parte din căldură către fibre, ceea ce duce la solidificarea lui pe suprafața acestora și mărirea fracției de volum a solidului cu reducerea corespunzătoare a permeabilității preforme. Transferul de căldură este lent și încălzirea fibrelor la temperatura de topire a aliajului necesită o perioadă relativ mare de timp. În consecință, la viteze mici de infiltrare frontul de lichid avansează încet prin canalele dintre fibre și permite acestora să extragă căldura latentă de topire, ceea ce va duce la îngroșarea stratului solidificat și, în final, chiar la înghețarea frontului. Aceasta va determina apariția de zone neumplute cu metal și de porozități în compozitul turnat [171]. Se impune deci un anumit șoc de presare care să asigure infiltrarea completă, fără a deteriora însă preforma [74].

În urma turnării prin matrițare s-a constatat o durificare semnificativă a compozitului. Explicația constă în faptul că presiunea hidrostatică a determinat micșorarea semnificativă a dimensiunilor grăunților cristalini, eliminarea cavitațiilor și porozităților interfaciale și creșterea solubilității solidului [60].

Această tehnică este aplicată de câțiva ani de către firmele japoneze pentru turnarea pistoanelor motoarelor Diesel din aluminiu întărit cu fibre și particule ceramice obținând avantaje economice deosebite în condițiile reducerii consumului de muncă. S-au realizat, de asemenea, produse plate sau tubulare din aliaje de aluminiu ranforsate cu fibre continue sau discontinue de SiC cu înaltă elasticitate și rezistență atât la temperatura ordinară cât și la temperaturi înalte [46], [75].

b) Turnarea prin infiltrarea naturală sau în vid a aliajului: Teoretic, infiltrarea se poate realiza într-un aranjament geometric de fază ceramică în mod natural dacă acesta este umectat de aliajul lichid sau sub acțiunea unor forțe externe create prin suprapresiune sau depresiune [177].

Penetrarea lichidului prin canalele dintre fibre sau dintre particule pe baza fenomenului de capilaritate simplifică foarte mult tehnologia de turnare [48], după cum se poate observa și din figura 3.14. În acest caz preforma de fibre sau stratul de particule amplasate în cavitatea formei sunt puse în contact cu aliajul lichid la partea superioară când curgerea este gravitațională sau la partea inferioară în cazul curgerii sub presiune hidrostatică. În ambele cazuri apare deci o presiune metalostatică care favorizează infiltrarea. Acest proces se realizează însă practic numai dacă presiunea la frontul de infiltrație este negativă, deci dacă lichidul umectează solidul, adică atunci când $\theta < \pi / 2$.

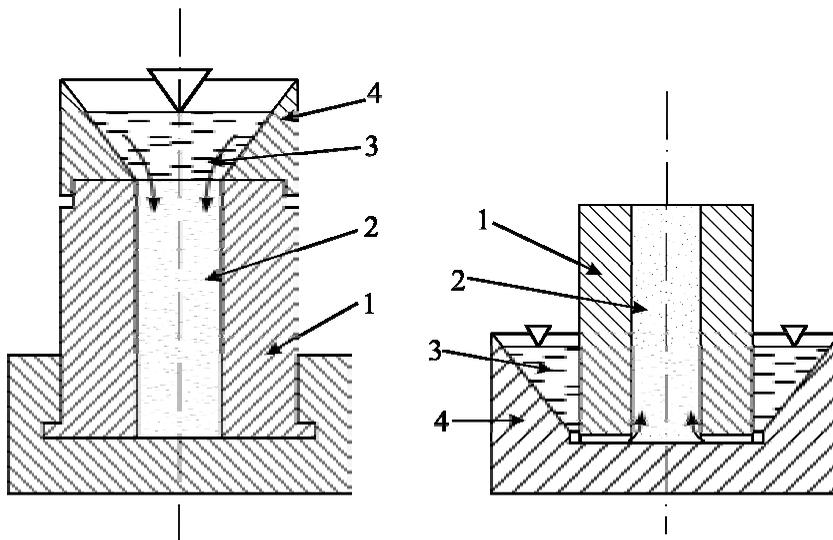


Figura 3.14. Turnarea prin infiltrare naturală [48] : a) la curgerea gravitațională; b) la curgerea sub presiune hidrostatică; 1) matriță; 2) semifabricat ceramic; 3) aliaj lichid de infiltrație; 4) pâlnie de turnare.

Această tehnică s-a aplicat la turnarea unor compozite dure cu particule de W_2C , WC , W , Ni , diamant și aliaje ale cuprului cu Sn , Ni , W , Mo , Si , Mn [48].

În numeroase cercetări se remarcă faptul că rezultate superioare, privind compactitatea și rezistența mecanică a compozitului, se obțin când faza ceramică, spațial organizată prin folosirea unui adeziv plastic ce se volatilizează la turnare, este introdusă în forme speciale de turnare care sunt supuse unui proces de depresurizare. Formele sunt realizate în

general din oțel și sunt prevăzute cu membrane subțiri din oțel elastic care permit alimentarea cu aliaj lichid, fie prin imersia în topitură, fie prin turnarea pe la partea superioară.

Acest procedeu se impune mai ales în cazul unor sisteme cu umectabilitate scăzută, când este necesară introducerea în procente ridicate a unor elemente superficial active, care sunt însă și puternic reactive. Astfel, pentru o infiltrare bună a fibrelor de Al_2O_3 cu aluminiu se adaugă în acesta 3,0-3,3%, în greutate, litiu. Dacă se depășește adaosul de 3,5% litiu, temperatura de infiltrare de 700°C și timpul de contact de 10 minute, atunci reacția dintre fibre și aliaj este foarte puternică și rezistența fibrelor se va diminua. Datorită reacției cu litiu Al_2O_3 este redus și se formează compusul LiAl_2O_2 sau spinelul $\text{Li}_2\text{O}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$. Prezența litiului în fibră a fost determinată spectroscopic până la adâncimi de 80Å [140].

Producerea prin această metodă a compozitelor ranforsate cu fibre de grafit sau de bor și cu matricea de aluminiu sau de magneziu este mai complicată datorită reacției și mai intense care are loc între carbon sau bor și topitură [31]. Limitarea interacțiunii este posibilă numai printr-o acoperire prealabilă a fibrelor cu pelicule de circa 50Å din SiC sau SiO_2 [79], [140].

Metoda prezintă avantajul simplității și investiției reduse pentru operația propriu-zisă de turnare, dar și dezavantajul că implică tehnici speciale și costisitoare de pregătire a fibrelor.

Capitolul IV

TERMODINAMICA SI KINETICA PROCESELOR DE LA INTERFAȚA METAL – COMPONENT NEMETALIC

Alegerea corespunzătoare a perechilor metal-ceramică este critică în aplicații precum imbinarea metalelor cu diferite tipuri de ceramică, a straturilor de ceramică prin intermediul unui interstrat metalic, microproiectarea compozitelor metal-ceramică, proiectarea materialelor refractare. O direcție importantă a cercetărilor în aceste domenii este de a furniza modele care să prezică cu succes dacă un anumit metal sau aliaj va umecta sau nu un substrat ceramic dat.

4.1. Procese fizico-chimice la suprafața de contact aliaj-component nemetalic

Realizarea și calitatea componentelor compozitelor depinde de proprietățile volumice ale componentelor și de intensitatea legăturilor ce se formează între acestea. Conform relației lui Dupré energia de adeziune W_a dintre două faze diferite se poate evalua pe baza tensiunilor interfaciale și a unghiului de contact:

$$W_a = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} = \sigma_{LG} (1 + \cos \theta) \quad (4.1)$$

În absența interacțiunii cu atmosfera, pentru ca umectarea să aibă loc, este necesar ca $W_a > \sigma_{LG}$, deci $\theta < \pi / 2$, adică energia legăturilor create de-a lungul interfeței să depășească tensiunea superficială a lichidului. Asemănător proceselor de adsorbție, adeziunea are o componentă fizică și una chimică:

$$W_a = W_{a(\text{fiz})} + W_{a(\text{ch})} \quad (4.2)$$

Valoarea termenului fizic este determinată de interacțiunile de tip Van der Waals de atracție dintre dipolii instantanei formați de-a lungul interfeței. Mărimea forțelor de atracție depinde de gradul de polarizare al atomilor, de aceea mai sunt denumite și forțe de dispersie, iar evaluarea contribuției lor este [11]:

$$W_{a \text{ disp}} = n E_{1,2} \quad (4.3)$$

În care n este numărul de atomi pereche pe unitatea de suprafață a interfeței, iar E este energia potențială de interacțiune dintre atomi diferiți și care se poate calcula cu relația lui London:

$$E_{1,2} = \frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{R^6} \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \quad (4.4)$$

în care: α_1 și α_2 sunt constantele de polarizabilitate a celor doua materiale;

I_1 și I_2 - energiile de ionizare;

R - distanța dintre dipolul inductor și cel indus.

În general, pentru sistemele metal lichid – ceramică solidă, $W_a(\text{fiz})$ calculate cu ecuațiile (4.3) și (4.4) nu depășește 500 mJ/m^2 [82], ceea ce înseamnă că forțele de atracție sunt mult mai mici decât forțele de respingere datorate tensiunii superficiale. Pentru a avea loc umectarea solidului de către lichidul metalic este necesară și o contribuție de natură chimică.

Unii cercetători [34] consideră că umectarea ceramicelor de către metale se realizează numai dacă se formează legături chimice între atomii celor două faze și ignoră total aportul interacțiunilor fizice. Forțele de natură chimică sunt mult mai puternice și se manifestă atunci când reacția chimică dintre atomii lichidului și cei ai componentului nemetalic prezintă o variație negativă a entalpiei libere. Tipul legăturii chimice dintre structura metalică și componentul nemetalic are o importanță deosebită deoarece structura stratului de tranziție și mecanismul de formare a lui determină cristalizarea și prin aceasta structura materialului compozit.

Primul model care a încercat să explice umectarea metal – ceramică a fost propus de Mc Donald și Eberhart în 1965. Acesta stipulează că între componenta chimică a energiei de adeziune și variația energiei libere a reacției chimice metal – ceramică se poate stabili o relație liniară de forma [42] :

$$W_{a(\text{ch})} = a - b \Delta G^0 \quad (4.5)$$

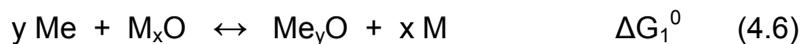
în care a este contribuția interacțiunilor fizice și se calculează cu ecuațiile (4.3) și (4.4), iar b este o constantă. S-a demonstrat experimental [82] că energia de adeziune W_a nu depinde de ΔG^0 atunci când $\Delta G^0 > 300 \text{ kJ/mol}$. Pentru $\Delta G^0 < 300 \text{ kJ/mol}$ valoarea lui W_a crește pe măsura scaderii lui ΔG^0 .

Deoarece reacția chimică dintre unele metale cu reactivitate ridicată (cum ar fi Al) și ceramică este însoțită de o variație a energiei libere mai mică de 100 kJ/mol s-ar putea concluziona că acestea vor umecta orice material solid. În realitate, chiar și în cele mai severe condiții de depresiune realizabile, se formează un strat de oxid care va afecta

condițiile de umectare. În timpul fabricării materialelor compozite există mecanisme de pierdere ireversibilă de energie în timpul proceselor de creere a interfeței. Aceste pierderi sunt uneori foarte importante și dictează parametrii de proces cum ar fi presiunea aplicată sau temperatura de preîncalzire a elementelor de ranforsare. În aceste condiții este posibil ca un unghi de contact mai mic de $\frac{\pi}{2}$ să nu fie o condiție suficientă pentru umectarea spontană a ceramicii în timpul procesării compozitului.

4.1.1. Procese fizico – chimice la interfața metal – oxid

În cazul componentelor nemetalice formate din oxizi, adeziunea la topitură se îmbunătățește la creșterea afinității metalului pentru oxigen și la mărirea concentrației de oxigen. Dacă se notează cu Me metalul de matrice și cu M metalul legat sub formă de oxid, atunci la interfață au loc reacțiile:



precum și dizolvări și transfer de masă între cele două faze:



Dacă variația entalpiei libere este negativă reacțiile decurg în sens normal, iar energia de adeziune va fi cu atât mai mare cu cât valoarea în modul a acestei variații va fi mai ridicată. Semnul variației entalpiei libere a ecuației chimice (4.6) este un criteriu de apreciere a reactivității sau nonreactivității metal – ceramică. Un criteriu mai riguros de apreciere a chimismului interfeței ia în considerare faptul că totdeauna va avea loc dizolvarea lui M în Me și ΔG_{1-5}^0 se calculează cu ecuația:

$$\Delta G_{1-5}^0 = \Delta G_1^0 + \overline{\Delta H_{M(\text{Me})}^\infty} \quad (4.12)$$

în care: $\overline{\Delta H_{M(\text{Me})}^\infty}$ este entropia parțială la o diluție infinită a lui M în Me.

În sistemele metal – oxid, utilizate în mod frecvent pentru producerea materialelor compozite, cantitatea maximă dizolvată este în domeniul a câtorva părți pe milion. Aceste

sisteme la care $\Delta G_{1-5}^0 > 0$ denumite sisteme nonreactive se caracterizează printr-o umectare slabă și limitată. În acest caz energia de adeziune W_a reprezintă doar 15 - 40 % din energia de coeziune a metalului, considerate [55] a fi $W_c \approx 2 \sigma_{LV}$.

Pe baza unor considerente teoretice Johnson și Papper in 1982 și pe baza unor considerente termodinamice Chatain et al. in 1987 arata că, chiar și pentru sistemele nonreactive metal – oxid, apar interacțiuni chimice la interfață și propun ecuația lucrului mecanic de adeziune [32]:

$$W_a = - \frac{C}{N_0^{1/3} V_{Me}^{2/3}} \left[\overline{\Delta H_{O(Me)}^\infty} + \frac{1}{S} \overline{\Delta H_{M(Me)}^\infty} \right] \quad (4.13)$$

în care: $\overline{\Delta H_{O(Me)}^\infty}$ și $\overline{\Delta H_{M(Me)}^\infty}$ sunt entalpiile parțiale de amestec la diluție infinită a oxigenului și metalului oxidului în metalul de matrice;

N_0 – numărul lui Avogadro;

V_{Me} – volumul molar al metalului lichid;

C și S – sunt constante ce depind doar de natura substratului de oxid (pentru alumina $C = 0,2$ și $S = 1,5$, iar pentru silica $C = 0,2$ și $S = 2$).

Produsul $N_0^{1/2} V_{Me}^{2/3} = \Omega_{Me}$ reprezintă aria ocupată de un monostrat al unui mol de atomi de metal de matrice.

Conform ecuației (4.13) dizolvarea oxigenului in metalul de matrice îmbunătățește adeziunea acestuia la ceramică. Se consideră că oxigenul dizolvat se combină cu atomii de metal și formează clusteri MeO care au un caracter parțial ionic ca urmare a transferului de sarcină de la metal la oxigen. Astăzi este larg acceptat modelul propus de Naidich [113] care presupune că oxigenul dizolvat formează cu metalul din vecinătate un dipol $Me^{2+} O^{2-}$ care este adsorbit la interfață datorită forțelor de atracție electrostatică exercitate asupra cationului Me^{2+} de către anionii existenți la suprafața ceramicii.

Îmbunătățirea adeziunii în condiții nonreactive se poate realiza prin utilizarea de elemente de aliere nemiscibile în metalul de baza și care să reducă tensiunea superficială a acestuia. Astfel, in aliajele de Al se poate adauga: In, Bi, Cd, Na, care se adsorb la suprafață, difuzează împreună cu atomii de Al în suprafața ceramicii și favorizează adeziunea.

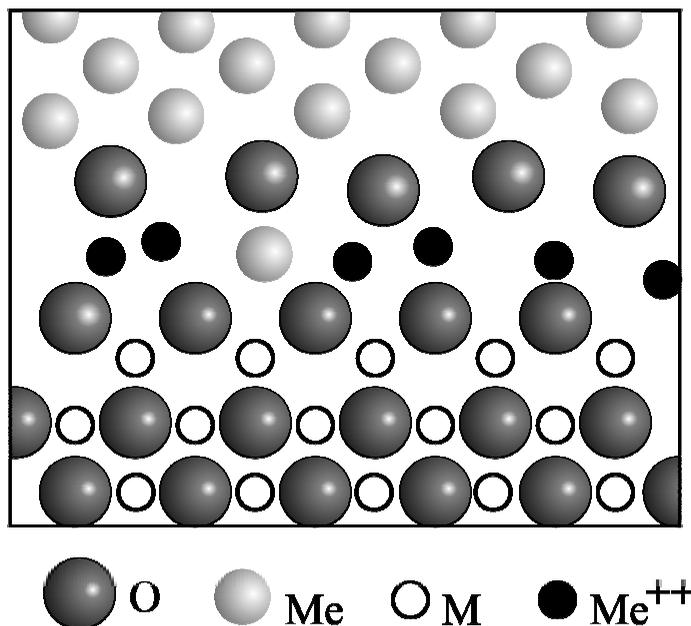


Figura 4.1. Interfața metal lichid – oxid conform modelului lui Naidich [113]

Sistemele la care $\Delta G_{1-5}^0 < 0$ sunt reactive și evaluarea reactivității este dată de fracția molară a lui M în Me.

$$X_M = \exp\left(-\frac{\Delta G_1^0 + \overline{\Delta H_{M(Me)}^\infty}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{1-5}^0}{RT}\right) \quad (4.14)$$

Pentru $\frac{\Delta G_{1-5}^0}{RT} \rightarrow 0$, fracția molară $X_M \rightarrow 1$, iar $\theta \rightarrow 0$, manifestându-se tendința spre umectarea perfectă. Cel mai mic unghi de contact posibil, într-un sistem reactiv este [56]:

$$\cos \theta_{\min} = \cos \theta_0 - \frac{\Delta \sigma_r}{\sigma_{LV}} - \frac{\Delta G_r}{\sigma_{LV}} \quad (4.15)$$

în care: θ_0 – este unghiul de contact al lichidului metalic cu oxidul, în afara oricărei reacții;

$\Delta \sigma_r$ - schimbarea energiei interfaciale datorată reacțiilor interfaciale;

ΔG_r - schimbul de energie liberă datorat reacției metal – ceramică pe unitatea de arie de interfață.

În primele momente ale contactului lichid – solid, efectul termenului ΔG_r este maxim, apoi la interfață se acumulează produși de reacție ceea ce va frâna desfășurarea reacției.

Din punct de vedere cinetic reacția este încetinită, viteza ei fiind dependentă de procesele de difuzie. În aceste condiții unghiul de contact crește apropiindu-se de valoarea de echilibru. Presupunând că interfața reactivă este constituită din două monostraturi, unul pe lichid și altul pe solid și că la nivelul acesteia echilibrul chimic este atins rapid, calculul ΔG_r se face cu ecuația [113] :

$$\Delta G_r = \int_0^{\alpha_{echi}} \frac{\alpha(\Delta G_R^0)}{d\alpha} d\alpha \quad (4.16)$$

în care : α și α_{echi} sunt gradul de progres curent și respectiv la echilibru al reacției;

ΔG_R - variația entalpiei libere a reacției în unitatea de suprafață.

Pe baza unor studii și rezultate experimentale s-a arătat [56] că cel puțin pentru sistemele cu reactivitate slabă și moderată contribuția esențială o are termenul $\frac{\Delta\sigma_r}{\sigma_{LV}}$ care reflectă modificarea energiei de interfață din timpul reacției. Promovarea umectării și a adeziunii metal – oxid fără producerea unor reacții masive, degradante, se poate obține pentru sistemele nonreactive în care se fac adaosuri controlate de elemente reactive. Astfel, dacă în aliajele de Al se fac adaosuri limitate de elemente cu activitate ridicată precum: Li, Be, Mg, Ca, Zr, La, care sunt superficial active, la suprafață se va forma un film ce va conține, în principal, ioni ai metalelor de aliere, dar și ioni de Al. Estimarea cantitativă a segregăției la suprafață a elementului de aliere N, cu reactivitate ridicată, în lichidul de baza Me poate fi făcută utilizând expresia empirică dezvoltată de Miedema et al., și care pentru soluții diluate este [34] :

$$\frac{C_N^{sup}}{C_N^{volum}} = \exp\left(\frac{f\Delta H_{sol} - g(\sigma_{LV}^N - \sigma_{LV}^{Me})V_N^{2/3}}{3RT}\right) \quad (4.17)$$

în care: ΔH_{sol} este caldura de solubilizare a lui N în Me;

V_N - volumul molar al lui N ;

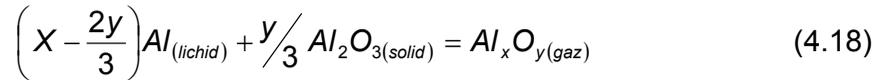
$\sigma_{LV}^N, \sigma_{LV}^{Me}$ – tensiunile superficiale în stare lichidă ale lui N, respectiv Me;

f și g - constante.

Filmul de oxizi format la suprafață nu poate preveni difuzia ionilor metalici la suprafață și contactul direct metal lichid – oxid refractar. Dacă topitura udă suportul atunci straturile

oxidice vor fi eliminate de la interfață.

În sistemele compozite Al – Al₂O₃ ,la temperaturi mari, la interfață,poate avea loc reacția [82] :



În afara Al₂O₃ ,care formează pelicule la suprafața lichidului ce împiedică contactul direct cu alumina, cel mai probabil oxid de Al ce se poate forma la temperaturile de procesare a materialelor compozite este Al₂O. Monoxidul format sub filmul de Al₂O₃ la temperatura la care presiunea sa parțială va fi mai mare decât cea din sistem, va distruge acest film oxidic. Pentru presiuni de 10⁻² Pa acest lucru se produce la ≈ 900⁰C [37]. Dacă la încălzirea la temperaturi înalte stratul de oxizi a fost îndepărtat atunci la răcire el nu se mai formează la interfață.

Cercetările [173] arată că la realizarea materialelor compozite cu fibre sau particule de Al₂O₃ și matricea de aliaje din sistemul Al – Mg, se produc reacții la interfață ce pot duce la formarea de spinelli sau compuși izostructurali cu spinellii (MgAl₂O₄). Formarea acestor compuși asigură legături puternice între matrice și faza ceramică [117].

4.1.2. Procese fizico- chimice la interfața metal - carbon sau metal-carburi

Umectarea carbonului și a carburilor de catre metalele lichide poate fi analizată prin considerarea a trei contributii chimice [42]:

- afinitatea metalului Me la carbon;
- stabilitatea carburii Me_xC formate;
- entalpia de amestec a lui M în Me.

Adeziunea metalului lichid la carbon este puternic dependenta de reactivitatea dintre cele doua faze și este puțin influențată de forma cristalografică a solidului. S-a găsit o interdependență între poziția metalelor în sistemul periodic al elementelor și reactivitatea lor față de carbon. Metalele grupelor I -b, III –a, IV –a și V –a corespunzătoare perioadelor 4, 5 și 6,precum: Au, Ag, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi sunt inerte față de carbon [12], au energia de adeziune mică, de numai 100 ÷ 300 mj/m² și unghiul de

contact mai mare de $\pi/2$.

Elementele: Al, Si, B, reacționează și formează carburi ce umectează carbonul, energia de adeziune fiind de $1000 \div 1500 \text{ mJ/m}^2$. Chiar și în acest caz, practic umectarea nu va avea loc decât la temperaturi mai mari de 900°C deoarece peliculele de oxid de Al împiedică contactul direct dintre cele două componente.

Metalele de tranziție ce formează carburi stabile sunt: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, din perioada a 4-a, Zr, Nb, Mo, Pd, din perioada a 5-a și Ta, W, Re, Pt, din perioada a 6-a. În cazul acestora energia de adeziune la carbon este de $2000 \div 3000 \text{ mJ/m}^2$, fiind cu atât mai mare cu cât numărul de electroni pe stratul d este mai redus. Energia de adeziune dintre matricea metalică ce conține astfel de elemente și carbon, se datorează interacțiunii chimice în proporție de peste 90%.

Metalele alcaline, alcalino – pământoase, precum și unele metale rare, deși difuzează în componentele din carbon și formează carburi, nu umectează totdeauna astfel de particule sau fibre. Experimental s-a dovedit că Li și Na udă grafitul.

Prin influența pe care o exercită asupra naturii și cineticii reacțiilor interfaciale metal – carbon, temperatura este un parametru de control a umectării. Unii cercetători [115] susțin că formarea carburii de aluminiu Al_4C_3 , cristalizată romboedric poate avea loc, în timp îndelungat, chiar la temperaturi de 500°C .

Pentru îmbunătățirea adeziunii dintre fibrele sau particulele de grafit și matricea metalică din aliaje de Al, s-au făcut depuneri de Ti sau B pe componentele solide sau au fost introduse în topitură elemente superficial active ca : Mg, Ca, Li, Na [140]. În acest caz se impun măsuri speciale pentru a preveni oxidarea titanului și a borului, precum și de limitare a interacțiunii, evitându-se astfel degradarea. O reacție puternică cu formarea unei proporții mari de carburi mărește fragilitatea și poate reduce rezistența în direcție longitudinală.

În timp ce unii cercetători [115] au pus în evidență formarea de compuși interfaciali ca: Al_4C_3 sau $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$, alții [153] evidențiază formarea carburii Al_4C_3 și legătura ce există între concentrația carburii și temperatură, așa cum se vede în figura 4.2. Cercetările au relevat că interacțiunea matricei metalice cu elementele de ranforsare ce conțin carburi este mult mai slabă datorită energiei mari de formare a carburilor.

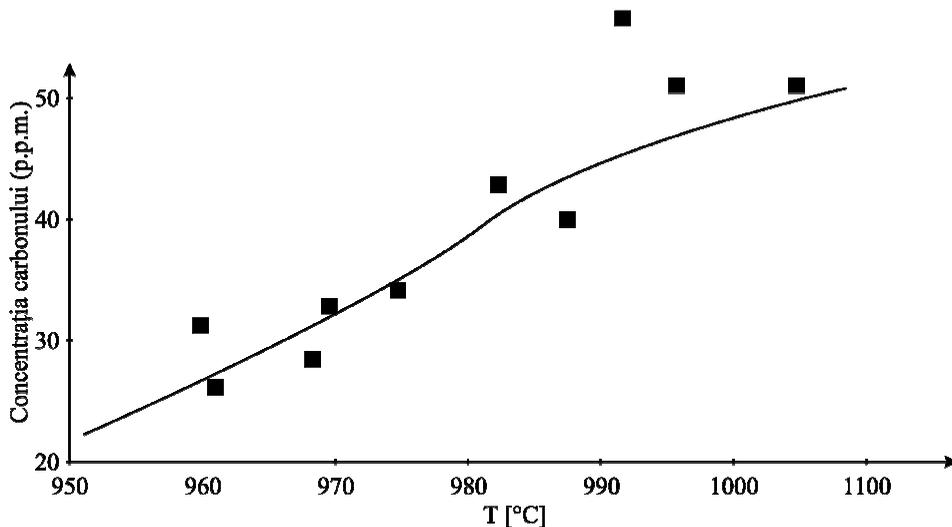


Figura 4.2. Variația concentrației carburilor la interfață funcție de temperatura topiturii metalice [153].

Umectarea componentelor solide cum sunt: SiC, B₄C, etc. este asemănătoare ca în cazul carbonului deoarece, în general, metalele au un comportament asemănător față de elementele care formează aceste carburi. Estimările făcute asupra proceselor de la interfața SiC-metal sau a legăturii dintre cele două faze, nu sunt încă fundamentate teoretic și experimental. În primul rând nu este cunoscută precis natura și compoziția interfeței. Astfel, în cazul interfețelor Al-SiC există trei ipoteze:

- la interfață nu sunt interacțiuni, suprafețele fiind distincte, una de SiC și alta de Al [94];
- la interfață se formează o peliculă de SiO₂ [5];
- la interfață se formează un film de Al₄C₃ [55].

În al doilea rând, studiul teoretic la nivel atomic al interfeței este prea complicat datorită simetriei reduse, a numărului mare de atomi pe celula elementară și a complicațiilor ce apar la încercarea de a folosi potențialele interatomice de-a lungul interfeței.

Unele cercetări [94] stipulează că pentru o bună înțelegere a legăturii de la interfață este necesar să se ia în considerare următoarele:

- a. interfața poate fi formată de suprafețe cu orientări cristalografice diferite ale aluminiului și ale carburii de siliciu;
- b. SiC are două structuri diferite : α și β ; whiskersii au structura β , iar particulele au structură α care se poate prezenta în șase forme polimorfice;
- c. interfața se poate forma între carbon și peliculele de aluminiu sau între Si și Al;

d. la interfețele formate între SiC și Al cu orientări diferite, atomii nu pot forma o structură comensurabilă, adică este o nepotrivire de rețea la interfață;

e. este de așteptat ca la interfață atomii să se deplaseze în poziții energetice minime, însă nu există studii experimentale sau teoretice care să confirme aceasta.

Unele studii mai recente [55] susțin ideea descompunerii lente a SiC, îmbogățirea aluminiului la interfață în Si și C și formarea de particule fine și plate de Al_4C_3 . Pentru verificarea acestei ipoteze s-au făcut adaosuri mari de Si în Al, constatându-se creșterea stabilității termodinamice a SiC și frânarea formării Al_4C_3 . Cinetica umectării este limitată de viteza de disociere a SiC și valoarea staționară a unghiului de contact este atinsă atunci când straturile de suprafață ale Al-ului sunt saturate în Si și C, vezi figura 3.3. Unghiul inițial de 160° se datorează filmului de Al_2O_3 de la suprafața Al-ului. Valoarea reală a lui θ pentru Al-SiC este de 120° , iar după un contact de trei ore unghiul θ scade la 60° . Îmbunătățirea umectării carburii de siliciu de către Al [179] se obține prin adăugarea de Li, care este un element superficial activ și de Cu, care dizolvă cu ușurință Si. Cu cât legăturile interatomice ale carburilor sunt mai puternice, cu atât energia interfazică este mai ridicată și se obține un grad mai scăzut de umectare [11]. Deoarece căldura de formare a B_4C este mai mare decât cea pentru formarea SiC, unghiul de contact format de o topitură de Al cu acestea este [140] de 120° în primul caz și respectiv $106,3^\circ$ la temperatura de $700^\circ C$.

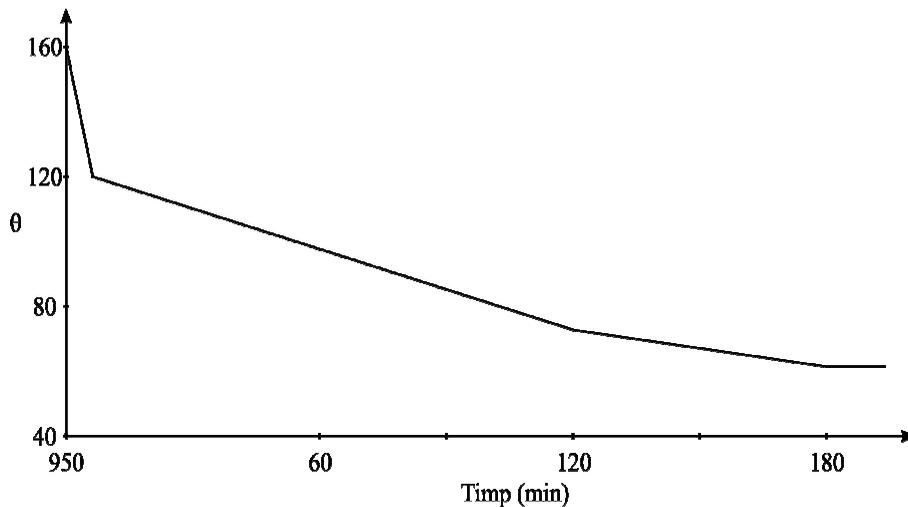


Figura 4.3. Variația unghiului de contact θ cu timpul t , în cazul unei picături de Al - 18%Si la $800^\circ C$ sub un vid de $10^{-5} Pa$.

4.2. Fenomene de transfer de masă

Din momentul încorporării în matricea metalică lichidă, componentele ceramice sunt într-un contact permanent cu aliajul, succedându-se etapele de interacțiune și eventualele modificări de compoziție chimică. În timpul procesării, când aliajul lichid este în mișcare, difuzia și transferul de masă la și de la interfața ceramică-metal lichid se desfășoară în regim nestaționar. După turnarea suspensiei aliaj-particule ceramice sau infiltrarea preformelor ceramice, precum și după solidificare pot apare condiții pentru difuzia la interfață și în regim staționar. La solidificare, cinetica proceselor în sistemele bifazice este condiționată de difuzia în regim nestaționar a elementelor la și de la limita interfazică. Funcție de natura și starea componentelor, fie difuzia și transferul de masă în sisteme heterogene, fie interacțiunea chimică de la interfață pot constitui factorul limitativ al proceselor complexe de la procesarea și solidificarea materialelor compozite.

4.2.1. Difuzia în regim staționar la interfața particulă ceramică – matrice metalică lichidă

Procesele care au loc la suprafața particulelor ceramice incorporate total în topitura metalică, pot fi limitate fie de rezistența opusă transferului de masă de către un film static subțire ce înconjoară particula, fie de viteza de desfășurare a reacției chimice heterogene. Pentru o particulă sferică de rază R a cărei suprafață interacționează cu aliajul lichid în care este imersată, există următoarele posibilități:

- viteza reacției chimice este mult mai mare decât viteza de difuzie;
- viteza de difuzie este mai mare decât viteza de desfășurare a reacției chimice;
- atât viteza de difuzie cât și viteza reacției chimice sunt reduse, ambele având efect limitativ asupra vitezei totale a procesului.

4.2.1.1. Difuzia la interfață în cazul reacției heterogene rapide

La difuzia elementului A prin filmul static lichid, de grosime $R_2 - R_1$ către suprafața interfazică, ecuația fluxului molar radial $J_{A,r}$ este dedusă din ecuația continuității în coordonate sferice a fluidelor incompresibile în care u_r este echivalent cu $J_{A,r}$.

$$\frac{d}{dr}(r^2 J_{A,r}) = 0 \quad \text{pentru} \quad R_1 < r \leq R_2 \quad (4.19)$$

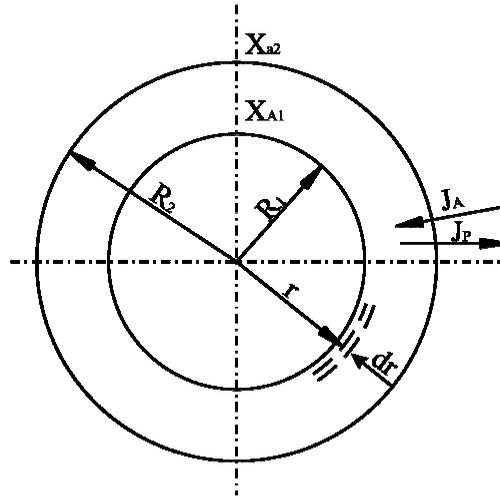
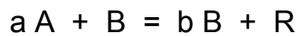


Figura 4.4. Difuzia la și de la suprafața particulei ceramice.

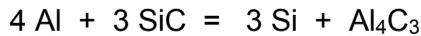
Reacția la interfață în sistemul prezentat în figura 4.4. este:



în care: A și B sunt reactanții, A din lichid și B din particulă;

P și R sunt produșii de reacție, P este lichid, iar R este solid.

Astfel de reacții în sistemele compozite sunt:



Deoarece produsul lichid de reacție difuzează în sens invers, se poate scrie:

$$A J_{A,r} = - b J_{A,r}$$

Fluxul molar este [124]:

$$J_{A,r} = - \frac{CD_{A-P}}{1 - mX_A} \frac{DX_A}{dr} \quad (4.20)$$

în care: D_{A-P} este coeficientul de difuzie sau difuzivitatea;

C - densitatea molară a lichidului;

$$m = 1 - a/b$$

X_A - fracția molară a elementului A.

Dacă pentru $CD_{A-P} = \text{const.}$ și $m \neq 0$ se înlocuiește $J_{A,r}$ din ecuația (4.20) în ecuația

(4.19) și se integrează în limitele:

$$\begin{aligned} X_A &= X_{A1} & \text{pentru} & \quad r = R_1 \\ X_A &= X_{A2} & \text{pentru} & \quad r = R_2 \end{aligned}$$

rezultă ecuația (4.21) care stabilește distribuția elementului A în filmul lichid static ce înconjoară particula.

$$\left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right) \ln \left(\frac{1 - mX_A}{1 - mX_{A1}} \right) = \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{r} \right) \ln \left(\frac{1 - mX_{A2}}{1 - mX_{A1}} \right) \quad (4.21)$$

Gradientul concentrației la suprafața particulei se obține prin derivarea ecuației (4.21) pentru condițiile $X_A = X_{A1}$ și $r = R_1$.

Înlocuind în ecuația (4.20) se obține fluxul molar la suprafața particulei:

$$(J_{A,r})_S = \frac{R_2}{mR_1} \frac{CD_{A-P}}{R_2 - R_1} \ln \frac{1 - mX_{A2}}{1 - mX_{A1}} \quad (4.22)$$

În general, concentrația elementului A în topitură este mică și termenul logaritmic se poate dezvolta în serie Taylor la care se neglijează termenii la puteri superioare. Se obține:

$$(J_{A,r})_S = \frac{R_2}{mR_1} \frac{CD_{A-P}}{R_2 - R_1} (X_{A1} - X_{A2}) \quad (4.23)$$

Cunoașterea mărimii fluxului molar al elementelor superficial active la suprafața particulelor ceramice este de un deosebit interes pentru evaluarea interacțiunilor ce au loc la interfață și a modificării fenomenelor superficiale.

4.2.1.2. Difuzia la interfață când reacția chimică heterogenă controlează viteza procesului

În situația în care reacția chimică este lentă, cum este cazul la majoritatea sistemelor compozite metal – ceramică la regim staționar, viteza de difuzie la suprafața de reacție a particulei este egală cu viteza reacției heterogene [126]:

$$(J_{A,r})_S = - \frac{CD_{A-P}}{1 - mX_{A1}} \frac{dX_A}{dr} = K_r CX_{A1} \quad (4.24)$$

Pentru $D_{A-P} = \text{const.}$ și $(1 - mX_{A1}) > 0$ ecuația (4.24) se integrează și devine:

$$\frac{D_{A-P}}{m} \ln \frac{1-mX_A}{1-mX_{A1}} = K_r X_{A1} r \quad (4.25)$$

Dacă integrarea se face în condițiile limită:

$$X_A = X_{A1} \quad \text{pentru } r = R_1$$

$$X_A = X_{A2} \quad \text{pentru } r = R_2$$

se obține variația concentrației reactantului A în filmul static superficial:

$$\frac{D_{A-P}}{m} \ln \frac{1-mX_{A2}}{1-mX_{A1}} = K_r X_{A1} (R_2 - R_1) \quad (4.26)$$

Se împarte ecuația (4.25) la ecuația (4.26), termen cu termen și în final rezultă:

$$\frac{1-mX_A}{1-mX_{A1}} = \left(\frac{1-mX_{A2}}{1-mX_{A1}} \right)^{\frac{r}{R_2-R_1}}$$

prin diferențierea căreia și impunerea condiției la suprafață $X_A = X_{A1}$ se obține:

$$\left(\frac{dX_A}{dr} \right) = - \frac{1-mX_{A1}}{m(R_2 - R_1)} \ln \frac{1-mX_2}{1-mX_1}$$

După înlocuirea lui $(dX_A/dr)_s$ în ecuația (4.24) se obține:

$$(J_{A,r})_s = \frac{CD_{A-P}}{m(R_2 - R_1)} \ln \frac{1-mX_{A2}}{1-mX_{A1}} \quad (4.27)$$

Conform ecuației (4.24) fracția molară a componentului A la suprafața particulei este:

$$X_{A1} = \frac{(J_{A,r})_s}{CK_r}$$

Atunci când K_r este mare, $(J_{A,r})/CK_r \ll 1$ și termenul $\ln(1-mX_{A1})$ se poate dezvolta în serie Taylor. Neglijând termenii cu exponenții puterii mai mari ca unitatea, rezultă:

$$(J_{A,r})_s = \frac{\frac{C/m}{(R_2 - R_1) + \frac{1}{K_r}} \ln 1-mX_{A2}}{\quad} \quad (4.28)$$

Numitorul poate fi interpretat ca o rezistență echivalentă în care termenul $(R_2 - R_1)/D_{A-P}$ reprezintă rezistența în desfășurarea procesului datorată difuziei, iar termenul $1/K_r$ reprezintă rezistența datorată cineticii chimice a sistemului.

Pe parcursul procesului de fabricație prin turnare a materialelor compozite cu matrice metalică au loc procese de transfer de masă în regim nestaționar și cu totul întâmplător și zonal la echilibru. Astfel, pe parcursul preparării suspensiilor metal – particule, a infiltrării preformelor ceramice, în timpul turnării și a solidificării, transferul de masă se realizează în regim nestaționar, fiind posibilă aplicarea modelului Higbie în transferul de masă [124]:

$$J_{A,J} = \left(\frac{2D_{A-P}}{\pi t_c} \right)^{1/2} (C_{A,0} - C_{A,V}) = K_d (C_{A,0} - C_{A,V}) \quad (4.29)$$

în care: K_d este coeficientul de transfer de masă;

t_c - timpul de contact al elementului cu suprafața;

$C_{A,0}$ - concentrația speciei A la suprafață;

$C_{A,V}$ - concentrația speciei A în volum.

Transportul de masă prin spațiile dintre particule sau fibre poate fi asimilat cu cel din capilare, fiind posibilă calcularea coeficientului de difuzie cu ecuația [121];

$$D_c = \left(\frac{\sigma}{\eta} \right) L \alpha$$

în care: σ reprezintă tensiunea superficială;

η - viscozitatea;

L - deplasarea atomică medie;

α - permeabilitatea specifică.

4.3. Fenomene de transfer a componentelor nemetalice în matricea metalică

Realizarea materialelor compozite cu matrice metalică necesită cunoașterea proprietăților fazelor componente și a fenomenelor de interfață, precum și intervenția forțată din exterior pentru dirijarea proceselor în vederea obținerii unei cuplări perfecte între faze. Componentele insolubile în matricea metalică pot fi incorporate sau expulzate

de aceasta, funcție de proprietățile intrinseci ale fazelor dar în special de fenomenele superficiale ce apar la interfață. Infiltrarea aliajului lichid în spațiile libere ale elementelor de ranforsare sau introducerea și dispersarea uniformă a particulelor și fibrelor scurte în metalul lichid se realizează pe baza unor procese fizico – chimice complexe ce presupun aplicarea de presiuni ridicate, îmbunătățirea umectabilității fazelor și asigurarea unei răciri controlate. Un rol hotărâtor îl au procesele de transfer a elementelor ceramice de ranforsare din gaz în metalul lichid și apoi din lichid în metalul solid. Mărimea forțelor implicate în transferul gaz – lichid și lichid – solid al componentelor nemetalice solide este dată în principal de proprietățile de umectare a acestora de către metalele și aliajele de matrice.

Fenomenele superficiale se manifestă în mod deosebit la punctul de contact dintre trei faze diferite. Concret, la fabricarea materialelor composite, energiile superficiale au valori mari în timpul străpungerii și traversării interfeței gaz – topitură metalică, la contactul elementelor de ranforsare cu eventualele bule de gaz existente în topitură, în fața frontului de solidificare și în timpul încorporării de către aliaj în timpul solidificării.

4.3.1 Procese de transfer al particulelor de ranforsare de la gaz la lichid

Materialele compozite cu matrice metalică conțin elemente de ranforsare de forme geometrice prestabilite și de natură diferită de a matricei metalice. Funcție de proprietățile dorite se pot utiliza particule sferice, elipsoidale, sau sub formă de plachete, fibre scurte sau fibre lungi, din metale sau aliaje, din nemetale și în special din ceramică.

Condiția esențială pentru obținerea unui compozit de calitate superioară este ca elementele de ranforsare să fie corespunzător distribuite și complet încorporate de către matricea metalică. În general, componentele de ranforsare utilizate și în special cele ceramice nu sunt umectate de topiturile metalice ceea ce determină respingerea lor dacă nu se iau măsuri speciale pentru a favoriza transferul lor de la gaz la lichid.

Din punct de vedere termodinamic, dacă variația energiei libere la transferul elementelor de ranforsare dintr-o fază în alta este negativ atunci procesul de încorporare are loc fără aport energetic extern.

În etapa de transfer de la o fază la alta un rol hotărâtor în stabilirea semnului și mărimii variației energiei libere totale îl are componenta superficială a energiei.

4.3.1.1. Transferul gaz/lichid al particulelor ceramice insolubile

Transferul unei particule de la gaz la lichid este complet atunci când particula intră în lichid până are loc înlocuirea totală a interfeței solid-gaz cu o interfață egală solid-lichid. Abordarea din punct de vedere termodinamic al transferului particulelor de la gaz la lichid, propusă de Neumann et al.[119], ignoră efectul forțelor ascensionale ce acționează asupra particulelor. P.K.Rohatgi și R.Asthana[138] țin cont de forțele ascensionale, calculează variația totală a energiei la transferul particulei din gaz în lichid ca sumă a variației energiei de suprafață și a energiei ascensionale și potențiale. Ei au făcut următoarele presupuneri:

- procesul de transfer are loc la echilibru, adică în toate etapele din timpul scufundării se aplică echilibrul termodinamic al suprafeței la fazele de confluență;
- energia interfacială specifică este izotropă;
- interfața gaz-topitură este plană și lipsită de orice peliculă de oxid;
- particulele învecinate nu interacționează unele cu altele;
- efectele gradientilor termici, convecția topitunii și reacțiile chimice la interfața topitură-particulă sunt neglijabile în timpul scufundării complete.

Variația energiei totale la transferul unei particule din gaz în lichid [16], [138] sau energia necesară realizării acestui transfer [17], [162] este:

$$\Delta E_t = \Delta E_\sigma + \Delta E_a + \Delta E_p \quad (4.30)$$

În caz general, când particula se consideră de formă elipsoidală, ca cea prezentată în figura 4.5, definită de ecuația:

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} = 1 \quad (4.31)$$

energiile: superficială, ascensională și respectiv potențială se definesc în funcție de unghiul semiapical ω . Variații semnificative se manifestă, în special, în domeniul energiilor superficiale.

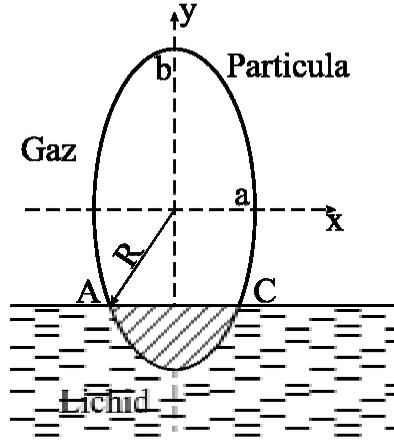


Figura 4.5. Schema scufundării parțiale a unei particule elipsoidale

$$\Delta E_{\sigma(\omega)} = \Delta E_{SL(\omega)} + \Delta E_{LG(\omega)} + \Delta E_{SG(\omega)} \quad (4.32)$$

Variațiile energiilor interfețelor se pot înlocui cu produsul dintre energiile specifice interfaciale σ și variația corespunzătoare a ariei interfaciale ΔA . Se fac înlocuirile corespunzătoare pe baza ecuației lui Young și a faptului că $\Delta A_{SL} = \Delta A_{GS}$. Rezultă [16]:

$$\Delta E_{\sigma(\omega)} = \pi \sigma_{LG} b^2 \left\{ -\frac{a^2}{b^2} \sin^2 \omega + \left(1 - \frac{a^2}{b^2}\right) \left(\frac{\cos^4 \omega - 1}{2}\right) + 2 \cos \theta \left[\frac{a^2}{b^2} (\cos \omega - 1) + \left(\frac{a^2}{b^2} - 1\right) \left(\frac{1 - \cos^3 \omega}{3}\right) \right] \right\} \quad (4.33)$$

Variația totală de energie la scufundarea completă a unei particule în lichid este dată de diferența dintre energia corespunzătoare unghiului $\omega = \pi$ și cea corespunzătoare pentru $\omega = 0$.

$$\text{Dacă: } \omega = \pi, \text{ atunci } \Delta E_{\sigma(\pi)} = 4 \pi \sigma_{LG} \cos \theta \left[-a^2 + \frac{1}{3}(a^2 - b^2) \right]$$

$$\omega = 0, \text{ atunci } \Delta E_{\sigma(0)} = 0$$

Deci,

$$\Delta E_{\sigma} = 4 \pi \sigma_{LG} \cos \theta \left[-a^2 + \frac{1}{3}(a^2 - b^2) \right] \quad (4.34)$$

Pe baza aceluiași raționament, variația energiei ascensionale $\Delta E_{a(\omega)}$ care se calculează cu ecuația:

$$\Delta E_{a(\omega)} = -\frac{\pi g \rho_L a^2 b^2}{48} \left[108 \ln \left\{ \frac{2}{3} + \frac{\cos \omega}{3} \sqrt{R} \right\} + 39 - 40 \sqrt{R} \cos \omega + R^4 \cos^4 \omega \right] \quad (4.35)$$

în care:

$$R = \left[\frac{a^2}{b^2} - \left(\frac{a^2}{b^2} - 1 \right) \cos^2 \omega \right]$$

după încorporarea completă, deci pentru $\omega = \pi$, va fi:

$$\Delta E_a = 24,8 a^2 b^2 \rho_L \quad (4.36)$$

în care ρ_L - este densitatea metalului dislocuit de particula imersată.

Energia potențială care se calculează cu ecuația:

$$\Delta E_{p(\omega)} = -\frac{4}{3} \pi a^2 b^2 \rho_p g [1 - \sqrt{R} \cos \omega] \quad (4.37)$$

la imersarea completă, deci pentru $\omega = \pi$, va fi:

$$\Delta E_p = -82,14 a^2 b^2 \rho_p \quad (4.38)$$

în care ρ_p este densitatea particulei imersate.

Variația energiei totale la încorporarea completă a particulei în lichidul metalic este:

$$\Delta E_t = 4 \pi \sigma_{LG} \cos \theta \left[-a^2 + \frac{1}{3} (a^2 - b^2) \right] + 24,8 a^2 b^2 (\rho_L - 3,3 \rho_p) \quad (4.39)$$

Dacă $\Delta E_t < 0$, încorporarea particulelor decurge spontan.

$\Delta E_t > 0$, este necesară o energie externă suplimentară pentru ca încorporarea să aibă loc.

Deoarece variația energiei superficiale este funcție de pătratul dimensiunii elementului de ranforsare, iar a energiilor ascensională și potențială funcție de puterea a patra a dimensiunilor, rezultă că la componentele ceramice utilizate la fabricația materialelor compozite, care au raza de ordinul zecilor de micrometri, componenta superficială este dominantă.

Modelul prezentat în exemplul de mai sus se poate particulariza:

- sferă, pentru $a = b$, rezultă:

$$\Delta E_t = -4 a^2 \pi \sigma_{LG} \cos\theta + 24,8 a^4 (\rho_L - 3,3 \rho_p) \quad (4.40)$$

- fibră, pentru $a \ll b$, rezultă:

$$\Delta E_t = -\frac{4}{3} b^2 \pi \sigma_{LG} \cos\theta + 24,8 a^2 b^2 (\rho_L - 3,3 \rho_p) \quad (4.41)$$

Asupra particulei aduse la suprafața lichidului acționează forța inerțială, forța ascensională și forța datorată tensiunilor superficiale. Pentru ca încorporarea particulei să poată avea loc este necesar ca suma forțelor ce acționează asupra acesteia să fie pozitivă.

$$\sum F = F_i + F_a + F_\sigma > 0 \quad (4.42)$$

Asupra unei particule de masă m și volum V_P , adusă la suprafața topiturii sub influența accelerației gravitaționale, se va exercita forța:

$$F_i = m g = V_P \rho_p g, \quad (4.43)$$

iar sub influența unei accelerații oarecare a ,

$$F_i = m a = V_P \rho_p a \quad (4.44)$$

în care ρ_p este densitatea particulei.

Conform legii lui Arhimede, forța ascensională ce va acționa asupra unei particule imersate în lichid va fi :

$$F_a = -\rho_L V_P g = -m g \frac{\rho_L}{\rho_p} \quad (4.45)$$

iar dacă se găsește într-un câmp de accelerații a ,

$$F_a = -m a \frac{\rho_L}{\rho_p} \quad (4.46)$$

Forța datorată variației energiei superficiale la imersarea unei particule sferice de rază r și suprafață A_P este [18]:

$$F_{\sigma} = \frac{A_P (\sigma_{PL} - \sigma_{PG})}{2 r} = \frac{A_P \sigma_{LG} \cos \theta}{2 r} \quad (4.47)$$

în care θ este unghiul de contact dintre materialul particulei și lichid.

Dacă exprimarea se face funcție de masa particulei, atunci:

- pentru particule sferice

$$F_{\sigma} = \left(6 \pi^2\right)^{1/3} \left(\frac{m}{\rho_P}\right)^{1/3} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (4.48)$$

- pentru particule cubice

$$F_{\sigma} = 6 \left(\frac{m}{\rho_P}\right)^{1/3} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (4.49)$$

- în general

$$F_{\sigma} = K_S \left(\frac{m}{\rho_P}\right)^{1/3} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (4.50)$$

în care K_S este constanta de formă.

Înlocuind ecuațiile (4.44), (4.46) și (4.50) în ecuația (4.42) rezultă:

$$\sum F = m a \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_P}\right) + K_S \left(\frac{m}{\rho_P}\right)^{1/3} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (4.51)$$

Expresia sumei forțelor este constituită din două componente, una dependentă de densitatea relativă, F_{ρ} și una datorată energiei superficiale F_{σ} .

Transferul natural de la gaz la lichid al particulelor ceramice are loc dacă $\Sigma F > 0$, deci atunci când [17]:

$$\rho_P > \rho_L \Rightarrow F_{\rho} > 0$$

$$\text{- dacă } \theta < \frac{\pi}{2} \Rightarrow F_{\sigma} > 0 \Rightarrow \Sigma F = F_{\rho} + F_{\sigma} > 0$$

$$\text{- dacă } \theta > \frac{\pi}{2} \Rightarrow F_{\sigma} < 0, \text{ dar } F_{\rho} > |F_{\sigma}| \Rightarrow \Sigma F > 0$$

$$\rho_P = \rho_L \Rightarrow F_{\rho} = 0$$

$$\text{- dacă } \theta < \frac{\pi}{2} \Rightarrow F_{\sigma} > 0 \Rightarrow \Sigma F > 0$$

$$\rho_P < \rho_L$$

$$\text{- dacă } \theta < \frac{\pi}{2} \Rightarrow F_\sigma > 0, \text{ dar } F_\sigma > |F_p| \Rightarrow \Sigma F > 0$$

În toate celelalte cazuri particulele nu pot fi introduse în topitură decât forțat, iar la contactul acestora cu o bulă de gaz vor fi flotate cu ușurință la suprafață.

Din condiția la limită:

$$\Sigma F = m a_{cr} \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) + K_S \left(\frac{m}{\rho_P} \right)^{1/3} \sigma_{LG} \cos \theta = 0 \quad (4.52)$$

se obține accelerația critică a transferului gaz/lichid al particulelor [17]:

$$a_{cr} = \frac{K_S}{\rho_L - \rho_P} \left(\frac{\rho_P}{m} \right)^{2/3} \sigma_{LG} \cos \theta \quad (4.53)$$

4.3.1.2. Transferul gaz/lichid al particulelor de ranforsare injectate

Atunci când particula este injectată în topitură cu ajutorul unui gaz inert, energia cinetică a acesteia asigură efectuarea unui lucru mecanic L , egal cu variația energiei cinetice a particulei. În figura 4.6. este schițat sistemul aliaj-particulă și parametrii fizici ai încorporării. Lucrul mecanic efectuat la pătrunderea particulei în topitură pe distanța y este:

$$L = \int_0^y 2 \pi x \sigma_y dy \quad (4.54)$$

în care: σ_y - este componenta tensiunii interfazice lichid-gaz pe direcția de injectare;

$$x = r \sin \alpha$$

$$y = r(1 - \cos \alpha)$$

$$dy = r \sin \alpha d\alpha$$

$$\sigma_y = \sigma_{LG} \sin(\alpha - \beta)$$

Dacă se fac înlocuirile, lucrul mecanic în funcție de unghiul de pătrundere α , este:

$$L = \int_0^\alpha 2 \pi (r \sin \alpha)^2 \sigma_{LG} \sin(\alpha - \beta) d\alpha \quad (4.55)$$

Integrând în limitale $\alpha = 0$ și $\alpha = \pi$, când are loc imersarea completă a particulei, se obține:

$$L = \frac{8}{3} \pi r^2 \sigma_{LG} \cos \beta \quad (4.56)$$

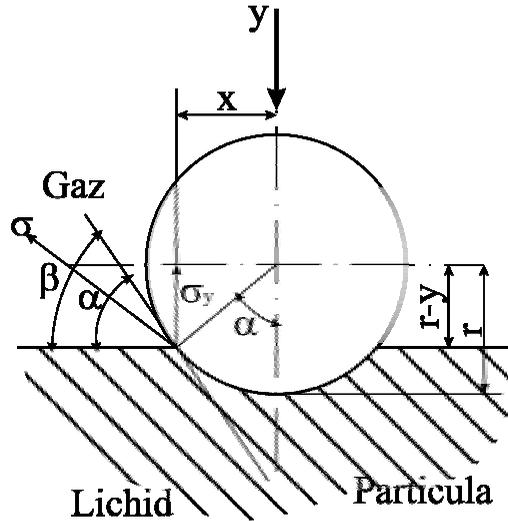


Figura 4.6. Sistemul particulă - topitură

dar $\beta = \pi - \theta$, deci:

$$L = -\frac{8}{3} \pi r^2 \sigma_{LG} \cos \theta \quad (4.57)$$

Variația energiei cinetice a particulei injectate cu viteza v_i într-o topitură metalică în care se deplasează cu viteza v_g este:

$$E_c = \frac{1}{2} \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \rho_P (v_i^2 - v_f^2) \right] = \frac{2}{3} \pi r^3 \rho_P (v_i^2 - v_f^2) \quad (4.58)$$

Se consideră că întreaga variație de energie cinetică se transformă în lucru mecanic de încorporare. Viteza particulei după încorporare este:

$$v_f = \left(v_i^2 + \frac{4 \sigma_{LG} \cos \theta}{r \rho_P} \right)^{1/2} \quad (4.59)$$

Viteza de injectare critică ce asigură pătrunderea particulei doar în stratul superficial se obține pentru $v_f = 0$

$$v_{i_{cr}} = \left(-\frac{4 \sigma_{LG} \cos \theta}{r \rho_P} \right)^{1/2} \quad (4.60)$$

Cu ajutorul relației (4.60) se poate calcula viteza critică de injectare a particulelor de rază r și densitate ρ_P într-o topitură cu care formează unghiul de contact θ și care are tensiunea superficială σ_{LG} . Pentru o viteză de injectare dată se poate alege clasa granulometrică a particulelor, funcție de unghiul de contact, din nomograma din figura 4.7.

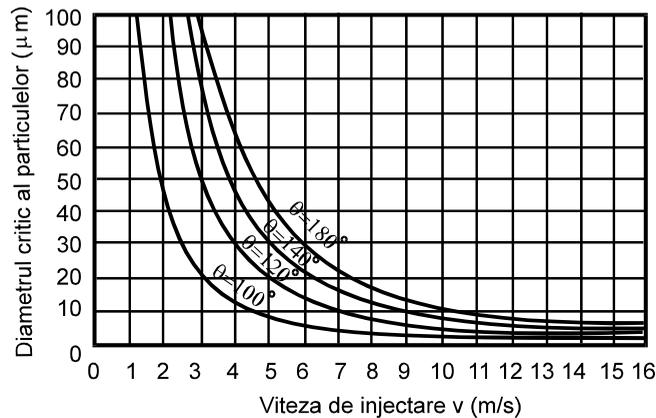


Figura 4.7. Variația diametrului critic al particulei cu viteza de injectare și unghiul de contact [10].

Parcursul particulei în straturile adânci de topitură depinde de caracteristicile particulei (configurație, densitate) și ale fazei lichide (vâscozitate, densitate), precum și de viteza de pătrundere a particulei prin stratul superficial în care acționează forțe date de tensiunea superficială.

4.3.2. Procese de transfer ale particulelor de ranforsare de la lichid la solid

Comportarea particulelor la interfața lichid-solid a fost în atenția cercetătorilor [170] încă din anul 1964, dar abia în ultimii ani s-au găsit aplicații practice ale acestor cercetări în domenii precum: formarea grafitului sferoidal în fontă, comportarea incluziunilor în oțeluri și alte aliaje, producerea compozitelor “in situ” și în mod deosebit realizarea materialelor compozite cu matricea metalică și particule [143], [138], [74], [139].

În principiu, când un front de solidificare în mișcare interceptează o particulă este posibilă fie încorporarea, fie expulzarea ei [164]. Încorporarea se realizează prin creșterea solidului pe particulă până când are loc înglobarea totală în matricea metalică solidă. Dacă din diferite motive frontul de solidificare se divizează în celule, dendrite sau granule echiaxiale, două sau mai multe fronturi de solidificare pot converge pe particulă. În acest caz, dacă particula nu este încorporată de unul din fronturi va fi prinsă între fronturi și în final înglobată în solid la sfârșitul solidificării locale. Comportamentul particulelor la interfața solid/lichid este diferit funcție de modul cum decurge solidificarea. La solidificarea unidirecțională particulele pot fi încorporate sau expulzate, iar la solidificarea

multidirecțională particulele pot fi încorporate, expulzate sau înglobate.

4.3.2.1. Transferul lichid/solid prin interfețele planare

Din punct de vedere termodinamic tranziția prin interfața lichid/solid a unei particule se realizează cu o variație a energiei libere Helmholtz a sistemului. Pentru interfețele plane, în absența gravitației sau a altor forțe externe, variația totală de energie liberă, ΔF_t , reprezintă suma dintre variația energiei libere la trecerea din lichid în interfață ΔF_{LI} și de la interfață în solid ΔF_{IS} .

$$\Delta F_t = \Delta F_{LI} + \Delta F_{IS} \quad (4.61)$$

în care [123]:

$$\Delta F_{LI} = \frac{1}{2}(\sigma_{PS} - \sigma_{PL}) - \frac{1}{4}\sigma_{SL} \quad (4.62)$$

și

$$\Delta F_{IS} = \frac{1}{2}(\sigma_{PS} - \sigma_{PL}) + \frac{1}{4}\sigma_{SL} \quad (4.63)$$

unde cu σ s-a notat energia superficială la interfața dintre particula (P), lichidul (L) și solidul (S). Rezultă:

$$\Delta F_t = \sigma_{PS} - \sigma_{PL} \quad (4.64)$$

Dacă: $\Delta F_t < 0$ particula este încorporată spontan

$\Delta F_t > 0$ particula va fi expulzată de la interfață.

Abordarea din punct de vedere cinetic a transferului particulelor din lichid în solid impune analiza următoarelor probleme:

- natura forțelor de respingere dintre interfață și particule;
- mecanismul implicat în transferul de masă;
- influența particulei asupra formei interfeței.

Pentru elucidarea aspectelor mai sus menționate s-au propus mai multe modele analitice și numerice.

Modelul Uhlmann, Chalmers și Jackson (U.C.J.)

Cronologic, este primul model analitic elaborat și se bazează pe următoarele presupuneri [170]:

- a. particula este de formă sferică;

b. forța de respingere este dată de variația energiei libere superficiale cu distanța dintre frontul de solidificare și particulă, conform ecuației:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left(\frac{d_0}{d} \right)^n \quad (4.65)$$

în care:

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{PS} - (\sigma_{PL} + \sigma_{SL}) \quad (4.66)$$

unde: d este lățimea intervalului dintre particulă și solid;

d_0 - lățimea minimă a intervalului pentru echilibru;

- c.** între particulă și frontul de solidificare există un interval de câteva diametre moleculare;
- d.** transportul de masă în intervalul particulă - metal solid se realizează prin difuzie în cazul particulelor mici și prin difuzie și convecție pentru particulele mari;
- e.** interfața se curbează în fața particulei deoarece potențialul chimic în interval este mai mic decât potențialul chimic din masa lichidului;
- f.** se neglijează influența gradientului termic și a gradientului de concentrație, deci se consideră conductivitățile termice egale și lichidul omogen.

Datele experimentale obținute de cercetătorii menționați arată că există o viteză critică de deplasare a frontului de solidificare pentru ca încorporarea să aibă loc. Valoarea acestei viteze critice depinde de raza particulei conform ecuației:

$$v_{cr} \cdot r^2 = \text{const} \quad (4.67)$$

Presupunând că transportul de masă în intervalul particulă-metal solid are loc doar prin difuzie și că numai la particulele mari se manifestă antrenarea vâscoasă, s-au dedus [170] vitezele critice ale frontului de solidificare pentru particulele mici:

$$v_{cr} = \frac{1}{2}(n+1) \frac{L a_0 V_0 D}{K T r_b^2} \quad (4.68)$$

și pentru particulele mari:

$$v_{cr} = \frac{L d_S h a_0 d_1}{6 \eta r r_b^2 n} \left[\left(1 + \frac{6 \eta r n (n+1) V_0 D}{d_S h d_1 K T} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (4.69)$$

în care: L este căldura latentă de topire pe unitatea de volum;

V_0 - volumul atomic;

D - coeficientul de difuzie al topiturii metalice;
 K - constanta lui Boltzmann;
 T - temperatura în K;
 a₀ - diametrul molecular;
 r_b - raza particulelor neregulate sau cu proeminențe;
 η - vâscozitatea lichidului;
 d₁ - distanța minimă de separare;
 h și d_s - distanțe de contact ce nu pot fi calculate și care se estimează pentru diferite sisteme.

Modelul Bolling și Cisse (B.C)

Pe baza presupunerilor făcute în modelul anterior și considerând că transportul de masă se realizează prin difuzie și convecție, particulele nu sunt umectate de lichid și au aceeași conductivitate termică ca și lichidul, au fost deduse [9] ecuațiile:

$$v_{cr} \cdot r^n = \text{const} , \text{ cu } n \text{ cuprins între } 1,5 \text{ și } 4 \quad (4.70)$$

$$v^2 \eta^2 r^3 = N \frac{4 \psi(\alpha)}{9 \pi} K T a_0 \sigma_{SL} \quad (4.71)$$

pentru particulele mici ($r < r_b$) și moi,

$$v^2 \eta^2 r_b^2 + \frac{2 \psi(\alpha)}{9 \alpha} g a_0 \Delta \rho \eta R r^3 r_b = \frac{4 \psi(\alpha)}{9 \pi} K T a_0 \sigma_{SL} \quad (4.72)$$

pentru particulele mai mari ($r \geq r_b$) și cu proeminențe,

$$v \eta r^3 = \frac{2 \alpha N K T \sigma_{SL}}{\pi r_b g \Delta \rho} \quad (4.73)$$

pentru particulele foarte mari ($r \gg r_b$),

$$v \eta r^4 = \frac{2 \alpha K T \sigma_{SL}}{\pi g \Delta \rho} \quad (4.74)$$

pentru particulele mari și fără proeminențe,

în care: N - este numărul punctelor de contact dintre particulă și interfață (N = 1 pentru o interfață plană, N = 2 pentru o suprafață de separare granulară și N = 3 pentru un punct triplu);

α - factor de formă a interfeței ($\alpha = 0$ pentru o interfață plană și $\alpha = 1$ pentru o interfață având aceeași curbură cu a particulei);

$\psi_{(\alpha)}$ - este o funcție de α ce trebuie estimată;

$\Delta\rho$ - diferența de densitate dintre lichid și particulă.

Utilizarea modelului este limitată deoarece aplicarea lui practică presupune determinarea multor necunoscute.

Modelul Chernov, Temkin și Melnikova (C.T.M.)

Cercetătorii ruși au modificat presupunerile de la punctele b. și d. ale modelelor prezentate, astfel [33]:

b. forța de respingere se datorează forțelor moleculare de tip Van der Waals;

d. transportul de masă se realizează numai prin convecție.

Forța de respingere de tip Van der Waals este:

$$F_r = \frac{\pi r B_3}{d_0^2} \quad (4.75)$$

în care: r - este raza particulei;

$d = 10^{-7}\text{m}$;

$B_3 \approx 10^{-7}\text{J}$, este o constantă.

În general, forța de respingere poate fi exprimată printr-o ecuație de forma:

$$F_r = \frac{B}{d_0^n} \quad (4.76)$$

în care B este o constantă.

Expresia generală este valabilă dacă la cristalele ionice $n=2$ și la fluidele moleculare $n=7$.

Cercetătorii ruși au găsit o variație a vitezei critice la interfață similară ecuației (4.70), dar la care $n = 4/3$ pentru particulele mici și $n = 1$ pentru particulele mari. Considerând că forțele de atracție se datorează antrenării particulelor de topitura vâscoasă ei au definit două mărimi caracteristice:

$$\lambda = \left(\frac{V_0 \sigma_{SL}}{G \Delta S} \right)^{1/2}$$

și

$$\ell = \left(\frac{B_3 V_0}{G \Delta S} \right)^{1/4}$$

în care: ΔS este variația entropiei topiturii;
 G - gradientul de temperatură.

Particulele sunt considerate mici dacă au $r < \frac{\lambda^2}{\ell}$ și mari dacă au $r > \frac{\lambda^2}{\ell}$.

Pentru particulele mici s-a dedus ecuația:

$$v_{cr} = \frac{0,14 B_3}{\eta r} \left(\frac{\sigma_{SL}}{r B_3} \right)^{1/3} \quad (4.77)$$

iar pentru particulele mari, ecuația:

$$v_{cr} = \frac{0,15 B_3}{\eta r} \left(\frac{G \Delta S}{V_0 B_3} \right)^{1/4} \quad (4.78)$$

Încercările care s-au făcut pentru a considera forțele Coulombiene responsabile de respingerea particulei de către frontul de solidificare cu forța:

$$F_r = \frac{\ell_s \cdot \ell_p}{d^2} \quad (4.79)$$

în care ℓ_s și ℓ_p sunt sarcinile electrice ale solidului, respectiv ale particulei, au fost abandonate pe considerentul că nu s-a găsit nici o corelație între sarcina medie a particulei și viteza critică, de și s-a demonstrat că particulele sunt încărcate electric.

Modelele analitice prezentate mai sus neglijează rolul forțelor ascensionale asupra particulelor și sunt dificil de folosit pentru validarea cu date experimentale, deoarece ele includ constante nespecificate și funcții greu de calculat.

Modelul Ștefănescu, Dhindaw, Kacar și Moitra (S.D.K.M.)

Elaborarea unui model analitic îmbunătățit care să ia în considerare și rolul forțelor ascensionale s-a făcut pe baza a aceluiași presupuneri ca și la modelul Uhlmann et al., dar cu următoarele modificări [164]:

- b)** $\sigma_0 = \sigma_{PS} - \sigma_{PL}$, deoarece interfața solid-lichid există atât înainte cât și după încorporarea particulei;
- c)** d_0 este de două diametre atomice;
- d)** transportul de masă se face prin convecție.

Forțele ce acționează asupra unei particule aflate în fața frontului de solidificare,

reprezentate în figura 4.8, sunt [162]:

- forța de respingere F_r
- forța de rezistență la deplasare, F_d
- forța Arhimedică, F_A
- forța datorată greutateii particulei, F_g

Forța de respingere se manifestă la interfață și se datorează variației tensiunii superficiale. Valoarea maximă a tensiunii interfaciale apare la distanța d_0 , de câteva diametre atomice și este:

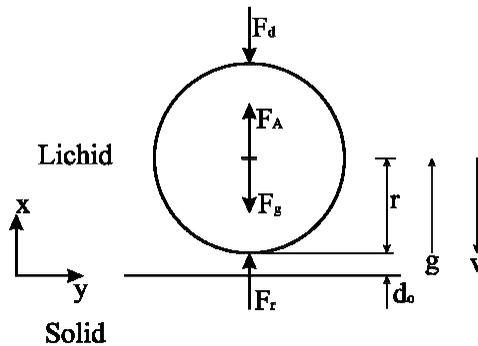


Figura 4.8. Forțele ce acționează asupra unei particule la interfața lichid-solid

$$\sigma_0 = \sigma_{PS} - \sigma_{PL} \quad (4.80)$$

La creșterea distanței dintre particulă și interfață, contribuția tensiunii interfaciale scade conform ecuației (4.65)

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left(\frac{d_0}{d} \right)^n$$

în care n ia valori între 2 și 7.

Pentru cazul cristalelor ionice se consideră [156] că $n = 2$.

Forța ce acționează asupra unei particule de rază r , aflată în lichid în zona interfeței este:

$$F = 2 \pi r \Delta\sigma = 2 \pi r \Delta\sigma_0 \left(\frac{d_0}{d} \right)^2 \quad (4.81)$$

Dacă se integrează în următoarele condiții limită,

$$\begin{array}{ll} \text{la } d = 2 d_0 + 2 r & F = 0 \text{ și} \\ \text{la } d = 2 d_0 & F = F_r \end{array}$$

rezultă:

$$F_r = \frac{\pi r \Delta\sigma_0}{2} \quad (4.82)$$

Deci asupra unei particule nu se manifestă nici un fel de forță de respingere atunci când $\Delta\sigma_0 < 0$.

Forța de încorporare este rezultanta tuturor forțelor din topitură care se opun respingerii particulei de către frontul de solidificare.

$$F = F_a + F_d = F_g - F_A + F_d \quad (4.83)$$

în care F_a este forța ascensională și este dată de diferența dintre forța datorată greutateii particulei și forța Arhimedică, a volumului de lichid dislocuit.

$$F_a = \frac{4}{3} \pi r^3 g \rho_P - \frac{4}{3} \pi r^3 g \rho_L = \frac{4}{3} \pi r^3 g \Delta\rho \quad (4.84)$$

Forța de rezistență la deplasarea particulei este suma dintre forța de rezistență la înaintare datorată formei $2 \pi \eta r v$ și forța de rezistență la înaintare datorată frecării $4 \pi \eta r v$, în care η este vâscozitatea dinamică a lichidului, iar v este viteza particulei.

Deci:

$$F_d = 6 \pi \eta r v \quad (4.85)$$

cunoscută și sub numele de forța Stokes.

Deci:

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 g \Delta\rho + 6 \pi \eta r v \quad (4.86)$$

Prin integrarea ecuației (4.86) în limitele:

$$\begin{array}{ll} F = F_i & \text{pentru } d = 2 d_0 \\ F = 0 & \text{pentru } d = 2 d_0 + 2 r \end{array}$$

rezultă:

$$F_i = \frac{1}{d_0} \left(6 \pi \eta v r^2 + \frac{4}{3} \pi r^4 g \Delta\rho \right) \quad (4.87)$$

La echilibru $F_r = F_i$, iar $v = v_{cr}$. v_{cr} reprezintă viteza critică a interfeței pentru ca încorporarea să poată avea loc.

$$\frac{\pi r \Delta\sigma_0}{2} = \frac{1}{d_0} \left(6 \pi \eta r^2 v_{cr} + \frac{4}{3} \pi r^4 g \Delta\rho \right)$$

rezultă :

$$v_{cr} = \frac{1}{6 \eta r} \left[\frac{d_0 \Delta\sigma_0}{2} - \frac{4}{3} r^3 g \Delta\rho \right] \quad (4.88)$$

Ecuția vitezei critice a interfeței implică variabile de material și de proces ce pot fi calculate sau măsurate direct. Cea mai complicată este determinarea lui $\Delta\sigma_0$. Dar, $\Delta\sigma_0 = \sigma_{PS} - \sigma_{PL}$ și deci trebuie aflate energiile interfaciale dintre particulă și lichid σ_{PL} și dintre particulă și solid σ_{PS} .

Luarea în considerare a influenței câmpurilor termice și de concentrație complică ecuațiile, încât o abordare mai precisă nu este posibilă decât prin metoda modelelor numerice.

Modelul Potschke și Rogge (P.R.)

Este primul model numeric propus și pentru elaborarea lui au fost făcute următoarele presupuneri [134]:

- a. particula este de formă sferică;
- b. forța de respingere este de tip Van der Waals;
- c. transportul de masă se face prin convecție;
- d. câmpurile termice și de concentrație nu sunt neglijabile.

Pe baza acestor ipoteze s-au făcut următoarele corecții ale ecuațiilor analitice de bază:

- forța de rezistență la deplasare este:

$$F_d = 6 \pi \eta v \frac{r^2}{d - d_0} \left(\frac{r_s}{r_s + r} \right)^2 \quad (4.89)$$

- forța de respingere este:

$$F_r = 8 \pi d_0^2 \Delta\sigma \frac{r^3}{d^2 (d + 2r)^2} f(r_s, r, d) \quad (4.90)$$

în care: r_s - este raza concavității interfeței, conform figurii 3.9.;

$f(r_s, r, d)$ - este o funcție de variabilele r_s , r și d .

Rezolvarea în coordonate cilindrice a ecuației conducției termice permite punerea în

evidență a influenței câmpului termic asupra interfeței:

$$T = T_0 + \left[1 + \frac{1 - K_{PL}}{2 + K_{PL}} \left(\frac{r}{R} \right)^3 \right] GZ \quad (4.91)$$

în care: T_0 - este temperatura în centrul particulei;

$$K_{PL} = \frac{K_P}{K_L} ;$$

$G = \frac{\partial T}{\partial z}$ este gradientul de temperatură;

R și z - sunt coordonate cilindrice.

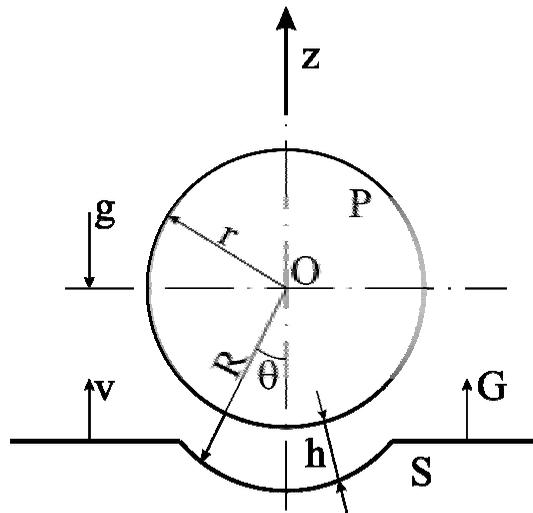


Figura 4.9. Reprezentarea schematică a sistemului particulă-interfață în modelul Potschke și Rogge

Influența câmpului de concentrație se determină din ecuația:

$$\frac{\partial c}{\partial \theta} = \frac{(r + h)^2 v (\bar{c}K - c) \sin \theta}{2 D h} \quad (4.92)$$

în care: \bar{c} - este concentrația medie în intervalul particulă-solid;

K - coeficient de partiție;

D - difuzivitatea;

2θ - unghiul format de centrul particulei cu marginile concavității;

h - distanța particulă interfață în zona concavității.

Datele numerice de calcul obținute cu ecuațiile de mai sus au fost corelate cu o funcție a datelor de intrare și s-a obținut ecuația:

$$v_{cr} = \frac{1,3 \Delta\sigma_0}{\eta} \left[16 \left(\frac{r}{d_0} \right)^2 K_{PL} (15 K_{PL} + M) + M^2 \right]^{-1/2} \quad (4.93)$$

în care $M = \frac{c_{\infty} m_L \Delta\sigma_0}{K_G \eta D}$

Dacă se presupune că interfața este plană atunci $K_{PL} = 1$, $M = 0$ și ecuația (4.93) este similară cu (4.88) la care lipsește termenul datorat forțelor ascensionale.

Modelul Sasikumar, Ramamohan și Pai (S.R.P.)

Se consideră că la apropierea frontului de solidificare de particulele nemetalice au loc interacțiuni datorate [150]:

- forțelor moleculare de suprafață;
- variației câmpului de temperatură datorită proprietăților termice diferite;
- variației câmpului de concentrație datorită blocării difuziei de către particule.

Autorii au extins modelul lui Chernov et al. pentru a include influența câmpului termic și de concentrație asupra formei interfeței.

Prezența particulei în fața frontului de solidificare modifică configurația frontului ca urmare a influenței asupra concentrației aliajului din spațiul dintre front și particulă și a modificării potențialului chimic al topiturii și a curburii frontului. Dacă datorită forțelor de suprafață particula este împinsă de către front, apare un flux continuu de lichid ce se opune deplasării particulei. Acest flux ce acționează ca un obstacol vâscos pe particulă poate menține constant spațiul dintre particulă și front. Dacă viteza frontului de solidificare este mai mare decât viteza critică, care reprezintă viteza pentru un interval minim posibil, atunci particula este încorporată de către front.

Distorșiunea câmpului de temperatură produsă de o particulă de conductivitate K_P într-o topitură de conductivitate K_L , sub un gradient liniar de temperatură G , se poate determina din ecuațiile câmpurilor de temperatură ce satisfac ecuația Laplace pentru un sistem de coordonate sferice cu originea în centrul particulei ca cel din figura 4.10.

$$T_m = T_{(0,0)} + G r_s \cos \theta + \frac{G r^3 \left(1 - \frac{K_P}{K_L}\right) \cos \theta}{\left(2 + \frac{K_P}{K_L}\right) r_s^2} \quad (4.94)$$

$$T_p = T_{(0,0)} + G \left[1 + \frac{1 - \frac{K_P}{K_L}}{2 + \frac{K_P}{K_L}} \right] r_s \cos \theta \quad (4.95)$$

- în care:
- T_L - este câmpul de temperatură în topitură;
 - T_P - câmpul de temperatură în particulă;
 - r - raza particulei;
 - r_s - raza curburii frontului de solidificare.

Distorsiunea câmpului de temperatură influențează forma frontului de solidificare conform figurii 4.11.

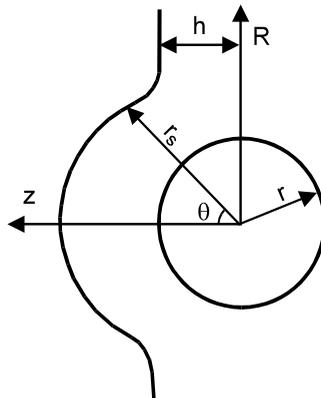


Figura 4.10. Reprezentarea schematică a sistemului particulă-interfață în sistemul Sasikumar

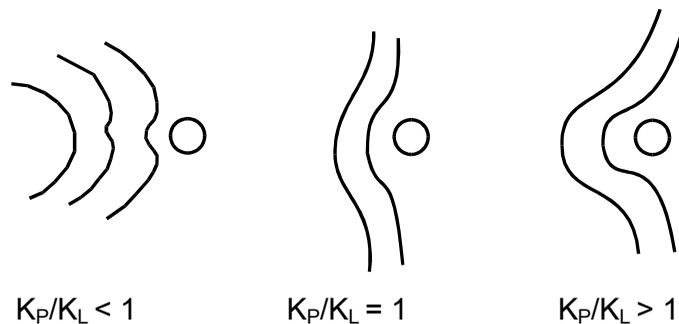


Figura 4.11. Efectul de distorsionare produs de câmpul de temperatură asupra formei frontului de solidificare [150]

Pentru calculul vitezei critice se pune condiția de echilibru între forța de respingere,

$$F_r = 2 \pi B \int_0^r \frac{r_s dR}{h^3(r_s)} \quad (4.96)$$

și forța de rezistență la înaintarea particulei, datorată vâscozității,

$$F_d = 12 \pi^2 \eta v_p \int_0^{r_s} r_s dR \int_0^{r_s} \frac{\rho d\rho}{h(\rho)^3} \quad (4.97)$$

situație în care viteza particulei este egală cu viteza frontului.

Prin egalarea ecuației (4.96) cu (4.97) se obține:

$$v_p = \frac{B \int_0^r \frac{r_s dR}{h(r_s)^3}}{6 \pi \eta \int_0^r r_s dR \int_0^{r_s} \frac{\rho d\rho}{h(\rho)^3}} \quad (4.98)$$

- în care:
- B - este un coeficient pentru forțele superficiale;
 - η - vâscozitatea topiturii;
 - ρ - densitatea topiturii;
 - $h(r_s)$ - distanța dintre particulă și front datorată razei de curbare a frontului;
 - $h(\rho)$ - distanța dintre particulă și front datorată densității topiturii.

În cazul în care viteza frontului este mai mică decât viteza maximă a particulei, echilibrul se obține la o anumită distanță a particulei față de front la care forțele se egalizează. Dacă viteza frontului este mai mare decât viteza maximă posibilă a particulei, echilibrul nu se mai poate atinge, distanța dintre particulă și front se micșorează continuu și particula va fi încorporată.

4.3.2.2. Transferul lichid/solid prin interfețe neplanare

În compozitele reale matricea este un aliaj, iar numărul de particule la interfață este foarte mare și de aceea interfața se va diviza devenind celulară și cel mai probabil dendritică.

În afara variabilelor de proces ce influențează viteza critică a interfeței în sistemul

particulă-interfață plană, pentru sistemele multiparticule-interfață rugoasă se mai pot adăuga:

- forma interfeței lichid-solid;
- fracțiunea de volum a particulelor la interfață;
- gradientul de temperatură înaintea interfeței.

Influența formei interfeței lichid/solid asupra comportării particulelor în timpul solidificării unidirecționale este prezentată în figura 4.12. Cauza principală a divizării interfeței este nivelul de puritate al metalului. În compozitele cu matrice metalică un nivel ridicat de impurități favorizează divizarea interfeței. Surse suplimentare de perturbație sunt chiar particulele care distorsionează câmpul termic din fața interfeței.

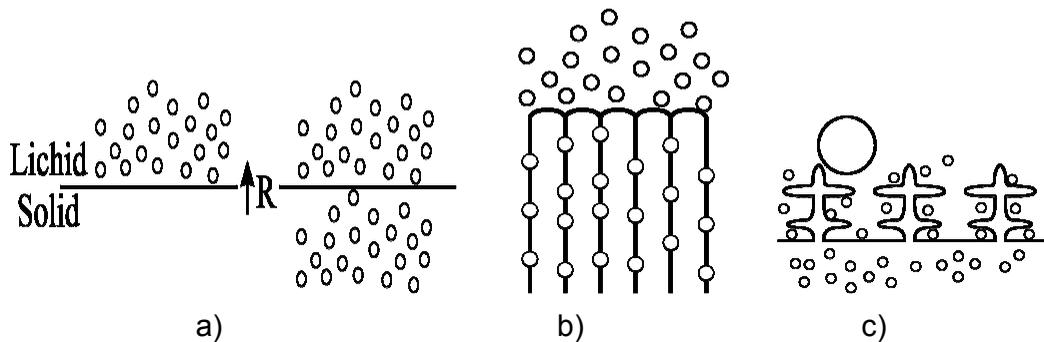


Figura 4.12. Influența formei interfeței asupra încorporării sau expulzării particulelor ceramice [163].

- a) Interfața plană poate duce la expulzare (în stânga) sau la încorporare (în dreapta);
- b) Interfața celulară determină expulzarea la interfață și înglobarea între celule;
- c) Interfața dendritică permite înglobarea particulelor mici în spațiul interdendritic și expulzarea particulelor mari.

La sistemele particule ceramice-aliaj la care $K_L \gg K_P$ încorporarea este teoretic imposibilă, totuși, rezultatele experimentale confirmă prezența particulelor ceea ce dovedește că înglobarea a avut loc datorită divizării interfeței. Extrapolarea ecuațiilor din modelele prezentate este greu de acceptat practic deoarece planitatea interfeței este perturbată fie de condițiile de solidificare, fie de prezența particulelor.

Așa cum se observă în ecuația (4.78) creșterea gradientului de temperatură determină mărirea vitezei critice de deplasare a frontului de solidificare. Dacă la sistemele interfață plană-particulă această influență este mai greu de explicat, la sistemele reale, creșterea lui G mărește stabilitatea interfeței ceea ce favorizează expulzarea.

În condițiile reale ale elaborării și turnării pieselor din materiale compozite cu particule și matricea metalică, solidificarea decurge sub un flux de căldură multidirecțional și cu viteze mult mai mari decât cele necesare interfețelor plane. În acest caz solidificarea

matricei metalice se produce prin creșterea multidirecțională a dendritelor, urmată de solidificarea lichidului interdendritic, sau prin creșterea echiaxială cu solidificarea ulterioară a lichidului intergranular. Se impune luarea în considerare a următoarelor aspecte:

- structura solidificării (dendritică sau echiaxială);
- finețea structurii față de mărimea particulelor;
- aglomerarea particulelor.

Pentru condițiile reale ale procesării compozitelor cu particule este posibilă doar obținerea de informații calitative, orice cuantificare fiind foarte dificilă.

La solidificarea dendritică, particulele de ordinul de mărime al intervalului dintre brațele secundare ale dendritelor sau mai mici decât acestea, însă neumectate de către lichid, nu pot fi încorporate la viteze normale de solidificare. Particulele vor fi împinse de vârful dendritelor și în final sunt captate în regiunile interdendritice ce se solidifică la sfârșit. Particulele mai mari decât spațiile interdendritice sunt împinse de către vârful dendritelor cu o eventuală captare în spațiul interdendritic. Deoarece aceasta este o comportare cu totul aleatorie, o bună distribuție a particulelor în matrice se obține dacă se folosesc fracțiuni volumice și parametri de proces corespunzători sistemului compozit cerut.

La solidificarea echiaxială conceptul de viteză critică de interfață trebuie să fie aplicat la nivel de microvolum, unde interfața granulă-lichid poate fi considerată plană. Structurile posibile pentru un compozit cu particule ceramice de mărime mult mai mică decât cea a grăunților cristalini sunt prezentate în figura 4.13.

Cazul $v < v_{cr}$, în general întâlnit la sistemele neumectabile, arată că particulele sunt împinse la marginea grăunților. La o convecție ridicată se produc aglomerări de particule care vor fi împinse în lichidul intergranular.

Dacă $v > v_{cr}$, situație întâlnită la sistemele umectabile, particulele vor avea o distribuție uniformă în interiorul grăunților. Convecțiile înalte cauzează complicații suplimentare. Particulele de același ordin de mărime, sau mai mari decât grăunțele cristaline, vor fi împinse și eventual captate în spațiul dintre grăunți.

4.4. Analiza modelelor de transfer lichid/solid a particulelor ceramice

Dintre modelele prezentate, cele mai evaluate sunt modelul S.D.K.M. și modelul S.R.P. Acestea au și utilitate practică deoarece permit folosirea parametrilor de material și proces ce pot fi determinați ca variabile experimentale.

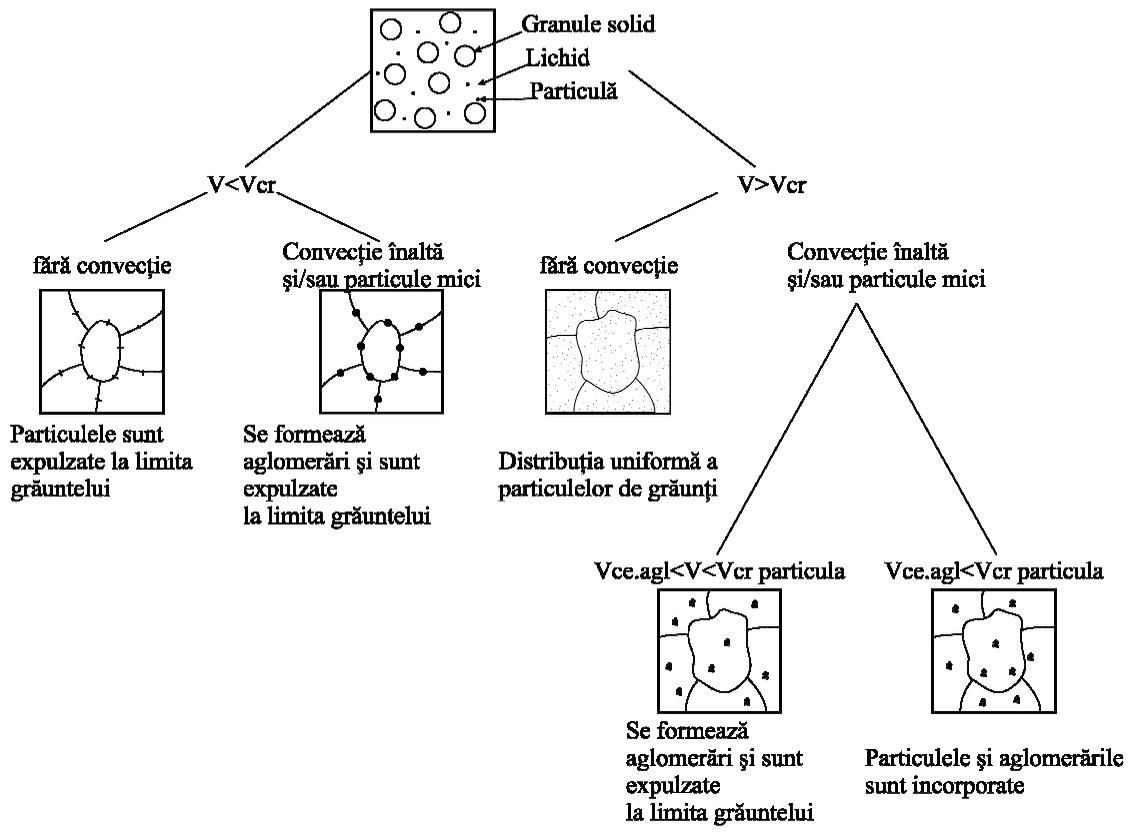


Figura 4.13. Structuri posibile, la solidificarea multidirecțională a compozitelor, funcție de viteza de solidificare, nivelul convecției și mărimea particulelor.

Analizarea detaliată a celor două modele este necesară deoarece pe baza lor s-au creat două curente de opinie complet diferite, criticele adresate reciproc [151] sunt atât de natură principială (definirea încorporării, diagrama de forțe, conceptul de viteză critică etc.) cât și de tehnică de modelare (expresii ale forțelor, limite de integrare etc.).

Modelul S.D.K.M.

Se consideră că asupra unei particule aflate la distanța z de frontul de solidificare acționează aceleași forțe ca cele prezentate în figura 4.10. În aceste condiții ecuația:

$$m \ddot{a} = \sum_i^n \vec{F}_i \quad (4.99)$$

devine:

$$m a = (F_A - F_g) + (F_r - F_d) \quad (4.100)$$

La echilibru $a=0$ deci lucrul mecanic elementar al forței rezultante se anulează, adică [19]

$$(F_A - F_g) dz + (F_r - F_d) dz = 0 \quad (4.101)$$

Dacă forțele din ecuația (4.101) sunt definite de ecuațiile (4.81), (4.84) și (4.85), în care d s-a înlocuit cu z și se integrează în limitele:

$$z_1 = d_0 \quad \text{și} \quad z_2 = (d_0 + r)$$

corespunzătoare cazului în care se consideră că încorporarea a avut loc atunci când particula este cuprinsă în solid pe jumătate din diametrul său, rezultă:

$$v_{cr}^{(1)} = \frac{1}{6 \eta r} \left[2 \Delta \sigma_0 d_0 + \frac{4}{3} r^3 (\rho_L - \rho_P) \right] \quad (4.102)$$

Atunci când se consideră că încorporarea a avut loc după ce particula a fost cuprinsă în solid pe o înălțime egală cu diametrul său, integrarea se face între:

$$z_1 = 2 d_0 \quad \text{și} \quad z_2 = 2 (d_0 + r)$$

și rezultă:

$$v_{cr}^{(2)} = \frac{1}{6 \eta r} \left[\frac{d_0 \Delta \sigma_0}{2} + \frac{4}{3} r^3 (\rho_L - \rho_P) \right] \quad (4.103)$$

care coincide cu ecuația (3.88) din modelul S.D.K.M. [162]. Dacă se consideră [164] că:

$$d = d_0 \left(1 - \frac{K_P}{K_L} \right)$$

și se face înlocuirea $d_0 \rightarrow d + d_0$, ecuația (4.102)

$$v_{cr}^{(1)'} = \frac{1}{6 \eta r} \left[2 \Delta \sigma_0 d_0 \left(2 - \frac{K_P}{K_L} \right) + \frac{4}{3} r^3 (\rho_L - \rho_P) \right] \quad (4.104)$$

iar ecuația (4.103) devine:

$$v_{cr}^{(2)'} = \frac{1}{6 \eta r} \left[\frac{d_0 \Delta \sigma_0}{2} \left(2 - \frac{K_P}{K_L} \right) + \frac{4}{3} r^3 (\rho_L - \rho_P) \right] \quad (4.105)$$

Ecuațiile (4.104) și (4.105) dau valoarea vitezei critice a frontului de solidificare pentru ca încorporarea particulei să aibă loc în condițiile date, când se ține cont de conductibilitatea termică a celor două faze.

Modelul S.R.P.

Ecuația (4.108) se poate scrie sub forma [150]:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + m(\vec{v}\nabla)\vec{v} = \sum_i^n \vec{F}_i \quad (4.106)$$

Proiectată pe direcția z, ecuația (4.106), în caz staționar $\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} = 0\right)$, devine [151]:

$$m[v_P(z) - v] \frac{d[v_P(z) - v]}{dz} = \sum_i^n F_{iz}(z) \quad (4.107)$$

în care $v_{p(z)}$, v , z , m și $\sum_i^n F_{iz}$ sunt viteza particulei pe direcția z, viteza interfeței, distanța dintre centrul particulei și interfață, masa particulei și respectiv rezultanta forțelor ce acționează pe direcția z asupra particulei. Anularea membrului stâng al ecuației (4.116), pentru cazul când $v_P = v$, corespunde criteriului de maximizare [170] așa încât, definind forțele conform ecuațiilor (4.81), (4.84) și (4.85) și integrând în limitele $z_1 = d_0$ și $z_2 = (d_0 + r)$, se obține ecuația (4.102), iar integrând în limitele $z_1 = 2d_0$ și $z_2 = 2(d_0 + r)$, se obține ecuația (4.103).

Dependența dintre viteza particulei și distanța de la centrul acesteia până la interfață, $v_P = f(z)$, se obține dacă în ecuația conducției termice:

$$C \rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = K \Delta T + q \quad (4.108)$$

considerăm $\frac{\partial T}{\partial \tau} = 0$ și

$$K_L \frac{dT_L}{dz} = -\int q_L dz \quad (4.109)$$

respectiv:

$$K_P \frac{dT_P}{dz} = -\int q_P dz \quad (4.110)$$

Făcând înlocuirile în ecuația bilanțului termic:

$$K_L \nabla T_L - K_S \nabla T_S = \rho_P \lambda v_P \quad (4.111)$$

rezultă că viteza particulei este:

$$v_P = \frac{1}{\rho_P \lambda_P} \left(K_L \frac{dT_L}{dz} - K_P \frac{dT_P}{dz} \right) = \frac{1}{\rho_P \lambda_P} \int (q_P - q_L) dz \quad (4.112)$$

în care: K_L , K_P , ρ_P , λ_P , q_P , q_L sunt conductivitatea termică a lichidului și a particulei, densitatea particulei, căldura latentă a particulei, intensitatea sursei termice a particulei și respectiv a lichidului.

În caz particular când:

$$\frac{q_P - q_L}{\rho_P \lambda_P} = 2 (az + b) \quad (4.113)$$

cu a și b constante, după integrare se obține:

$$v_P = az^2 + bz + c \quad (4.114)$$

în care c este o constantă de integrare. Acest rezultat cu restricțiile:

$$\Delta = b^2 - 4ac > 0 \quad \text{și} \quad a < 0$$

conduce la următoarea dependență a vitezei particulei de distanța până la frontul de solidificare (figura 4.14). Se constată similitudinea variației cu cea prezentată în [149, 151].

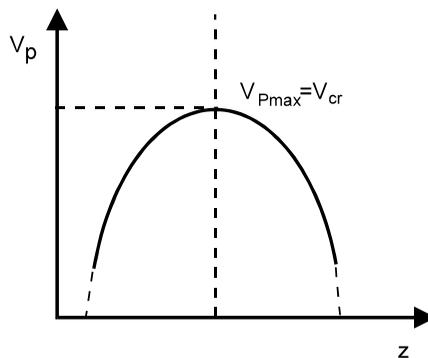


Figura 4.14. Dependența vitezei frontului de solidificare de distanța particulă-interfață.

În concluzie, pentru descrierea fenomenului expulzat-încorporat, amândouă modelele pot fi dezvoltate pe baza a trei ecuații generale: ecuația de mișcare, a conducției termice și a bilanțului termic. Într-un asemenea context echivalența celor două modele este evidentă; modelul S.D.K.M. descrie fenomenul de expulzare-încorporare la echilibru, iar modelul S.R.P. fenomenele tranzitorii la limită.

Capitolul V.

PROPRIETĂȚI DE SUPRAFAȚĂ SPECIFICE MATERIALELOR COMPOZITE

Fenomenele de suprafață sunt determinante în desfășurarea unor procese de coalescență, de încorporare sau expulzare a incluziunilor nemetalice, de absorbție și desorbție a gazelor, de cristalizare și modificare a structurii, de interacțiune cu suprafața agregatelor de elaborare și a formelor de turnare, ce au loc la elaborarea și turnarea metalelor și aliajelor. Condiția esențială de realizare a materialelor compozite cu matrice metalică este de a cunoaște modul de manifestare și rolul fenomenelor interfaciale precum și posibilitățile tehnice de intervenție pentru influențarea acestora în sensul dorit. Majoritatea studiilor și cercetărilor întreprinse în domeniul procesării materialelor compozite cu particule sau fibre [42], [55], [77], [106], [138], [149], [162], chiar și a celor obținute “in situ” [6], [72] evidențiază rolul proceselor de interfață și necesitatea modificării parametrilor de proces și de material pentru obținerea cuplării optime dintre faze. În acest sens, pregătirea corespunzătoare a suprafețelor fibrelor și particulelor, elaborarea și alierea corespunzătoare a aliajului și alegerea variantei tehnologice optime de preparare și turnare, poate favoriza încorporarea componentelor nemetalice în matricea metalică.

5.1. Fenomene superficiale la suprafața metalelor și aliajelor topite

Fenomenele superficiale depind de proprietățile stratului limită și ale fazelor volumice ce vin în contact și sunt influențate de presiune și temperatură.

La suprafața metalelor și aliajelor lichide există o zonă periferică în care atomii superficiali sunt într-o stare de agitare permanentă unii părăsind-o prin trecere în lichid sau în stare de vapori, iar alții din lichid înlocuindu-i; în această zonă concentrația atomilor scade rapid la o valoare corespunzătoare vaporilor saturați. Agitarea stratului superficial este intensă atât datorită timpului redus de staționare a atomilor la nivelul lui, cât și datorită grosimii sale foarte mici. Atomii care se găsesc sub suprafața aparentă a metalului topit, la o distanță mai mică decât raza de acțiune a forțelor interatomice, sunt atrași către interiorul lichidului datorită numărului mult mai mare de atomi vecini ce există în faza

condensată decât în cea gazoasă și acționează ca o membrană elastică pe toată suprafața lichidului. Apăsarea exercitată de către o astfel de membrană crează o presiune internă în lichid care este de $10^5 \div 10^6$ ori mai mare decât la gazele apropiate de starea ideală.

Conform teoriei lui Frenkel [59] electronii colectivizați de la suprafața topiturii metalice care tind să se desprindă de metal sunt atrași înapoi de către ionii pozitivi. Se formează două straturi, unul negativ și altul pozitiv care acționează ca un condensator electric cu grosimea egală cu raza atomului și care împiedică parțial ieșirea electronilor din metal.

5.1.1. Tensiuni superficiale și interfaciale

Datorită atracției exercitate de către forțele interatomice asupra atomilor din stratul superficial, energia liberă a suprafeței este mult mai mare decât energia liberă din volum. Acest exces de energie asigură stabilitatea suprafeței de separare și împiedică dispersarea fazelor în contact la variații energetice minime. Mărimea ariei suprafeței este determinată de energia superficială și există tendința de micșorare a acesteia corespunzător unei stări energetice minime.

Modificarea izotermică a ariei superficiale se realizează cu un consum de lucru mecanic care este egal cu scăderea energiei libere a suprafeței [47],

$$dF = -dL = \sigma d\Omega \quad (5.1)$$

în care :

- dF - este variația energiei libere a suprafeței;
- dL - lucrul mecanic consumat pentru modificarea izotermică a ariei;
- dΩ - variația ariei suprafeței;
- σ - forța ce acționează pe unitatea de lungime a unui segment de curbă al suprafeței de separare, normală la acest segment și situată în planul tangent la suprafață.

Mărimea σ se numește tensiune superficială, se măsoară în J/m^2 sau N/m în S.I., respectiv în erg/cm^2 sau dyn/cm în sistemul CGS și reprezintă energia liberă a unității de suprafață sau lucrul mecanic consumat pentru a mări suprafața cu o unitate.

Deoarece în condiții izoterme și fără modificarea compoziției tensiunea superficială este

constantă, rezultă că pentru ca un sistem să fie în echilibru când energia sa liberă este minimă, trebuie ca și suprafața de separare să aibă o valoare minimă. Astfel se explică de ce picăturile de metal topit au tendința de a lua forma sferică, corespunzătoare unei suprafețe minime la același volum de metal. Tendința de formare a unei zone periferice minime există atât la stările condensate cât și la gaze. Deoarece efectele superficiale la gaze sunt extrem de reduse și greu de pus în evidență, în general se neglijează.

La solide valorile tensiunii superficiale sunt mai mari decât la lichide, însă efectul ei este mult mai greu de pus în evidență datorită rigidității solidului. Rezistența mecanică a structurii solide este mult mai mare decât eforturile datorate forțelor de atracție interatomice din stratul superficial și nu apar modificări fizice vizibile ca în cazul lichidelor.

Tensiunile superficiale sunt mult mai mari la metale decât la alte substanțe și cresc cu numărul grupei, din sistemul periodic în care acestea se găsesc.

La suprafața de contact dintre două faze apare o zonă de separație, în care particulele au un aranjament special și o stare energetică caracteristică, ale cărei proprietăți variază în raport cu cele din volum, proporțional cu grosimea zonei. Din punct de vedere termodinamic, conform teoriei lui Gibbs, zona de separație are o structură proprie și proprietăți specifice, astfel că orice sistem format din două faze în contact se poate înlocui cu un sistem echivalent format din două faze omogene și o fază de interfață. Suprafața de separare Gibbs este perpendiculară pe direcția de variație a compoziției chimice și este plasată în interiorul zonei superficiale în imediata apropiere a zonei de tranziție. Volumul sistemului este împărțit de suprafața Gibbs în două volume omogene, iar numărul total de particule din sistem este dat de suma celor din fazele volumice cu a celor din stratul Gibbs. În acest sistem eterogen funcțiile termodinamice totale se calculează ca o sumă a funcțiilor termodinamice ale părților sistemului.

Într-un sistem închis format din n componente, cum este și cazul materialelor compozite ranforsate cu particule sau fibre, condiția de echilibru, când parametrii extensivi totali sunt constanți, este dată de minimul entalpiei libere.

$$d(G'+G''+G) = dG'+dG''+dG = 0 \quad (5.2)$$

Variațiile entalpiilor libere ale celor două faze în contact sunt:

$$dG' = -S' dT' + P' dV' + \sum_{i=1}^n \mu_i' dn_i' \quad (5.3)$$

$$dG'' = -S'' dT'' + P'' dV'' + \sum_{i=1}^n \mu_i'' dn_i'' \quad (5.4)$$

în care cu S, T, V și P s-au simbolizat entropiile, temperaturile absolute, volumele și presiunile fazelor, iar cu n și μ numărul de moli, respectiv potențialele chimice ale componentelor fazelor.

Pentru cazul când suprafața de separare Gibbs este fixă, $dV' = dV'' = 0$ și variația entalpiei libere a stratului superficial este [124]:

$$dG = -S dT + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad (5.5)$$

în care: S - este entropia stratului superficial;
 μ_i - potențialul chimic al componentului i în stratul superficial;
 n_i - numărul de moli ai componentului i în stratul superficial;
T - temperatura în strat.

Stratul superficial se caracterizează printr-un exces de entalpie liberă, de entropie liberă și de număr de moli ai componentelor, față de fazele volumice.

Atunci când suprafața de separație variază ca mărime și poziție se produce o variație suplimentară a mărimilor termodinamice de exces:

$$\begin{aligned} G^A &= G - G' - G'' & F^A &= F - F' - F'' \\ S^A &= S - S' - S'' & n_i^A &= n_i - n_i' - n_i'' \end{aligned}$$

astfel,

$$dG^A = -S^A dT + \left(\frac{\partial G^A}{\partial A} \right)_{T, n_i^A} dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^A \quad (5.6)$$

sau

$$dF^A = -S^A dT + \left(\frac{\partial F^A}{\partial A} \right)_{T, n_i^A} dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^A \quad (5.7)$$

în care: G^A și F^A sunt entalpia liberă de exces, respectiv energia liberă de exces

$$\left(\frac{\partial G^A}{\partial A}\right)_{T, n_i^A} = \sigma$$

$$\left(\frac{\partial F^A}{\partial A}\right)_{T, n_i^A} = \sigma$$

σ este tensiunea superficială.

Guggenheim introduce conceptul de fază superficială și stipulează că entalpia liberă G este funcție de T , P și suprafața A a sistemului [3].

$$dG_{T,P} = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} dA$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{T,P} = \sigma = G_\sigma \quad (5.8)$$

în care G_σ este entalpia liberă superficială și este egală cu tensiunea superficială. Sistemele vor evolua spontan în sensul micșorării suprafeței libere.

În general, tensiunea superficială a metalelor scade liniar cu temperatura, iar la aliaje variația este mai complexă. Scăderea liniară a tensiunii superficiale nu este valabilă pentru toate metalele, existând și variații importante ca în cazul Hg-lui, Cd-lui, Bi-lui, sau chiar creșteri ale tensiunii superficiale cu temperatura ca în cazul Cu-lui și Sb-lui. Variația liniară cu temperatura permite extrapolarea datelor privitoare la tensiunea superficială în stare topită și pentru starea solidă la care determinarea tensiunii superficiale este greu de realizat. După cum se observă în Tabelul 5.1. cea mai extravagantă variație cu temperatura o are Al. Abaterile mari care apar între diferitele metode sau grupuri de cercetători se datorează în principal faptului că Al se oxidează foarte ușor, iar pelicula de oxizi de la suprafață denaturează rezultatele.

Neconcordanța dintre valorile tensiunii superficiale la diferite temperaturi, publicate de unii autori și necesitatea cunoașterii acestei mărimi pentru calculul tensiunilor interfazice la fabricarea materialelor compozite, au impus efectuarea unor experimente în acest scop.

Tensiunea superficială este influențată de caracteristicile fizico-chimice ale componentilor și de natura și intensitatea forțelor intermoleculare stabilite în sistem. Ea nu variază aditiv cu adaosurile de substanță dizolvată însă scade sau crește funcție de

proprietățile acesteia. Variația tensiunii superficiale cu concentrația poate să fie continuă sau să prezinte maxime sau minime la asocierea sau disocierea atomilor.

Tabel 5.1. Variația tensiunii superficiale a unor metale cu temperatura

Metal	Temperatura (°C)	σ_{exp} (N/m 10 ³)	Autor	Metal	Temperatura (°C)	σ_{exp} (N/m 10 ³)	Autor
Cu	1131	1109	152	Hg	24	455,4	135
	1150	1115	152		51	451,7	135
	1200	1154	152		101	443,2	135
	1215	1166	152		126	436,1	135
Ag	995	923	152		151	433,4	135
	1050	916	152		175	430,6	135
	1100	909	152		205	425,6	135
	1163	902	152		225	420,0	135
Zn	440	816	130		250	415,9	135
	460	808	130		304	402,6	135
	500	798	130		325	401,9	135
	560	784	130		353	383,9	135
	600	774	130	635	383	70	
	670	756	130	650	384	70	
Cd	330	564	70	Sb	675	384	70
	350	584	70		700	382	70
	370	608	70		725	383	70
	400	609	70		750	383	70
	420	598	70		800	380	70
	430	608	100		340	448	70
	460	608	100		350	449	70
	480	607	100		Pb	400	443
500	600	100	420	442		70	
Al	712	502	87	430		441	70
	700	900	130	440		439	70
	800	865	130	1120	1128	152	
Mg	700	987	87	Au	1150	1125	152
	680	547	130		1250	1120	152
	700	542	130		1260	1115	152
	720	534	130		1300	1110	152
	740	528	130		1310	1109	152
Bi	280	392	87	Na	103	206,4	145
	340	384	87		134	204,9	145
Sn	240	527	87		175	202,9	145
	280	523	87		203	201,0	145
	340	520	87		243	199,1	145

Dacă tensiunea superficială scade față de cea a solventului pur cu atât mai mult cu cât

crește concentrația, adică $d\sigma/dc < 0$, atunci substanța este tensioactivă. Întotdeauna substanțele dizolvate ce determină mărirea tensiunii superficiale a soluțiilor la creșterea concentrației lor sunt tensioinactive și sunt caracterizate de relația $d\sigma/dc > 0$.

Variația tensiunii superficiale funcție de concentrație, definită matematic prin derivata tensiunii superficiale funcție de concentrație, a fost denumită de Rebindeer activitate superficială [157].

Soluțiile formate prin dizolvarea a două substanțe ce au tensiunea superficială mult diferită vor avea tensiunea superficială cuprinsă între valorile acestora. Modificarea tensiunii superficiale la adăugarea dizolvantului poate fi deosebită pe un anumit domeniu de concentrație (chiar mic) denumit "domeniu activ" și nesemnificativă la alte concentrații (chiar mari) în "domeniul inactiv".

Substanțele tensioactive determină acumularea moleculelor sau atomilor în stratul superficial, de adsorbție. Pentru ca acest proces izotermic de concentrare a substanței să poată avea loc trebuie ca energia liberă superficială a sistemului să scadă. În acest caz dacă mărirea suprafeței de separare nu se schimbă, atunci tensiunea superficială se micșorează pe măsura creșterii concentrației substanței tensioactive în zona superficială.

La dizolvarea substanțelor tensioinactive, în regim izotermic, energia liberă superficială crește dacă suprafața este constantă și concentrarea spontană a dizolvantului la suprafață nu este posibilă. Trecerea prin difuzie a unor atomi sau molecule în stratul superficial determină creșterea tensiunii superficiale cu valori reduse, caracteristice domeniului inactiv.

Dacă se integrează ecuația (5.6), în condiții izotermice, se obține

$$G^A = A\sigma + \sum_{i=1}^n \mu_i n_i^A \quad (5.9)$$

La echilibru derivata entalpiei libere a stratului superficial este nulă.

$$dG^A = A d\sigma + \sigma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i^A + \sum_{i=1}^n n_i^A d\mu_i = 0 \quad (5.10)$$

Dacă numărul de moli și suprafața interfazică sunt constante, în aceleași condiții izotermice, atunci:

$$d\sigma = -\sum \frac{n_i^A}{A} d\mu_i = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (5.11)$$

Termenul Γ_i a fost denumit de Gibbs coeficient de adsorbție sau adsorbția speciei "i" în stratul superficial și reprezintă densitatea numărului de atomi existenți în soluție pe suprafața lichidului.

Din ecuația (5.11) se poate determina coeficientul de adsorbție și valoarea tensiunii superficiale a soluțiilor, atunci când se cunoaște tensiunea superficială a solventului și concentrația diverselor substanțe dizolvate.

Pentru soluțiile diluate la care $x_i \ll 1$ se aplică ecuația de adsorbție a lui Gibbs:

$$\Gamma_i^* = -\frac{x_i}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dx_i} \right)_{T,V} \quad (5.12)$$

în care: x_i - este concentrația substanței adsorbite, în moli;
 R - constanta generală a gazelor;
 T - temperatura absolută.

Ecuația (5.12) depinde de mărimea activității superficiale $d\sigma/dx$ care este măsura capacității substanței adsorbite de a micșora energia superficială liberă.

În cazul soluțiilor concentrate, concentrația se înlocuiește cu activitatea și ecuația Gibbs capătă forma:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad (5.13)$$

Pentru aplicații practice valoarea lui Γ^* se poate determina dacă se cunoaște concentrația soluției și micșorarea tensiunii superficiale $\Delta\sigma$ la creșterea concentrației cu Δx . Se determină valorile lui σ pentru diferite concentrații, se trasează diagrama $\sigma=f(x)$, iar în punctele corespunzătoare concentrațiilor $x_1, x_2 \dots$ se duc tangente la curbă. Activitatea superficială $d\sigma/dx$ este egală cu tangenta unghiului făcut cu abscisa.

Generalizând ipoteza lui Gibbs, conform căreia tensiunea superficială dintre două faze în echilibru este diferită de cea absolută, Antonov stipulează că tensiunea interfacială σ_i la limita de separare dintre un lichid și vaporii săi, este egală cu diferența dintre tensiunea superficială absolută a lichidului σ și tensiunea superficială a vaporilor σ_v .

$$\sigma_i = \sigma - \sigma_v \quad (5.14)$$

La temperaturi obișnuite $\sigma \cong \sigma_i$ și diferă din ce în ce mai mult pe măsura creșterii temperaturii astfel că la temperatura critică $\sigma_i=0$ și $\sigma=\sigma_v$. Rezultă că și vaporii (gazele) posedă o tensiune superficială. Asemănător cazului limită lichid-vapori, tensiunea interfazică lichid-lichid și cristal-topitură, tinde să devină nulă la temperatura de dizolvare când suprafața de separare dispare.

Pe baza teoriei termodinamice a lui Gibbs, pentru calculul tensiunii interfazice, Zadumkin și Dohov [175] au propus ecuația:

$$\sigma_{12} = \Sigma(E'n' - E_0'n_0') + \Sigma(E''n'' - E_0''n_0'') \quad (5.15)$$

în care: E_0' și E_0'' - sunt energiile superficiale ale fiecărei particule de solid și de lichid din fazele de volum;
 n_0' și n_0'' - numărul de particule solide și lichide pe unitatea de suprafață a fazei de volum;
 E' și E'' - energiile superficiale ale fiecărei particule de solid și de lichid din faza de suprafață;
 n' și n'' - numărul de particule solide și lichide pe unitatea de suprafață a fazei de suprafață.

La interfețele lichid-vapori, la temperaturi mult mai mici decât cele critice, termenii cu n_0'' pot fi neglijați; excesul de energie superficială $\Delta E'$ se exprima prin energia potențială de interacțiune dintre două particule vecine, iar dacă la $T=0$ căldura latentă de evaporare este L_0 , atunci,

$$\sigma_L^0 = \frac{\Delta Z}{Z_i} n_0^1 (1 + 2\alpha T) L_0 \quad (5.16)$$

în care: ΔZ - este diferența dintre numărul de particule vecine din faza de volum Z_i și faza de suprafață;
 n_0^1 - numărul mediu de particule pe 1cm^2 de lichid aflat la temperatura T ;
 α - coeficientul de dilatare termică.

Rezultatele sunt mult mai corecte dacă în loc de $\Delta Z/Z_i$ se ia valoarea medie $\overline{\Delta Z}/Z_i$.

La interfețele cristal/topitură excesul de energie superficială $\Delta E' \gg |\Delta E''|$, legăturile dintre particule slăbesc și $\Sigma \Delta E' = L_{\text{top}} \frac{\Delta Z}{Z}$, iar dacă $n_0' - n_0'' \cong (2/3)pn_0'$ atunci:

$$\overline{\sigma_{\text{SL}}} = \sigma_L^0 \frac{L_{\text{top}}}{L_0} \frac{1}{1 + 2\alpha\Gamma} \left(1 + \frac{Kp}{6\overline{\Delta Z}/Z_i} \right) \quad (5.17)$$

Dacă se înlocuiește tensiunea superficială a lichidului subrăcit la $T=0$ cu cea corespunzătoare temperaturii de topire, $\sigma_L = \sigma_L^0 - aT$, atunci:

$$\overline{\sigma_{\text{SL}}} = \sigma_L \frac{L_{\text{top}}}{L_0} \left(1 + \frac{aT}{\sigma_L} + \frac{Kp}{6\overline{\Delta Z}/Z_i} - 2\alpha T_{\text{top}} \right) \quad (5.18)$$

în care: σ_{SL} - este tensiunea interfazică la limita solid-lichid la temperatura de topire;

L_{top} - căldura latentă de topire;

$a = d\sigma/dT$ - coeficient de temperatură;

K - numărul de straturi în imediata apropiere a fazei dense

$$p = \frac{\Delta V}{V}.$$

Pentru aplicații practice la interfața cristal-topitură metalică se poate lua

$\overline{\alpha}T_{\text{top}} = 0,022$, $\frac{\overline{\Delta Z}}{Z_i} = 0,217$, iar $K \geq 4$ și ecuația (5.18) devine:

$$\sigma_{\text{SL}} = \sigma_L \frac{L_{\text{top}}}{L_0} \left(0,956 + \frac{aT}{\sigma_L} + \frac{5}{6} Kp \right) \quad (5.19)$$

Cu ajutorul ecuației (5.19) s-au calculat tensiunile interfazice dintre cristal și topitură pentru câteva metale, rezultatele fiind prezentate în tabelul 5.2.

Calculul tensiunii interfazice solid-lichid se poate efectua și cu ajutorul ecuației propuse de Neuman et al. [118] dacă se cunosc tensiunile interfazice solid-vapori și lichid-vapori.

$$\sigma_{SL} = \frac{(\sigma_{SV}^{1/2} - \sigma_{LV}^{1/2})^2}{1 - K(\sigma_{SV}\sigma_{LV})^{1/2}} \quad (5.20)$$

Pe baza modelului lui Defay et al. [41] pentru calculul tensiunii interfaciale solid-lichid a aliajelor ce conțin elemente superficial active, Liu et al. [95] propune ecuația

$$\begin{aligned} \sigma_{SL} = \sigma_{SL}^{Me} + \frac{RT}{A} \ln \frac{x_{Me}^i}{x_{Me}^V} + \frac{\ell \omega_{Me-E}}{A} \left[(x_E^i)^2 - (x_E^V)^2 \right] - \\ - \frac{m \omega_{Me-E}}{A} (x_{Me}^V)^2 + \frac{m' \omega_{Me-Me}}{A} \end{aligned} \quad (5.21)$$

în care: $\omega_{Me-E} = Z[\varepsilon_{Me-E} - (\varepsilon_{Me-Me} + \varepsilon_{E-E}) / 2]$ - este parametrul interacțiunii pentru soluțiile Me-E;

ε_{Me-Me} , ε_{Me-E} , ε_{E-E} - sunt energiile de legătură ale perechilor de atomi Me-Me, Me-E și E-E;

$Z = \ell_Z + 2m_Z$ este numărul total de atomi vecini;

ℓ_Z - este numărul de atomi vecini din propriul strat;

m_Z - este numărul de atomi vecini din stratul adiacent;

x_{Me}^i , x_E^i - fracțiile atomice ale metalului de bază și ale elementului de aliere în stratul limită de la interfață;

x_{Me}^V , x_E^V - fracțiile atomice ale metalului de bază și ale elementului de aliere în volumul aliajului;

A - aria suprafeței specifice;

R - constanta generală a gazelor;

$m' = m$ în absența unor faze suplimentare la interfață.

Rezolvarea ecuației neliniare (5.21) este dificilă și necesită cunoașterea unor parametri greu de evaluat precum concentrația elementului de aliere și a metalului de bază la

interfață și în volum.

Tabelul 5.2. Valorile tensiunii interfazice la limita cristal-topitură calculate cu ecuația (5.19) pentru câteva metale.

Metal	σ_{SL} N/m 10^3	Metal	σ_{SL} N/m 10^3	Metal	σ_{SL} N/m 10^3
Cs	2,1	Sb	30,5	Pd	104,0
Se	2,5	La	30,8	Co	109,0
Rb	3,0	Cd	37,1	Fe	112,0
K	4,0	Al	37,2	Pa	119,0
Te	4,5	Si	37,7	Nb	120,0
Na	5,0	Mg	43,2	Ru	121,0
As	6,0	Ag	46,0	Ni	127,0
Li	6,4	Au	47,0	Pt	129,0
Ba	14,5	Zn	59,0	Rh	139,0
Su	14,5	Ge	65,4	W	145,0
Pb	15,3	Cu	70,0	Mo	150,0
Sr	17,0	Mn	70,8	Ta	164,0
Hg	20,5	Ti	72,7	In	166,0
Bi	22,0	Hf	82,8	Be	214,0
Ca	22,1	Zr	86,3	Os	226,0
Nd	24,0	Cr	99,4		
Ce	26,3	V	102,0		

Conform teoriilor adsorbției și segregării pentru calculul fracțiilor atomice se poate utiliza o relație similară celei din teoria echilibrului chimic.

$$\frac{x_{E}^i x_{Me}^V}{x_{E}^V x_{Me}^i} = \exp\left(\frac{\Delta H_a^i}{RT}\right) \quad (5.22)$$

în care ΔH_a^i - este căldura de adsorbție și segregare a atomului de substanță dizolvată la interfață.

5.1.2. Unghiul de contact dintre aliajul lichid și faza ceramică

Într-un sistem complex format din trei faze: lichid (L), solid (S) și gaz (G), se stabilește un echilibru între tensiunile interfaciale conform relației lui Young:

$$\sigma_{SL} = \sigma_{SG} - \sigma_{LG} \cos\theta \quad (5.23)$$

în care, conform figurii 5.1, mărimile σ_{SL} , σ_{SG} și σ_{LG} sunt tensiunile interfazice la limitele

solid-lichid, solid-gaz și lichid- gaz, iar θ este unghiul de contact, definit ca unghiul format de tangentele la suprafața de contact lichid-gaz și lichid-solid.

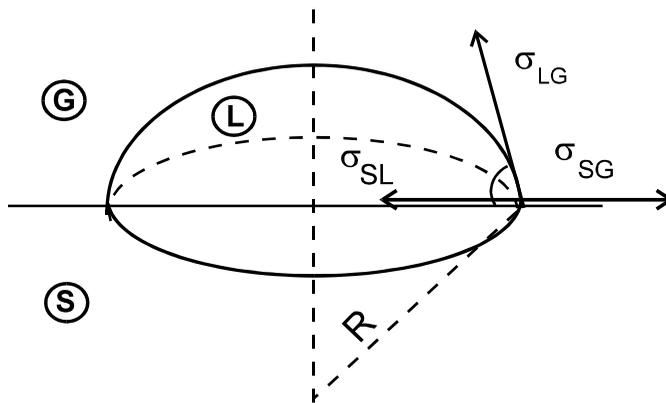


Figura 5.1. Reprezentarea schematică a tensiunilor interfazice și a unghiului de contact pentru condițiile de echilibru ale unui sistem format din trei faze.

Cazurile limită corespund pentru $\theta=0^\circ$ și $\cos\theta=1$, adică $\sigma_{SL}=\sigma_{SG}-\sigma_{LG}$, când lichidul va uda complet solidul, sau $\theta=\pi$ și $\cos\theta=-1$, adică $\sigma_{SL}=\sigma_{SG}+\sigma_{LG}$, când lichidul se strânge sub forma unei sfere și nu udă de loc solidul. În realitate $0^\circ<\theta<\pi$, deci $-1<\cos\theta<1$, adică $-1 < \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}} < 1$ corespunzător unei umectări sau neumectări parțiale. Dacă pentru $\theta=0^\circ$, $\sigma_{SL}=\sigma_{SG}-\sigma_{LG}$, atunci între 0° și $\pi/2$ este valabilă relația:

$$\sigma_{LG}(1 - \cos\theta) > 0 \tag{5.24}$$

corespunzătoare umectării parțiale, iar dacă $\theta=\pi$, $\sigma_{SL}=\sigma_{SG}+\sigma_{LG}$, atunci între $\pi/2$ și π este valabilă relația

$$\sigma_{LG}(1 + \cos\theta) > 0 \tag{5.25}$$

corespunzătoare neumectării parțiale.

Fenomenele de umectare au o mare importanță în cazul contactului dintre metalul lichid și suprafața solidă a: creuzetelor, formelor de turnare, cocsului, componentelor solide încorporate în matricea metalică a materialelor compozite. Ascensiunea capilară a metalului lichid în porii particulelor sau fibrelor ce ranforsează matricea metalică, precum și în spațiile reduse ce apar între acestea, depinde de valoarea unghiului de contact conform relației [47]:

$$h = \frac{2 \sigma_{LG}}{r \rho g} \cos \theta + \frac{V}{\pi r^2} \quad (5.26)$$

în care: r - este raza capilarului;
 ρ - densitatea lichidului;
 g - accelerația gravitațională;
 V - volumul stratului de lichid format în afara meniscului capilar.

În sistemele metal lichid-ceramică la care $\theta = \pi/2$, $\cos \theta = 0$, iar volumul de lichid existent în afara meniscului este $V=0$, rezultă că $h=0$. Dacă $0^\circ < \theta < \pi/2$, $h > 0$ și are loc o ascensiune a lichidului în capilar, iar dacă $\pi/2 < \theta < \pi$, atunci $h < 0$, ceea ce fizic se manifestă printr-o expulzare a lichidului pătruns sub influența unei forțe suplimentare într-un capilar.

Dacă presiunea capilară este dată de relația (5.27)

$$\Delta p = \frac{2 \sigma_{LG} \cos \theta}{r} \quad (5.27)$$

atunci viteza cu care se deplasează un metal lichid prin porii unui corp ceramic se calculează cu relația lui Darcy

$$v = K \frac{2 \sigma_{LG} \cos \theta}{\eta r \delta} \quad (5.28)$$

în care: K - este coeficientul de filtrare;
 η - vâscozitatea dinamică a fluidului;
 δ - grosimea stratului umectat.

Viteza de deplasare a metalului lichid prin porii corpurilor ceramice este direct proporțională cu cosinusul unghiului de contact. Ea scade pe măsura creșterii unghiului θ , devine nulă la $\theta = \pi/2$ și este negativă dacă unghiul de contact este mai mare de $\pi/2$. Dacă relația lui Young o scriem sub forma:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{SG} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LG}}$$

rezultă că udarea va fi cu atât mai bună cu cât σ_{SL} și σ_{LG} vor fi mai mici. Reducerea tensiunilor interfazice, deci îmbunătățirea udării ceramicii de către metale se poate realiza prin alierea cu elemente superficial active sau prin tratarea suprafețelor fazei ceramice.

Lucrul mecanic de adeziune a metalului lichid pe suprafața ceramicii, exprimat conform relației lui Dupré:

$$W_a = \sigma_{SG} + \sigma_{LG} - \sigma_{SL} \quad (5.29)$$

sau funcție de unghiul de contact:

$$W_a = \sigma_{LG}(1 + \cos\theta) \quad (5.30)$$

este cu atât mai mare cu cât unghiul de contact este mai mic. Deci și în această exprimare unghiul de contact este o măsură a udării ceramicii de către metalul lichid.

Conform ecuației (5.30) lucrul mecanic de adeziune poate fi calculat ușor dacă experimental se determină tensiunea superficială σ_{LG} și unghiul de contact θ .

Condiția pentru umectarea sub vid este [42]:

$$W_a > \sigma_{LG}$$

ceea ce înseamnă că energia legăturilor create de-a lungul interfeței trebuie să depășească tensiunea superficială a lichidului. Această condiție este greu de realizat în sistemele metal - ceramică deoarece tensiunea superficială a metalelor lichide este de ordinul a 1J/m^2 față de cea a lichidelor ordinare care este de 10^{-2}J/m^2 .

Capacitatea de împrăștiere a lichidului pe suprafața solidului este dată de coeficientul de etalare [77]:

$$S = \sigma_{SG} - \sigma_{SL} - \sigma_{LG} = \sigma_{LG}(\cos\theta - 1) \quad (5.31)$$

a cărui valoare tinde la zero atunci când θ tinde la zero. Pe măsura creșterii unghiului de contact, valoarea negativă a coeficientului S devine mai mare corespunzător cazurilor de neudare.

În sistemele metal-ceramică, în general, $S < -1$ ceea ce corespunde situației când topitura se strânge pe suprafața ceramică solidă. Explicația este că atomii metalici de la interfață sunt atrași mai puternic de către atomii metalici din interiorul topiturii decât de moleculele sau ionii existenți în ceramică.

Udarea este influențată și de natura suprafeței ceramicii, care în general prezintă o rugozitate mărită. Până la atingerea echilibrului chiar și unghiul de contact se poate modifica funcție de orientarea geometrică a unor porțiuni din suprafața fazei ceramice, așa cum se observă în figura 5.2.

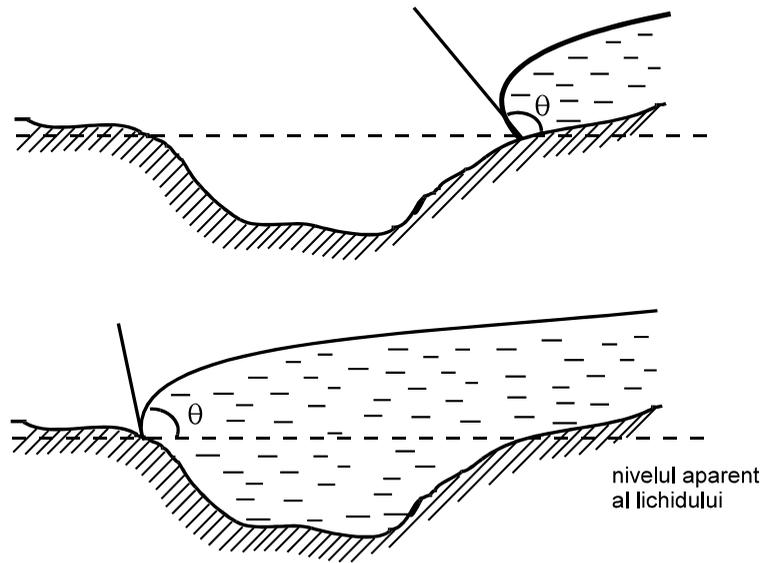


Figura 5.2. Variația unghiului de contact funcție de orientarea geometrică a unor porțiuni din suprafața fazei ceramice

Datorită frecării dintre metalul lichid și suprafața ceramicii, precum și a faptului că lichidul trebuie să îndepărteze moleculele de gaz adsorbite pe suprafața solidă, apare un histererezis de udare ca o măsură a diferenței dintre valoarea reală și cea de echilibru a udabilității.

S-a propus [47] introducerea unui factor de rugozitate ψ care ar modifica ecuația (5.23) sub forma:

$$\psi(\sigma_{SG} - \sigma_{SL}) = \sigma_{LG} \cos\theta \quad (5.32)$$

ecuația (5.30) în :

$$W = \frac{\sigma_{LG}}{\psi} (1 + \cos\theta) \quad (5.33)$$

iar ecuația (5.31) astfel:

$$S = \frac{\sigma_{LG}}{\psi} (\cos\theta - 1) \quad (5.34)$$

Factorul $\psi=1$ pentru suprafețele perfect netede și

$\psi=2,2$ pentru suprafețele ruгоase.

Unghiul de contact dintre topiturile metalice și ceramică depinde atât de natura ceramicii cât și de natura și concentrația unor elemente de aliere. Experimental s-a constatat că Al udă mai bine termoantracitul, cocsul de cracare sau cocsul de piroliză a petrolului, decât grafitul. Acest lucru este confirmat și de faptul că la interfață se formează o cantitate mai mare de carbură de Al în primele 3 cazuri decât în ultimul. Unghiul de contact al Al-ului cu produsele carbonice, la alierea în proporție de 5% cu alte elemente, se reduce cu 22% pentru Si, cu 18% pentru Fe și cu 45% pentru Na. Totodată, formarea carbunii de Al la interfață reduce unghiul de contact cu circa 40%.

5.2. Tehnica experimentală de determinare a proprietăților de suprafață

Alegerea metodei de determinare experimentală a mărimilor superficiale depinde de natura lichidului studiat, de ușurința efectuării operațiilor, de posibilitatea stabilirii rapide a echilibrului și de precizia măsurării. Funcție de mărimea măsurată și starea suprafeței în timpul determinării metodele pot fi statice sau dinamice. Pentru determinarea experimentală a tensiunii superficiale a metalelor și aliajelor sunt indicate metodele statice [47], [101]: metoda ridicării în capilare, metoda picăturii imobile, metoda picăturii suspendate, metoda măsurării greutateii picăturii, metoda presiunii maxime în bula de gaz, metoda desprinderii inelului (Du Nöuy), metoda plăcii (Whilhelmy).

Dintre metodele menționate cea mai accesibilă dar și cea care satisface cel mai bine cerințele de precizie a măsurătorii este metoda picăturii imobile, cunoscută în literatura de specialitate [34], [55], [163] sub denumirea de "sessile drop".

Determinarea unghiului de contact se poate face direct prin măsurarea unghiului format între picătură și suport sau indirect prin găsirea poziției unei plăci, din materialul a cărui udare o analizăm, parțial imersată în lichid, în care topitura nu se curbează pe una din fețele plăcii.

5.2.1. Metodica cercetării

Determinarea pe cale experimentală a tensiunii superficiale și a unghiului de contact necesită asigurarea unor condiții speciale de lucru, știut fiind faptul că cea mai slabă

impurificare modifică semnificativ rezultatele. Deoarece metalele și aliajele se găsesc în fază lichidă la temperaturi ridicate, riscul impurificării cu elemente din atmosfera de lucru sau chiar din suport este mare. Din acest motiv determinările trebuie făcute în incinte vidate sau cel puțin în atmosferă de gaz inert, iar materialele cu care topitura vine în contact să fie special pregătite pentru a se preveni impurificarea. O altă cerință pentru obținerea unor rezultate veridice este aceea ca observațiile să fie făcute la stabilirea echilibrului termodinamic în sistem.

Metoda adoptată pentru determinarea tensiunii superficiale a Al-lui și a unor aliaje pe bază de Al este metoda picăturii imobile ce se bazează pe considerentul că asupra unei picături de lichid acționează simultan tensiunea superficială și forțele datorate greutateii proprii. La atingerea echilibrului, între forțele ce se manifestă pentru micșorarea suprafeței picăturilor și cele ce tind să deformeze picătura se poate scrie ecuația:

$$\sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta p + \Delta \rho g h \quad (5.35)$$

în care: h - este înălțimea picăturii măsurată de la polul ei;
 $\Delta \rho$ - diferența dintre densitatea lichidului și cea a fazei gazoase;
 Δp - diferența de presiune;
 σ - tensiunea superficială;
 R_1, R_2 - razele meniscului.

Pentru cazul $h=0$, razele de curbură sunt egale, deci $R_1=R_2=R_{pol}$ și ecuația (5.35) devine

$$\frac{2 \sigma}{R_{pol}} = \Delta p \quad (5.36)$$

Dacă se înlocuiește valoarea lui Δp în ecuația (5.35) și se fac notațiile

$$\frac{2 R_{pol}^2}{a^2} = \beta \quad (5.37)$$

și

$$\frac{2 \sigma}{g \Delta \rho} = a^2 \quad (5.38)$$

rezultă:

$$R_{\text{pol}} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 2 + \frac{h}{R_{\text{pol}}} \beta \quad (5.39)$$

În cazul picăturilor mari, a căror dimensiuni sunt prezentate în figura 5.3, este valabilă relația:

$$a^2 = h^2 = \frac{2 \sigma}{g \Delta \rho} \quad (5.40)$$

deci

$$\sigma = \frac{g h^2 \Delta \rho}{2} \quad (5.41)$$

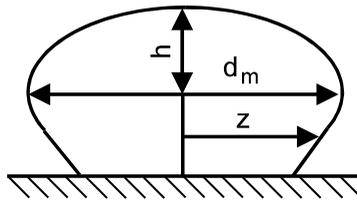


Figura 5.3. Dimensiunile picăturii imobile

Mai mulți cercetători au adus corecții relației (5.40) nefiind acceptată egalitatea dintre a și h. Astfel, s-a propus relația [47]:

$$a^2 = h^2 \left(1 - \frac{0,87 a^3}{d_m h^2} + \frac{2 a^2}{h R_{\text{pol}}} \right) \quad (5.42)$$

în care termenul ce îl conține pe R_{pol} poate fi neglijat, sau - relația Dorsey,

$$a^2 = \frac{d_{\text{max}}^2}{2} \left(\frac{0,052}{f} - 0,12268 - 0,0481 f \right) \quad (5.43)$$

în care

$$f = \frac{d_{\text{max}} - h}{d_{\text{max}}} - 0,4142$$

- relația Worthington

$$a^2 = \frac{h^2}{1 + 1,218 \frac{h}{d_{\text{max}}}} \quad (5.44)$$

- relația Ferguson

$$a^2 = h^2 - 1,218 \frac{a^3}{d_{\max}} \quad (5.45)$$

- relația Rayleigh

$$\frac{2 h}{a} = 2 + 1,219 \frac{a}{d_{\max}} \quad (5.46)$$

- relația lui Porter

$$\frac{4 h^2}{d_{\max}} - \frac{4 a^2}{d_{\max}} = 2 \Delta \quad (5.47)$$

în care

$$\Delta = 0,3047 \frac{h^3}{r^3} \left(1 - 4 \frac{h^2}{r^2} \right) \quad (5.48)$$

Prin înlocuirea în relația (5.47) a lui a^2 din ecuația (5.38) și a lui Δ din ecuația (5.48) se obține [15]:

$$\sigma = \frac{g h \Delta \rho}{2} \left[h - 1,2188 \frac{h^2}{d_{\max}^2} \left(1 - 16 \frac{h^2}{d_{\max}^2} \right) \right] \quad (5.49)$$

în care: d_{\max} - este diametrul orizontal maxim, iar $r = d_{\max}/2$.

Valoarea funcției Δ se poate stabili pentru h/r și h^2/r^2 cu ajutorul diagramelor din figura 5.4.

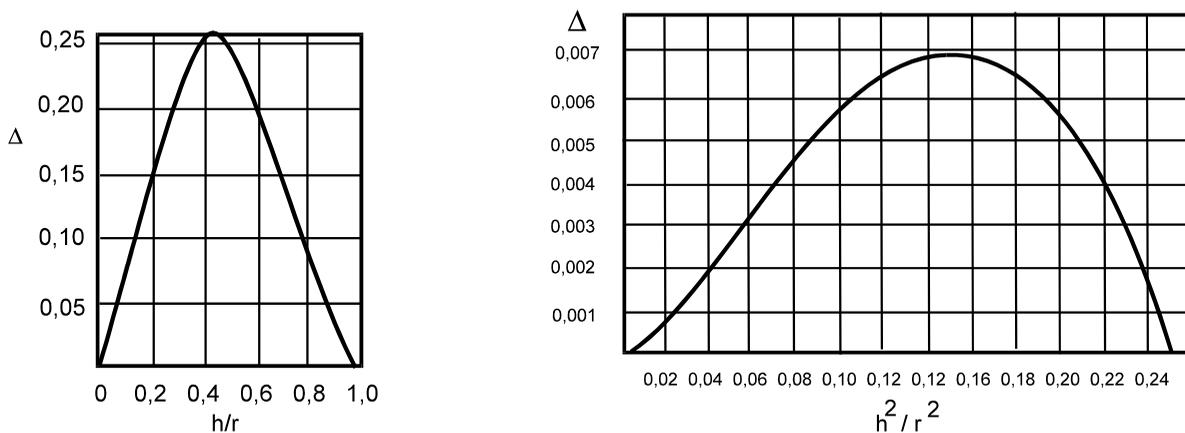


Figura 5.4. Dependența funcției Δ de $\frac{h}{r}$ și $\frac{h^2}{r^2}$

Dacă ecuația (5.38) se scrie sub forma $\sigma = \frac{a^2 g \Delta \rho}{2}$ și se înlocuiește a^2 cu expresia sa dedusă din ecuația (5.47), atunci se poate calcula tensiunea superficială cu ecuația:

$$\sigma = \frac{g \Delta \rho}{4} (2 h^2 - d_{\max} \Delta) \quad (5.50)$$

În care valoarea funcției Δ se determină din diagramele din figura 5.4. Cele mai bune rezultate se obțin cu relația lui Porter. Dacă dimensiunile picăturii sunt măsurate după solidificare, erorile sunt mai mari și de aceea s-au căutat soluții de măsurare a lui h și d_{\max} la cald.

5.2.2. Instalația experimentală și modul de lucru

Experimentările s-au făcut în două etape: inițial în laboratorul de elaborare și turnare a aliajelor neferoase din Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași, pe o instalație special realizată pentru acest scop, apoi la Institutul de Fizică Tehnică Iași pe o instalație modificată și adaptată scopului dorit.

Respectând principiile constructive și de funcționare ale aparatului clasic de măsurare a tensiunii superficiale prin metoda picăturii imobile, precum și a celui imaginat de Kingery și Humenik [86] s-au realizat două instalații de laborator care asigură încălzirea în câmp inductiv, respectiv cu rezistență electrică, sub un vid de $1 \div 10$ Pa. Instalațiile sunt astfel concepute încât să permită determinarea prin fotografiere atât a parametrilor h și d_{\max} , pentru calcularea tensiunii superficiale, cât și a unghiului de contact pe care picătura îl face cu suportul ceramic.

5.2.2.1. Instalație verticală cu încălzire în câmp inductiv

Instalația este constituită dintr-un generator de înaltă frecvență, o pompă mecanică de vid de mare putere, o incintă de încălzire, în câmp inductiv și sub vid, din cuarț și sistemul de racordare la vid, cum se vede și în schița din figura 4.5.

Generatorul de înaltă frecvență, realizat prin autototare, are ca piesă componentă principală o lampă de radiofrecvență ce asigură obținerea unui curent de 2,6Mhz. Puterea instalată a generatorului este de 5KW. În interiorul inductorului realizat din bandă de cupru se află un tub din cuarț transparent, cu diametrul de 40mm, înfundat la unul din capete, iar cu celălalt capăt racordat la pompa de vid.

În figura 5.6. este prezentat generatorul de înaltă frecvență, în figura 5.7. inductorul și incinta de lucru din cuarț, iar în figura 5.8. pompa și rezervorul de vid.

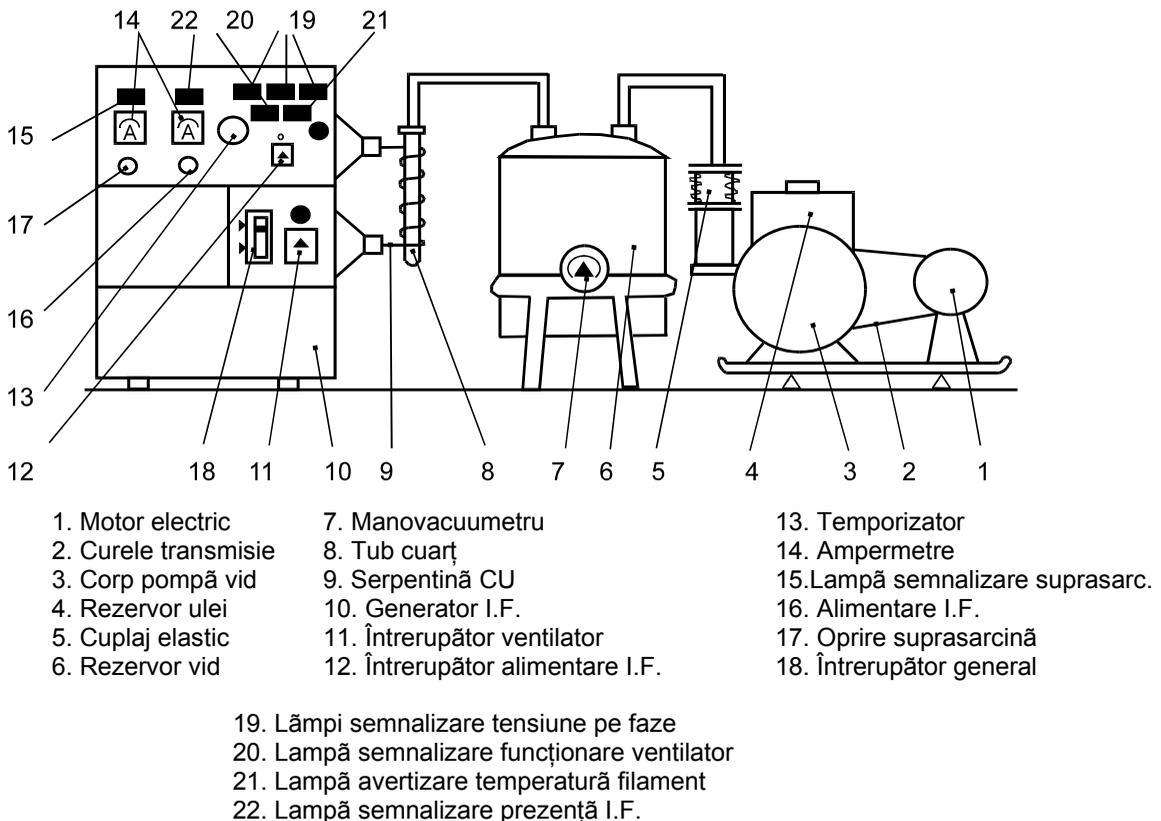


Figura 5.5. Instalație cu cameră verticală și încălzire inductivă pentru determinarea tensiunii superficiale și a unghiului de contact

La capătul închis al tubului de cuarț, aflat la partea inferioară în poziția de lucru, este amplasat un suport special din beton refractar care prezintă la partea superioară o cavitate în care se poate eventual acumula metalul trecut sub formă de picătură. Aceasta este o măsură preventivă de a evita scurgerea metalului pe tubul de cuarț și distrugerea acestuia.

Pe acest suport este amplasată o pastilă, special pregătită, pe care se va forma picătura metalică. Materialul din care este executată pastila este de aceeași natură cu cel pentru care se dorește determinarea unghiului de contact. Proba metalică pregătită în acest scop se așează centric pe pastila refractară, astfel ca la topire picătura să nu se prelingă în spațiul dintre pastilă și tubul din cuarț.

Capacul metalic din oțel ce închide etanș tubul de cuarț cu o garnitură din cauciuc siliconic, este racordat la rezervorul de vid și este prevăzut cu două orificii prin care trec două piese din cupru, legate la un termocuplu, protejate cu garnituri din teflon pentru a asigura etanșeitarea cât și izolarea electrică. Punctul cald al termocuplului se află deasupra, în imediata apropiere a suprafeței picăturii. Se poate astfel măsura temperatura cu o aproximație satisfăcătoare pentru momentul în care se atinge starea staționară.



Figura 5.6. Generator de înaltă frecvență de 2,6MHz și 5kW



Figura 5.7. Inductor și incintă vidată din cuarț

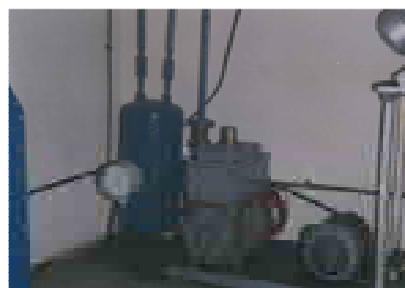


Figura 5.8. Sistem de vidare, pompă mecanică, rezervor de vid

La cuplarea generatorului și apariția câmpului inductiv, aparatul de măsură indică o creștere rapidă a temperaturii, probabil datorită inducerii curentului chiar în firele

termocuplului. După puțin timp temperatura se stabilizează, sau chiar scade fiind însă mai ridicată decât cea din proba metalică. La întreruperea curentului de alimentare a generatorului și deci la dispariția câmpului inductiv, temperatura scade rapid până ajunge la un palier, după care scade în continuare, însă cu viteză mult mai redusă. Considerăm că temperatura palierului corespunde celei a probei metalice, acesta fiind momentul când trebuie făcută fotografierea.

Înainte de închiderea sistemului s-a introdus argon în tubul de cuarț, iar după cuplarea la instalația de vid, în aproximativ 8-10 min se ating depresiuni de 10^{-1} torri, adică 13÷15Pa, măsurate cu un manovacuumetru montat la rezervorul de vid. Nu este permisă încălzirea până nu s-a atins depresiunea necesară deoarece există riscul oxidării superficiale a probelor metalice. Fotografierea picăturii se face numai în absența câmpului inductiv, deoarece în prezența acestuia în tub se formează plasmă și se voalează filmul.

5.2.2.2. Instalație orizontală încălzită cu rezistori

În dorința de a îmbunătăți parametrii constructivi și de exploatare ai instalației, precum și pentru verificarea exactității măsurărilor efectuate pe instalația prezentată mai sus, s-a apelat la o instalație a Institutului de Fizică Tehnică Iași, ce a fost modificată în acest scop [15]. Instalația, prezentată în figura 5.9, permite încălzirea și topirea în vid, filmarea incintei cuptorului cu o cameră de luat vederi și transmiterea semnalului la un calculator pentru preluarea și interpretarea imaginii. Încălzirea rezistivă se realizează cu ajutorul unui solenoid de W care formează o incintă în interiorul căreia se introduce tija refractară ce servește ca suport pentru firele termocuplului și pentru placa pe care se așează proba metalică. Reglarea temperaturii se face cu ajutorul unui autotransformator ce permite modificarea intensității curentului de alimentare a spirei. La exterior există o manta metalică cilindrică, răcită cu apă, prevăzută la capete cu două flanșe strânse cu șuruburi până la etanșarea completă. În flanșa posterioară s-a practicat un orificiu pentru tija ceramică ce servește ca suport, iar în cea anterioară un orificiu obturat cu o lentilă groasă din cuarț, ce permite filmarea proceselor din cuptor.

Camera de luat vederi, marca Philipps, este așezată pe un suport reglabil la o distanță minimă față de lentila din cuarț, pentru a putea obține o mărime corespunzătoare a picăturii.

Camera de luat vederi și multimetrul digital care prelucrează semnalul de la termocuplu sunt conectate la calculator.

Pompa de vid permite atingerea unei depresiuni de 10^{-2} mbar, adică 1Pa, în circa 60 minute și asigură menținerea acestei depresiuni în instalație pe toată durata experimentului.

5.3. Materiale pentru experimentări și pregătirea lor

Determinarea prin metoda picăturii imobile a caracteristicilor superficiale ale fazelor componente ale materialelor compozite cu matrice metalică necesită pregătirea specială a eșantioanelor metalice și nemetalice.

5.3.1. Materiale nemetalice și pregătirea lor

Materialele nemetalice au fost utilizate ca suport pentru proba metalică care prin topire se transformă în picătură. De aceea suprafața discului ceramic trebuie să fie plată și netedă, pentru a nu influența parametrii picăturii și pentru a permite măsurarea unghiului de contact. La experimentările efectuate pe instalația cu cameră verticală și încălzirea în câmp inductiv s-au utilizat epruvete din grafit și din carbură de siliciu înalte de 20÷30mm sau de 2÷3mm și cu diametrul de 20÷30mm. Grafitul și SiC se încălzesc în câmp inductiv asigurându-se astfel un transfer de căldură de la suport la proba metalică.

După mai multe încercări de utilizare a unor eșantioane prelevate din electrozi de grafit utilizați la topirea în arc electric, s-a constatat un comportament mai bun al epruvetelor obținute prin debitarea electrozilor de sudură în sistem arc-aer. Acești electrozi sunt superiori din punct de vedere al gradului de grafitizare, au granulația și porozitatea redusă și diametrul de 20mm. S-au debitat eșantioane cu lungimea de 25mm, apoi suprafața frontală s-a prelucrat la strung, după care i s-a aplicat o șlefuire și finisare ca la pregătirea probelor metalografice. Astfel, s-a eliminat din suprafața activă orice denivelare sau por, aceasta devenind perfect plană și netedă. Pentru a limita radierii căldurii către pereții tubului de cuarț și mai ales degajarea laterală a volatilelor din grafitul încălzit inductiv,

eșantioanele au fost încorporate în tuburi cilindrice din cuarț.

Deoarece la prepararea materialelor compozite s-a utilizat grafit pulbere, produs de S. C. ELECTROCARBON S. A. Slatina, ultimele teste au fost făcute pe discuri groase de 2-3 mm, debitate din bare de grafit cu diametrul de 30mm, produse de această firmă.

Pregătirea eșantioanelor din carbură de siliciu a fost mult mai dificilă datorită durtății și fragilității ridicate a acestui material. S-au debitat probe din blocuri de SiC produse de S. C. CASIROM S. A. Turda, iar pregătirea suprafeței active s-a făcut pe discuri diamantate. Deși pregătirea unei astfel de probe este atât de dificilă, rezultatele nu au fost cele scontate, datorită faptului că după fiecare topire se produceau cratera în suprafața activă ca urmare a interacțiunii picăturii cu suportul. Aceste neajunsuri au fost eliminate prin folosirea de eșantioane prelevate din bare de silită de dimensiuni mari. Rezistorii de silită sunt obținuți prin sinterizarea particulelor de SiC, deci corespund din punct de vedere chimic și se prelucrează mai ușor decât blocurile de SiC.

Experimentele pe instalația cu cameră orizontală și încălzirea cu rezistență electrică s-au efectuat folosind ca suport plăcuțe din cuarț, respectiv din grafit. Deoarece lățimea acestor plăcuțe nu poate fi mai mare de 6mm, datorită spațiului restrâns din interiorul solenoidului de W, în zona centrală a acestora s-a practicat o mică degajare pentru a frâna alunecarea picăturii și scurgerea laterală a metalului. Conturul picăturii fiind în exteriorul craterului, rezultatele nu sunt influențate.

5.3.2. Metale și aliaje

Pregătirea eșantioanelor metalice a constat în alegerea materialelor cu compoziția chimică corespunzătoare, debitarea la dimensiunea dorită și eliminarea urmelor de impurități și oxizi de la suprafață.

Pentru verificarea tehnicii experimentale și validarea rezultatelor obținute s-au făcut măsurători pe metale pure și tehnic pure. Abaterile față de valorile publicate în literatura de specialitate [47], [125], [140] fiind minime, s-a trecut la determinarea mărimilor superficiale a unor aliaje special pregătite în laborator sau elaborate conform standardelor de către S. C. ALPROM S. A. Slatina.

Metalele și aliajele utilizate pentru experimentări sunt prezentate în Tabelul 5.3.

Tabelul 5.3. Compoziția chimică a metalelor și aliajelor la care s-au făcut determinări ale mărimilor superficiale

Nr. crt.	Simbol	Compoziția chimică %							
		Al	Mg	Cu	Si	Mn	Fe	Ti	Zn
1.	Al _P	99,99	-	0,007	0,003	-	0,008	-	-
2.	Cu _T	99,96	-	-	-	-	-	-	-
3.	Al _T	99,80	0,003	0,005	0,07	0,005	0,15	0,01	0,01
4.	AlCuMg	95,08	1,50	2,00	0,40	0,02	1,00	-	-
5.	AlMgCu	84,88	11,50	2,20	0,40	0,02	1,00	-	-
6.	2024	92,877	1,52	4,37	0,298	0,414	0,314	0,063	0,102
7.	D ₁	92,81	0,662	4,62	0,504	0,510	0,543	0,027	0,205
8.	AlMgSi0,5	98,236	0,553	0,06	0,454	0,32	0,300	0,022	0,027

5.4. Rezultatele determinărilor experimentale ale proprietăților de suprafață

Cercetările experimentale efectuate au avut drept scop determinarea tensiunii superficiale a unor metale și aliaje prin metoda picăturii imobile, utilizând relația de calcul a lui Porter, precum și determinarea unghiului de contact pe care acestea îl fac cu diferite materiale ceramice.

Rezultatele experimentale sunt folosite pentru stabilirea parametrilor teoretici și tehnologici de execuție prin turnare a materialelor compozite.

5.4.1. Determinarea tensiunii superficiale

Pentru determinarea tensiunii superficiale s-au utilizat două tipuri de instalații: instalația verticală încălzită în câmp inductiv, prezentată la punctul 5.2.2.1. și instalația orizontală prezentată la punctul 5.2.2.2.

În ambele cazuri încălzirea și răcirea s-a făcut în vid, la instalația cu incinta verticală din cuarț la o depresiune de 13÷15Pa, iar la instalația cu incinta orizontală la o depresiune de 1Pa.

În primul caz fotografierea picăturii s-a făcut după răcirea instalației și evacuarea acesteia din incinta vidată, deoarece pereții tubului de cuarț au o slabă transparență, iar după câteva încălziri opacitatea acestora s-a accentuat ca urmare a depunerilor și a impregnării cu volatilele degajate de sistem.

În cazul instalației orizontale, filmarea picăturii s-a făcut cu ajutorul unei camere de luat vederi pe toată perioada de încălzire și la răcirea până la solidificare. Imaginile au fost înregistrate de către un calculator, fiind posibilă scoaterea pe imprimantă a configurației picăturii pentru o temperatură oarecare.

Prin măsurarea diametrului orizontal maxim și a înălțimii h , conform indicațiilor din figura 5.3., direct pe picătura solidificată în cazul încălzirii inductive, sau pe imaginile reproduse de calculator în cazul încălzirii cu rezistori electrici, se obțin mărimile fizice necesare calculării tensiunii superficiale prin metoda picăturii imobile.

Plecându-se de la formula lui Porter s-au dedus două ecuații noi, nesemnificate în literatura de specialitate, pentru calculul tensiunii superficiale a aliajelor. Astfel, cu ecuația (5.49),

$$\sigma = \frac{g h \Delta\rho}{2} \left[h - 1,2188 \frac{h^2}{d_{\max}^2} \left(1 - 16 \frac{h^2}{d_{\max}^2} \right) \right] \quad (5.49)$$

prezentată inițial în lucrarea [15], tensiunea superficială se calculează ușor prin înlocuirea parametrilor geometrici ai picăturii: d_{\max} și h și a densității aliajului la temperatura dată. Ecuația (5.50),

$$\sigma = \frac{g \Delta\rho}{4} (2 h^2 - d_{\max} \Delta) \quad (5.50)$$

deși mai simplă, necesită cunoașterea acelorași parametri precum și a funcției Δ care se determină din diagramele prezentate în figura 5.4. în raport cu h/r .

Calculul densității aliajului la temperatura de măsurare a parametrilor geometrici ai picăturii s-a făcut cu ecuația [126]:

$$\frac{1}{\Delta\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i} \frac{1}{100} \quad (5.51)$$

în care: $\Delta\rho$ - este diferența dintre densitatea aliajului și a fazei gazoase;

g_i - conținutul elementului i în procente de greutate;

ρ_i - densitatea componentului i în raport cu faza gazoasă.

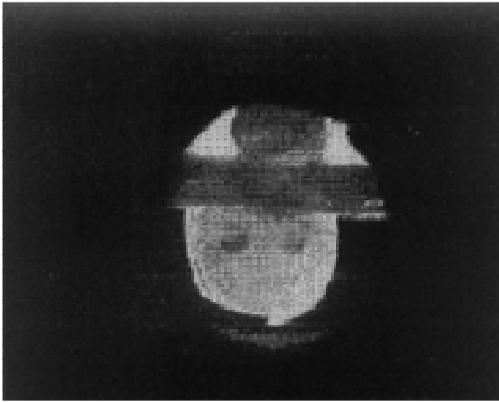
Tabelul 5.4. Parametrii experimentali și parametrii geometrici ai picăturii

Nr. crt.	Instalația	Presiunea de lucru Pa	Temperatura °C	Experiment	Metalul sau aliajul	d_{max} , în mm		h, în mm	
						Măsurat	Mediu	Măsurat	Mediu
1	Orizontală Încălzită Rezistiv	1	660	1	Al pur	18,0	18,0	8,3	8,3
			850	2	Al pur	16,2	16,2	8,0	8,0
			700	3	Al tehnic	25,0	25,0	8,3	8,3
			800	4	Al tehnic	38,0	38,0	8,3	8,3
2	Verticală Încălzită Inductive	13÷15	650	5	AlCuMg	16,3	15,8	7,0	7,3
				6		15,9		7,3	
				7		15,7		7,5	
				8		15,3		7,4	
			650	AlCuMg	9	16,4	16,5	7,4	7,3
					10	16,7		7,2	
					11	16,4		7,3	
			635	AlMgCu	12	16,4	17,4	7,2	7,0
					13	17,3		7,0	
					14	17,7		7,0	
					15	18,2		6,8	
			635	AlMgCu	16	18,2	17,3	7,0	6,9
					17	17,4		6,8	
					18	17,3		7,0	
					19	16,3		6,8	
			3	Orizontală Încălzită rezistiv	1	700	Al2024	16,0	16,0
950	21	16,0				16,0		7,0	7,0
4	Verticală Încălzită Inductive	13÷15	650	Al2024	22	21,6	7,6	7,5	
					23		19,0		7,4
				AlMgSi0,5	24	24,3	24,3	7,7	7,6
					25	20,5	20,5	7,8	7,8

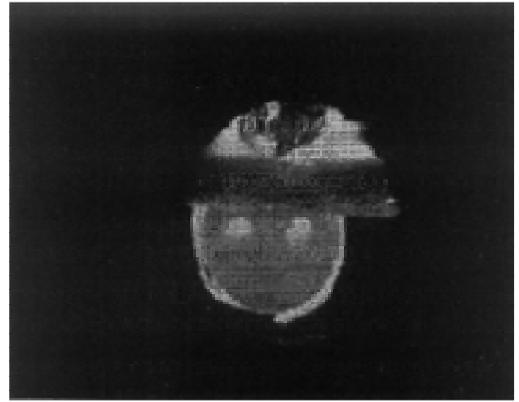
Parametrii de proces, parametrii de material și parametrii geometrici ai picăturii sunt prezentați în tabelul 5.4.

Parametrii picăturii au fost mășurați de pe imaginile înregistrate cu aparate fotografice sau cameră video conectată la calculator și prezentate în figurile de mai jos.

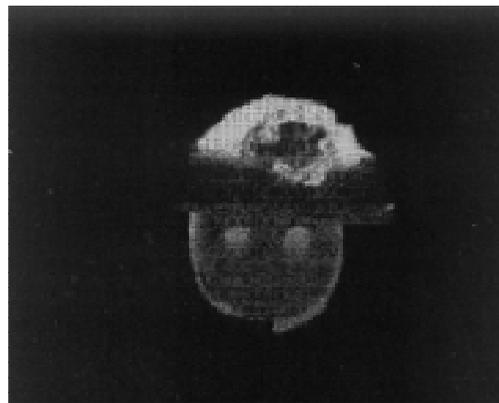
În figura 5.10. și figura 5.11., corespunzătoare experimentelor 1÷4, sunt prezentate imaginile înregistrate pe calculator ale probelor de Al pur la 25°C (a); 660°C (b) și 850°C (c), respectiv de Al tehnic la 25°C (a); 500°C (b); 600°C (c); 700°C (d) și 800°C (e).



a)

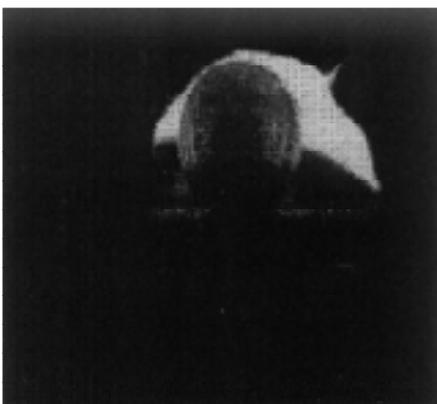


b)



c)

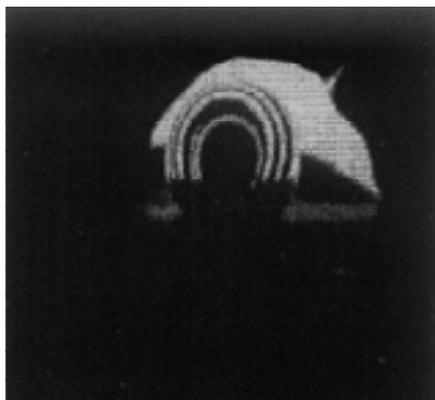
Figura 5.10. Imagini ale picăturii de Al pur



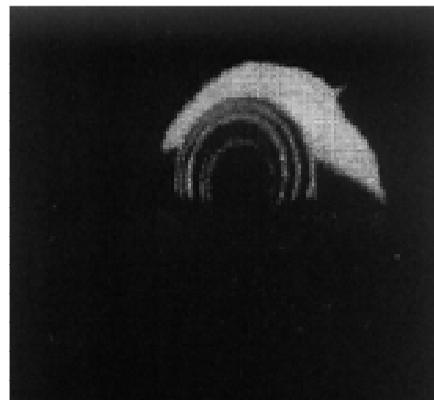
a)



b)



c)



d)



e)

Figura 5.11. Imagini ale picăturii de Al tehnic

Imaginile din figura 5.12. și figura 5.13., ale probelor de aliaj AlCuMg, corespund experimentelor 5÷8 și respectiv 9÷11. Imaginile din figura 5.14 și figura 5.15., ale probelor de aliaj AlMgCu, sunt reprezentative pentru experimentele 12÷15, respectiv 16÷19.



Figura 5.12. Configurația picăturii de aliaj AlCuMg pe suport de grafit



Figura 5.13. Configurația picăturii de aliaj AlCuMg pe suport de SiC



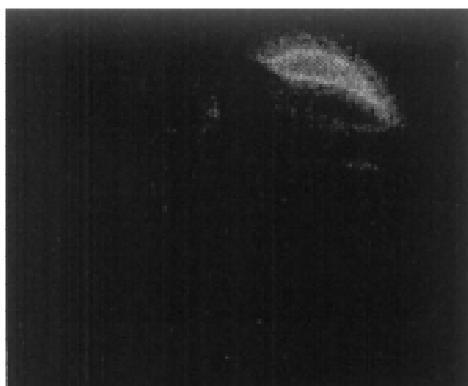
Figura 5.14. Configurația picăturii de aliaj AlMgCu pe suport de grafit



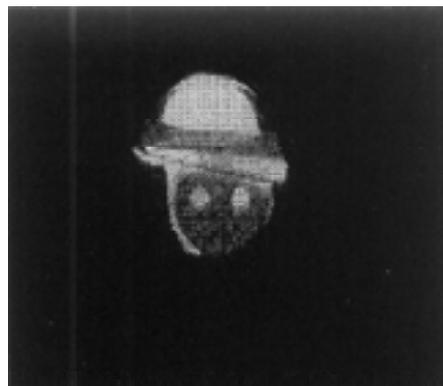
Figura 5.15. Configurația picăturii de aliaj AlMgCu pe suport de SiC

În figura 5.16. sunt prezentate imaginile înregistrate pe calculator ale probelor de Al2024 la 25°C (a); 600°C (b); 700°C (c); 950°C (d) și în timpul răcirii (e).

La încălzirea în câmp inductiv, imaginea probelor de aliaj Al2024 este dată în figura 5.17., a probelor de aliaj D₁ în figura 5.18. iar a probelor de aliaj AlMgSi0,5 în figura 5.19., corespunzător experimentelor 22÷23 și respectiv 24 și 25.



a)



b)



c)



d)



Figura 5.16 Imagini ale picăturii de aliaj

La încălzirea în câmp inductiv, imaginea probelor de aliaj Al2024 este dată în figura 5.17, a probelor de aliaj D₁ în figura 5.18, iar a probelor de aliaj AlMgSi_{0,5} în figura 5.19, corespunzător experimentelor 22÷23 și respectiv 24 și 25.



Figura 5.17. Configurația picăturii de Al2024

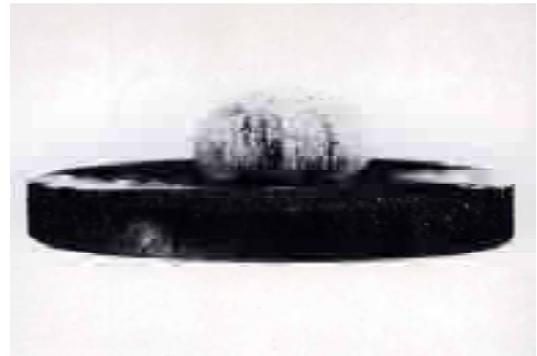


Figura 5.18. Configurația picăturii de Al2024



Figura 5.19. Configurația picăturii de aliaj AlMgSi_{0,5}

Valorile tensiunii superficiale a Al-ului și a aliajelor sale, determinate experimental prin metoda picăturii imobile, la diferite temperaturi și calculate cu ajutorul ecuațiilor (5.49) și (5.50) sunt listate în tabelul 5.5.

Validarea rezultatelor experimentale proprii și omologarea metodei și a instalației depinde de încadrarea în plaja de dispersie a valorilor tensiunii superficiale determinate față de cele publicate în literatura de specialitate. Compararea mărimii tensiunii superficiale se va face atât cu rezultatele metodelor teoretice, a celor obținute cu ajutorul relațiilor empirice și semiempirice, cât și a celor obținute experimental de diferiți cercetători.

Tabelul 5.5. Tensiunea superficială a Al-ului și a aliajelor sale determinată experimental prin metoda picăturii imobile

Nr. crt.	Experiment	Metalul sau aliajul	Temperatura °C	$\Delta\rho$ g/cm ³	h/r	h^2/r^2	Δ	σ N/m 10 ³ ec. (3.49)	σ N/m 10 ³ ec. (3.50)
1.	1	Al pur	660	2,362	0,92	0,85	0,02	857,98	796,04
	2	Al pur	850	2,340	0,98	0,97	0,01	813,76	733,65
2.	3	Al tehnic	700	2,382	0,66	0,44	0,12	814,83	790,28
	4	Al tehnic	800	2,360	0,43	0,19	0,25	796,13	742,47
3.	5÷8	AlCuMg	650	2,417	0,92	0,85	0,02	702,08	629,90
	9÷11	AlCuMg	650	2,417	0,87	0,76	0,04	675,78	627,86
4.	12÷15	AlMgCu	635	2,303	0,80	0,64	0,08	578,30	545,65
	16÷19	AlMgCu	635	2,303	0,79	0,63	0,08	561,16	530,00
5.	20	Al2024	700	2,427	0,88	0,78	0,04	643,72	596,29
	21	Al2024	950	2,368	0,87	0,76	0,04	608,25	565,42
	22, 23	Al2024	650	2,456	0,69	0,48	0,14	689,95	659,41
6.	24	D ₁	650	2,477	0,62	0,39	0,18	707,98	675,19
7.	25	AlMgSi _{0,5}	650	2,382	0,76	0,57	0,10	732,00	698,86

a) Calculul tensiunii superficiale prin metode teoretice

a₁) Calculul tensiunii superficiale pe baza energiei potențiale a atomilor exteriori

Dezvoltând teoria electronică a lui Frenkel, care consideră că la metalele în stare condensată electronii fiecărui atom se mișcă în jurul aceluiași nucleu, iar dacă sunt

colectivizați nu influențează forțele atomice [59], formându-se un condensator electric, cu grosimea de ordinul distanței dintre doi ioni vecini, a cărei energie electrostatică ψ este egală cu tensiunea superficială σ

$$\psi = \frac{9 \varphi^2}{80 \pi} = \sigma \quad (5.52)$$

în care: $\varphi = 1/4 Z \cdot e$ este potențialul intern al metalului;
 e - sarcina electronului;
 r - distanța medie dintre atomi.

Glauberman consideră că densitatea de energie este constituită din două componente, una a energiei electrostatice și alta a energiei cinetice a electronilor și corelează calculul potențialului electronic determinând densitatea fluidului electronic funcție de volumul efectiv ocupat de acesta (obținut prin scăderea volumului ocupat de ionii pozitivi din volumul total al metalului) și ajunge la următoarea relație:

$$\sigma = \frac{Z e^2}{2 r^3} \frac{\alpha}{\left[1 - \frac{\beta \pi}{3} \left(\frac{R_i}{r}\right)^3\right]^2} = \sigma_e + \Delta\sigma = \frac{1}{2} \sigma_e \quad (5.53)$$

în care: Z - este valența metalului;
 r - parametrul rețelei;
 e - sarcina electronului;
 R_i - raza ionului;
 α - constantă (pentru rețeaua cvc, $\alpha=0,0074$, iar pentru hc, $\alpha=0,0015$);
 β - constantă (pentru rețeaua cvc, $\beta=2$, iar pentru hc, $\beta=8$);
 σ_e - componenta tensiunii superficiale dată de forțele electrostatice;
 $\Delta\sigma$ - componenta tensiunii superficiale dată de forțele neelectrostatice.

La calcularea tensiunii superficiale a Al-lui cu ecuația (5.53) se obține:

$$\sigma_{Al} = 830 \text{erg/cm}^2$$

a₂) Calculul tensiunii superficiale pe baza energiei cinetice a gazului de electroni

L.L.. Kunin înlocuiește unitățile atomice cu unități CGS în ecuația lui Samoilovici,

$$\sigma = 0,30 \rho^{7/6(+)} - 0,76 \rho^{3/2(+)} \quad (5.54)$$

în care $\rho(+)$ este densitatea sarcinilor pozitive, obținută la rândul ei pe baza unei ecuații asemănătoare celei stabilite de Van der Waals și obține următoarea ecuație:

$$\sigma = 0,01805 \cdot 21,517 \left(\frac{1}{H}\right)^{7/6} - \left(\frac{1}{H}\right)^{3/2} \quad (5.55)$$

în care: $H = \frac{1}{9650} \frac{2}{3} \frac{A}{\rho q}$ este constanta lui Hall;

A - greutatea atomică;

ρ - densitatea metalului;

q - constantă.

La calcularea tensiunii superficiale a Al-lui cu ecuația (5.55) se obține

$$\sigma_{Al} = 1438 \text{erg/cm}^2.$$

a₃) Calculul tensiunii superficiale pe baza lucrului mecanic de ieșire a electronilor din metal

L. L. Kunin stabilește o relație între lucrul mecanic de ieșire a electronilor din metal și tensiunea superficială și obține ecuația

$$\sigma = 444,5 \frac{\psi}{R} - 110 \quad \text{erg/cm}^2 \quad (5.56)$$

în care: ψ - este lucrul mecanic de ieșire a electronilor, în eV;

R - raza atomului, în Å,

cu ajutorul căreia se calculează:

$$\sigma_{Al} = 667,9 \text{erg/cm}^2$$

b) Metode empirice și semiempirice de calcul a tensiunii superficiale

b₁) Calculul tensiunii superficiale funcție de bariera de potențial de la suprafața metalului și lucrul mecanic de ieșire a electronilor

Zadumkin propune o formulă semiempirică pentru calculul tensiunii superficiale în funcție de bariera de potențial Ψ și lucrul mecanic de ieșire a electronilor ψ

$$\sigma = \alpha \frac{\Psi \psi^2}{f} \quad (5.57)$$

în care: α - este un coeficient de proporționalitate calculat pe baza datelor experimentale;

$$\Psi = \left(\frac{\rho Z}{A} \right)^{2/3} + \psi - \text{bariera de potențial};$$

ψ - lucrul mecanic de ieșire a electronilor;

ρ - densitatea metalului;

A - masa atomului;

Z - numărul de electroni liberi pe atom;

f - numărul de atomi vecini în stratul superficial;

și se obține:

$$\sigma_{Al} = 637 \text{ dyn/cm la } 1267^\circ\text{C.}$$

b₂) Calculul tensiunii superficiale funcție de densitatea lichidului și a vaporilor saturați

Bacinski și Mac-Leod au dedus empiric o relație între tensiunea superficială și densitatea lichidelor pure și a vaporilor lor saturați, care pentru $\rho_v \ll \rho_e$ se simplifică la forma:

$$K = \frac{\sigma}{\rho_\ell} \quad (5.58)$$

în care K este o constantă ce depinde de natura lichidului. Cu ajutorul ecuației (5.58) s-a obținut:

$$\sigma_{Al} = 502 \text{erg/cm}^2 \text{ la } 712^\circ\text{C}$$

$$\sigma_{Al} = 900 \text{erg/cm}^2 \text{ la } 700^\circ\text{C}$$

$$\sigma_{Al} = 865 \text{erg/cm}^2 \text{ la } 800^\circ\text{C}$$

b₃) Calculul tensiunii superficiale funcție de parachor

Sugden fundamentează matematic formula Bacinski - MacLeod și ajunge la ecuația:

$$Pa = \frac{M \sigma^{1/4}}{\rho_\ell - \rho_v} \quad (5.59)$$

în care: Pa denumit parachor, este o constantă de material;

M - greutatea moleculară a substanței.

Pentru $\rho_v \ll \rho_\ell$

$$Pa = \frac{M \sigma^{1/4}}{\rho_\ell} = V_m \sigma^{1/4} \quad (5.60)$$

în care V_m este volumul molar.

Cu ecuația (5.60) se obține:

$$\sigma_{Al} = 134 \text{erg/cm}^2.$$

c) Determinarea experimentală a tensiunii superficiale a Al-ului

Valorile tensiunii superficiale a Al-ului, determinate experimental de diferiți autori sunt prezentate în tabelul 5.6. și în figura 5.20.

Se constată că, în cazul Al-ului, valorile tensiunii superficiale calculate se întind pe o plajă largă, pe care o putem restrânge, prin eliminarea extremelor, la intervalul $637 \div 865 \text{N/m } 10^3$.

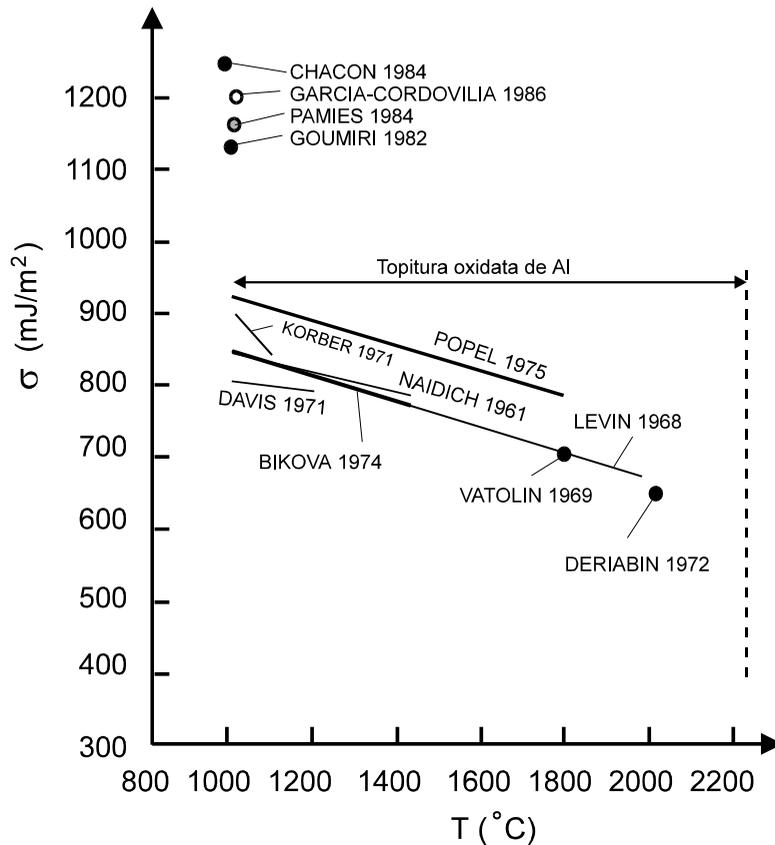


Figura 5.20. Tensiunea superficială a Al-ului lichid funcție de temperatură. Rezultatele se referă la Al neoxidat la care tensiunea superficială este mai mare de 1000 mJ/m^2 și la Al oxidat

Rezultatele experimentale ale determinărilor de tensiune superficială, publicate în literatura de specialitate și prezentate în tabelul 5.6. și figura 5.20, se găsesc, în principal, în jumătatea superioară a intervalului menționat mai sus. Determinările experimentale din ultimii ani au restrâns intervalul de dispersie a rezultatelor la $800 \div 865 \text{ N/m} \cdot 10^3$, funcție de temperatură și gradul de oxidare al Al-ului.

Rezultatele experimentale proprii, de $789,68 \text{ N/m} \cdot 10^3$ pentru Al pur și $755,2 \text{ N/m} \cdot 10^3$ pentru Al tehnic, aflate la mijlocul domeniului tensiunilor superficiale calculate și la limita inferioară a domeniului stabilit experimental, pot fi asimilate și instalația experimentală omologată.

Tabelul 5.6. Tensiunea superficială a Al-lui și a unor aliaje ale sale

Nr. Crt.	Metalul sau aliajul	Temperatura °C	Atmosfera	σ N/m 10 ³	Referința bibliografică	Observații
1.	Al	706	Argon	494	124	
2.	Al	794	Argon	483	124	
3.	Al	-	-	900	138	
4.	Al	660	-	914	121	
5.	Al	-	vapori proprii	840	165	Support SiC
6.	Al	-	"	841	165	Support grafit
7.	Al	700	-	851	140	
8.	Al	800	-	840	140	
9.	Al	900	-	830	140	
10.	Al	-	-	502	47	
11.	Al	-	-	412	47	
12.	Al	-	-	914	47	
13.	Al+2%Mg	-	vapori proprii	804	165	Support grafit
14.	Al+2%Mg	-	vapori proprii	814	165	Support SiC
15.	Al+2%Cu	700	-	843	140	
16.	Al+2%Cu	800	-	832	140	
17.	Al+2%Cu	900	-	822	140	
18.	Al+2%Mg	700	-	767	140	
19.	Al+2%Mg	800	-	757	140	
20.	Al+2%Mg	900	-	747	140	

Valoarea ceva mai scăzută a tensiunii superficiale a Al-lui, obținută experimental în laborator, se datorează faptului că s-a lucrat la o depresiune de 1Pa și nu în vid ultraînalt. În aceste condiții a avut loc oxidarea suprafeței picăturii deoarece în sistemul: Al topit, Al₂O₃, oxigen gazos, reacția:



are constanta de echilibru $K = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Al}}^2 p_{\text{O}_2}^{1/2}}$, la 1000K, egală cu $1,3 \cdot 10^{71}$, ceea ce

înseamnă că Al nu se oxidează doar dacă presiunea parțială a oxigenului

$p_{O_2} \leq 4 \cdot 10^{-44}$ barri, imposibil de realizat practic. Deci, la echilibru, topitura de Al în contact cu faza gazoasă, chiar la depresiuni avansate, va fi acoperită de o peliculă de oxid de Al.

Dacă într-un volum V închis, 99,9% din oxigenul existent se consumă pentru oxidarea unei topituri de suprafață F , la temperatura T , numărul straturilor oxidice ce se pot forma se calculează cu ecuația [82]:

$$Z = \frac{3 \omega V}{2 R T F} P_{O_2} \quad (5.61)$$

unde $\omega = 5,96 \cdot 10^4 [1 + 7,6 \cdot 10^{-6}(T - 298)]^2$, în m^2/mol este suprafața molară a oxidului de Al. Deci, suprafața neoxidată se poate obține numai în condițiile unui vacuum ultraînalt și numai după ce s-a îndepărtat, prin bombardament cu ioni, stratul inițial de oxid, care oricum se formează.

Conform ecuației propuse de Kaptay [82]:

$$\sigma_{(Al \text{ oxidat})} = 865 - (t - 660^\circ C) \quad \text{în } mJ/m^2 \quad (5.62)$$

tensiunea superficială a Al-ului scade la creșterea temperaturii, lucru care de altfel s-a constatat și la rezultatele pe care le-am obținut experimental.

Oxidarea Al-ului și temperaturile înalte determină micșorarea tensiunii sale superficiale ceea ce favorizează procesele de încorporare și infiltrare a fazei ceramice la fabricarea materialelor compozite cu fibre sau particule.

În concluzie, rezultatele experimentale obținute prin metoda picăturii imobile atât pe instalația verticală cât și pe cea orizontală de încălzire în atmosferă depresurizată, sunt în concordanță cu cele obținute teoretic sau empiric, dar mai ales cu cele stabilite experimental prin alte metode sau pe alte instalații.

În continuare se vor utiliza valorile calculate cu ecuația (5.49), rezultatele fiind mai exacte.

5.4.2. Determinarea unghiului de contact

Determinarea experimentală a unghiului de contact ce se formează între metalele și aliajele lichide și ceramică s-a făcut pe instalația experimentală cu cameră verticală și încălzire prin inducție în atmosferă depresurizată la 13÷15Pa, sau în atmosferă de Ar. Pe suportul nemetalic din grafit sau SiC, pregătit conform celor prezentate la punctul 5.3.1., s-a amplasat proba metalică, pregătită după indicațiile de la punctul 5.3.2., care prin topire se transformă în picătură. După amplasarea suportului ceramic și a probei metalice în tubul de cuarț, acesta se montează la racordul instalației de vid în interiorul spirei inductoare de curent a generatorului de înaltă frecvență. După 10÷15 minute de la pornirea pompei de vid se atinge depresiunea de lucru și se poate cupla generatorul de înaltă frecvență pentru a induce curent în interiorul tubului de cuarț. În câmp inductiv și în vid, în interiorul tubului de cuarț se formează plasmă. Datorită acestui lucru precum și a depunerii de particule pe pereții tubului, nu a fost posibilă filmarea sau fotografierea picăturilor în interiorul cilindrului din cuarț la diferite temperaturi de încălzire. În figura 5.22. se observă că deși fotografierea a fost făcută în timpul întreruperii acțiunii câmpului inductiv, imaginea este neclară fiind greu de apreciat unghiul format de tangenta la picătură cu suprafața suportului ceramic. Acesta este motivul pentru care ansamblul suport ceramic - picătură metalică a fost fotografiat după răcirea la temperatura mediului ambiant, în afara tubului de cuarț.

În condițiile unei contracții uniforme se consideră că unghiul de contact format la temperatura de solidificare își menține valoarea și după răcire deoarece nu apar schimbări semnificative de-a lungul interfeței [55].

Determinarea unghiului de contact s-a făcut pe imaginile proiectate de pe film pe un ecran, când s-a obținut o mărime suficientă pentru o bună măsurare [125].

Figura 5.22. și figura 5.23. prezintă configurația picăturii de Al tehnic pe suport de grafit, respectiv de carbură de siliciu, la topirea în atmosferă de argon.

Figura 5.24. și figura 5.25. prezintă configurația picăturii de cupru tehnic pe suport de grafit, respectiv de SiC, la topirea în atmosferă de argon.



Figura 5.21. Ansamblul picătură metalică-suport ceramic fotografiat în tubul de cuarț



Figura 5.22. Picătura de Al pe suport de grafit



Figura 5.23. Picătura de Al pe suport de SiC

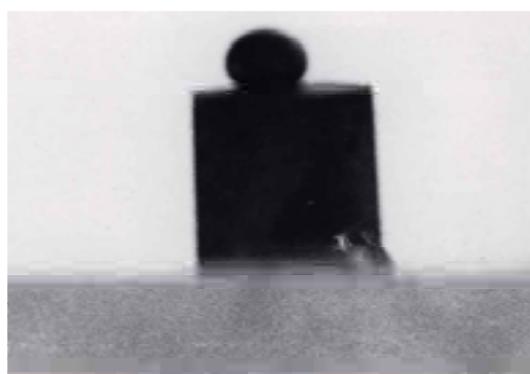


Figura 5.24. Picătura de Cu pe suport de grafit



Figura 5.25. Picătura de Cu pe suport de SiC

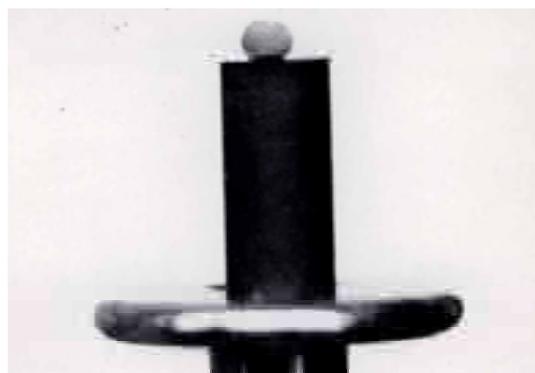


Figura 5.26. Picătura de Al pe suport de grafit



Figura 5.27. Picătura de Cu pe suport de SiC

Rezultatele experimentale ale mărimii unghiului de contact dintre Al, Cu, aliaje de Al și suportul de grafit sau SiC, în atmosferă depresurizată sau de argon, sunt prezentate în tabelul 5.7. Unghiul de contact dintre topiturile pe bază de Al și ceramică variază în funcție de temperatură [55], [82] și de timpul de contact dintre acestea [55].



Figura 5.28. Picătura de aliaj Al2024 pe suport de SiC



Figura 5.29. Picătura de aliaj D₁ pe suport de SiC



Figura 5.30. Picătura de aliaj AlMgSi_{0,5} pe suport de SiC

Astfel, dependența unghiului de contact de temperatură poate fi descrisă de o curbă unică ca cea prezentată în figura 5.31. a cărei alură este valabilă pentru toate tipurile de materiale refractare (valorile intrinseci sunt ușor diferite pentru materiale de suport diferite însă graficele sunt similare). Până la temperatura de tranziție T_{tr} , pentru care $\theta = \pi/2$, între topitură și materialul refractar apar pelicule oxidice, deci în locul sistemului bifazic apare altul trifazic Al/Al₂O₃/Refractar. Se consideră că la temperatura de tranziție filmul de oxid dispare și se realizează contactul direct Al/R.

Tabelul 5.7. Valori experimentale ale unghiului de contact metal/ceramică

Nr. crt.	Sistemul	Unghi de contact °									
		în atmosferă de argon					în vid				
		exp 1	exp 2	Exp 3	exp 4	Media	Exp 1	exp 2	Exp 3	exp 4	Media
1.	Al/grafit	123	116	120	-	119,66	156	136	140	144	144
2.	Al/SiC	130	140	134	138	135,50	-	-	-	-	-
3.	Cu/grafit	130	132	130	128	130,00	-	-	-	-	-
4.	Cu/SiC	118	123	124	120	121,25	134	124	132	125	128,75
5.	AlCuMg/grafit	-	-	-	-	-	122	132	128	136	129,75
6.	AlCuMg/SiC	-	-	-	-	-	119	122	125	-	122
7.	AlMgCu/grafit	-	-	-	-	-	123	123	128	122	124
8.	AlMgCu/SiC	-	-	-	-	-	117	122	119	118	119
9.	Al2024/grafit	-	-	-	-	-	133	138	134	-	135
10.	D ₁ /grafit	-	-	-	-	-	135	137	139	-	137
11.	AlMgSi _{0,5} /grafit	-	-	-	-	-	140	137	140	-	139
12.	Al2024/SiC	-	-	-	-	-	128	125	124	123	125
13.	D ₁ /SiC	-	-	-	-	-	130	125	127	126	127
14.	AlMgSi _{0,5} /SiC	-	-	-	-	-	127	129	128	128	128

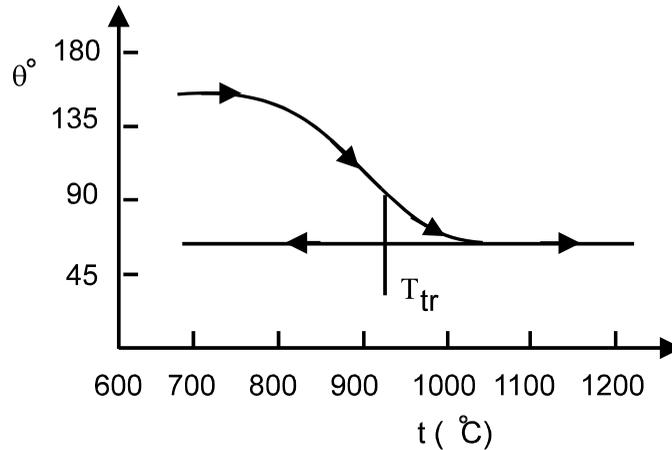


Figura 5.31. Dependența unghiului de contact cu temperatura în sistemul Al topit-refractor solid [82]

5.4.3. Verificarea experimentală a rezultatelor prin metoda ridicării în capilare

Verificarea rezultatelor experimentale, obținute prin metoda picăturii imobile, pentru tensiunea superficială și unghiul de contact se poate realiza cu o altă metodă experimentală, de mai mică precizie, dar care poate da informații valoroase pentru validarea rezultatelor și anume metoda ridicării în capilare. În principiu, metoda constă în determinarea diferenței de nivel dintre lichidul aflat într-un vas și cel din tubul capilar imersat în acest lichid. În acest scop s-au utilizat tuburi capilare din SiC și din grafit, cu diametrul de 3,5mm și respectiv 4,5mm, care au fost introduse perpendicular în topitura metalică. Fenomenele superficiale determină deplasarea lichidului în capilar constatându-se ridicarea sau coborârea nivelului după cum topitura udă sau nu pereții capilarului.

Diferența de presiune între suprafața plană exterioară și cea curbă din interiorul capilarului va determina ridicarea sau coborârea lichidului în capilar, așa cum se vede în figura 5.32.

Dacă în ecuația (5.25), a presiunii capilare $\Delta p = \frac{2 \sigma_{LG}}{r} \cos \theta$, se înlocuiește $\Delta p = \Delta \rho g h$, atunci diferența dintre nivelul lichidului din exterior și din capilar, h , se poate exprima:

$$h = \frac{2 \sigma_{LG}}{r \rho g} \cos \theta \quad (5.63)$$

Din ecuația (5.63) se obține ecuația lui Jurin de determinare a tensiunii superficiale,

$$\sigma_{LG} = \frac{\Delta\rho g h r}{2 \cos\theta} \quad (5.64)$$

în care: $\Delta\rho$ - este diferența dintre densitatea lichidului și cea a fazei gazoase;
 g - accelerația gravitațională;
 r - raza capilarului.

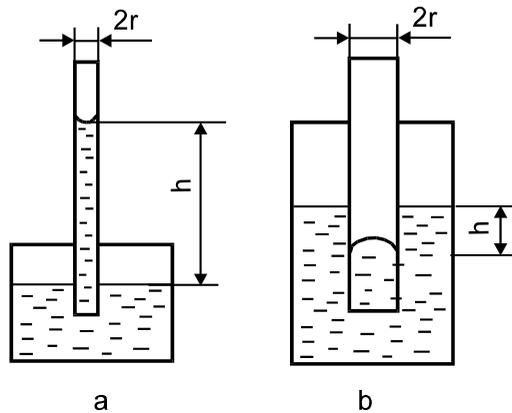


Figura 5.32.Principiul metodei de ridicare a lichidului în capilare

Determinările experimentale s-au făcut pe cele trei tipuri de aliaje industriale de Al care au fost utilizate ca material de matrice pentru producerea compozitelor. Aliajele topite în creuzet în cuptoare electrice cu rezistori, sub strat de fondant, au fost turnate într-o formă metalică preîncălzită. Înaintea turnării, în cavitatea formei s-au montat în poziție verticală un tub capilar din SiC cu $\ell = 70$ mm și $\phi = 3,5$ mm și unul din grafit $\ell = 70$ mm și $\phi = 4,5$ mm. La fixarea în poziție verticală a tuburilor se va menține o distanță de circa 5mm între capătul lor inferior și peretele de fund al formei metalice pentru a fi asigurată pătrunderea aliajului în capilar. Tuburile capilare din SiC s-au obținut din barele utilizate ca rezistori electrici, iar cele din grafit prin găurirea pe toată lungimea a electrozilor arc-aer.

Tabelul 5.8. Tensiunea superficială a unor aliaje de Al determinată prin metoda ridicării în capilare

Nr.	Aliaj		Tub capilar		Unghi	H	σ
Crt.	Marca	$\Delta\rho$ g/cm ³	Natura	raza mm	contact	mm	N/m 10 ³
1.	Al2024	6	SiC	1,75	125	17	625,4
2.	Al2024	2,456	Grafit	2,25	135	16	613,4
3.	D ₁	2,477	SiC	1,75	127	20	708,7
4.	D ₁	2,477	Grafit	2,25	137	19	710,5
5.	AlMgSi _{0,5}	2,382	SiC	1,75	128	23	763,9
6.	AlMgSi _{0,5}	2,382	Grafit	2,25	139	21	732,2

Capilarele se preîncălzesc la circa 300°C, iar aliajul se supraîncălzește la 800°C înaintea turnării.

În tabelul 5.8. sunt prezentați parametrii experimentali și valoarea tensiunii superficiale calculate cu ecuația lui Jurin.

Comparând rezultatele, se constată o bună concordanță între valorile tensiunii superficiale determinate prin metoda picăturii imobile și prezentate în tabelul 5.5., cu cele determinate prin metoda ridicării în capilare listate în tabelul 5.8. Acest lucru conduce la concluzia că și valorile unghiului de contact prezentate în tabelul 5.7. sunt corespunzătoare pentru sistemele analizate.

În concluzie, pentru calculele ulterioare ale tensiunilor interfazice vor fi utilizate valorile tensiunii superficiale din tabelul 5.5. calculate cu ecuația (5.49) și media valorilor unghiului de contact la măsurarea acestuia în vid.

5.5. Determinarea mărimii tensiunilor interfazice

Rolul energiilor interfaciale crește pe măsura apropierei frontului de solidificare de o particulă insolubilă aflată în topitură. La o distanță minimă d_0 de interfața solid-lichid particula va fi expulzată sau încorporată funcție de semnul și mărimea acestor energii.

Încorporarea particulelor nemetalice solide de către frontul de solidificare are loc atunci când variația energiei libere totale este negativă [123],

$$\Delta F_{\text{tot}} = \sigma_{\text{PS}} - \sigma_{\text{PL}} < 0 \quad (5.65)$$

Pentru estimarea comportamentului particulelor la interfața metal solid-metal lichid este necesar să evaluăm energiile interfaciale. Pentru aceasta este necesar să se determine tensiunile interfaciale particulă- solid, σ_{PS} și particulă-lichid, σ_{PL} .

Pentru sistemele în care tensiunea interfacială particulă-vapori (σ_{PV}) este cunoscută, dacă se determină experimental tensiunea superficială dintre lichid și vaporii proprii σ_{LV} și unghiul de contact dintre lichid și particulă, atunci din ecuația lui Young se obține [23], [165]:

$$\sigma_{\text{PL}} = \sigma_{\text{PV}} - \sigma_{\text{LV}} \cos\theta \quad (5.66)$$

Pe baza unei ecuații de stare apropiată propusă de Neumann [118] pentru calcularea tensiunii interfaciale dintre faza solidă și cea lichidă,

$$\sigma_{\text{SL}} = \frac{(\sigma_{\text{SV}}^{1/2} - \sigma_{\text{LV}}^{1/2})^2}{1 - K (\sigma_{\text{SV}} \sigma_{\text{LV}})^{1/2}} \quad (5.67)$$

se poate scrie ecuația tensiunii interfaciale dintre particula solidă și metalul lichid, astfel:

$$\sigma_{\text{PL}} = \frac{(\sigma_{\text{PV}}^{1/2} - \sigma_{\text{LV}}^{1/2})^2}{1 - K (\sigma_{\text{PV}} \sigma_{\text{LV}})^{1/2}} \quad (5.68)$$

Omenyi [123] consideră că, pentru solidele de energie joasă cum sunt materialele organice, $K=0,015$, iar Ștefănescu [164] propune pentru solidele de energie ridicată, cum sunt grafitul și SiC, un $K \approx 1$. Aflarea valorii lui K se poate face prin determinarea lui σ_{LV} , σ_{PV} și σ_{PL} pentru sisteme apropiate și mediind valorile lui K pentru două sau mai multe ecuații.

Dacă în ecuația (5.68) înlocuim pe σ_{PV} cu expresia sa obținută din ecuația (5.66), atunci se obține relația:

$$\left(\sigma_{PL} \sigma_{LV} + \sigma_{LV}^2 \cos \theta\right)^{1/2} (2 - K \sigma_{PL}) = \sigma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (5.69)$$

care permite calcularea tensiunii σ_{PL} dacă se determină experimental σ_{LV} și unghiul de contact θ .

Dacă (5.68) se consideră o ecuație generică [18], [123], atunci tensiunea interfacială particulă-solid, σ_{PS} , se poate calcula prin înlocuirea lui σ_{LV} cu σ_{SV}

$$\sigma_{PS} = \frac{\left(\sigma_{PV}^{1/2} - \sigma_{LV}^{1/2}\right)^2}{1 - K \left(\sigma_{PV} \sigma_{LV}\right)^{1/2}} \quad (5.70)$$

Cu ajutorul ecuațiilor (5.66), (5.68), (5.69) și (5.70) se determină σ_{PL} și σ_{PS} ceea ce face posibil calculul tensiunii interfaciale $\Delta\sigma_0$ la d_0 , conform ecuației (6.27) și aflarea vitezei critice a frontului de solidificare, conform ecuației (6.36) și (6.42), pentru ca particula să poată fi încorporată în solid.

Capitolul VI.

MODELAREA PROCESELOR DE TRANSFER ȘI STABILIREA PARAMETRILOR ÎNCORPORĂRII

Principalele procese ce au loc la fabricația materialelor compozite sunt cele de transfer a elementelor de ranforsare dintr-o fază în alta.

Într-un sistem izolat transferul se realizează spontan dacă în timpul procesului variația entalpiei sale libere este negativă [157]. În condiții normale, pentru majoritatea cazurilor și în special la sistemele metal-ceramică, are loc o variație pozitivă a entalpiei libere la transferul elementelor de ranforsare din faza gazoasă în cea lichidă și ulterior în cea solidă. Din acest motiv trebuie acționat din exterior asupra condițiilor în care are loc transferul astfel încât rezultanta forțelor ce acționează asupra elementului de ranforsare să aibă sensul favorabil încorporării.

Pentru estimarea sensului transferului, respectiv dacă are loc încorporarea sau expulzarea, trebuie să realizăm echilibrul forțelor ce acționează asupra elementului de ranforsare în condițiile date. La echilibru se pot determina mărimile critice pentru ca transferul să aibă loc în sensul dorit.

6.1. Contribuții la modelarea transferului de la gaz la lichid al particulelor ceramice

Experimental s-a constatat că pentru realizarea transferului din faza gazoasă (G) în faza lichidă (L) a unei particule sferice de rază r , acesteia trebuie să i se imprime o viteză v mai mare decât viteza critică v_{cr} . Fitarea datelor experimentale din lucrarea [123] a arătat că viteza critică v_{cr} depinde de raza r conform relației:

$$v_{cr} \cdot r^n = \text{const} \quad (6.1)$$

unde exponentul n capătă valori de la 0,28 la 0,90.

Așa cum s-a arătat în capitolul IV un model mecanic simplificat al acestui proces a fost propus în lucrarea [162], unde autorii consideră că mișcarea particulei este determinată doar de rezultanta forțelor, neglijând condițiile inițiale.

Pentru modelarea transferului gaz-lichid al unei particule ceramice sferice s-a asimilat deplasarea acesteia cu mișcarea plan-paralelă verticală, pe distanța $2r$, a unei sfere rigide

de rază r , conform figurii 6.1.

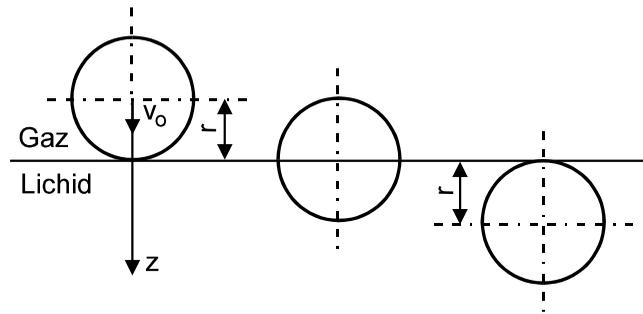


Figura 6.1. Transferul gaz-lichid, pe distanța $2r$, al unei sfere rigide de rază r .

Deoarece distanța parcursă este de ordinul dimensiunii sferei, nu se poate aplica modelul de punct material. Ecuația diferențială a centrului de masă al sferei considerată ca un corp rigid este:

$$m \ddot{\vec{R}} = \vec{F} \quad (6.2)$$

în care m este masa sferei, \vec{R} - vectorul de poziție al centrului de masă, de coordonate $\vec{R} = (x, y, z)$, iar \vec{F} este rezultanta forțelor.

Într-un sistem de coordonate cu axa Oz îndreptată în jos, ca în figura 6.2., asupra sferei scufundate în lichid cu h acționează următoarele forțe:

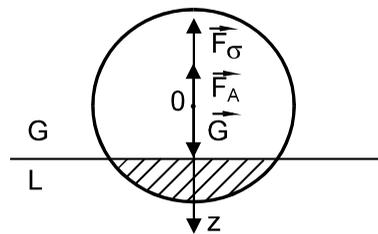


Figura 6.2. Forțele ce acționează asupra particulei imersate.

- forța datorată greutateii proprii \vec{G}

$$G = m g = \frac{4 \pi r^3}{3} \rho_P g \quad (6.3)$$

- forța Arhimedică \vec{F}_A

$$F_A = V' \rho_L g \quad (6.4)$$

- forța datorată tensiunii superficiale \vec{F}_σ

în care m este masa particulei, ρ_P și ρ_L densitatea particulei, respectiv a lichidului, V'

volumul de lichid dislocuit, iar g accelerația gravitațională.

Proiecția pe Oz a acestor forțe dă rezultanta:

$$F = m g - F_A - F_\sigma \quad (6.5)$$

În timpul transferului, când particula este în contact cu cele două fluide, lichid și gaz, sunt îndeplinite condițiile de echilibru Young-Dupré

$$\sigma_{GS} = \sigma_{LS} + \sigma_{LG} \cos\theta$$

Se presupune că interfața gaz-topitură este plană și lipsită de oxizi, se neglijează gradientii termici și de concentrație precum și interacțiunea dintre sferă și fluide.

În aceste condiții simplificatoare se pot calcula forțele F_A și F_σ ca funcție de z pentru o poziție oarecare când centrul de masă al sferei are coordonata z , ceea ce înseamnă că sfera a coborât pe verticală cu distanța z , conform figurii 6.3.

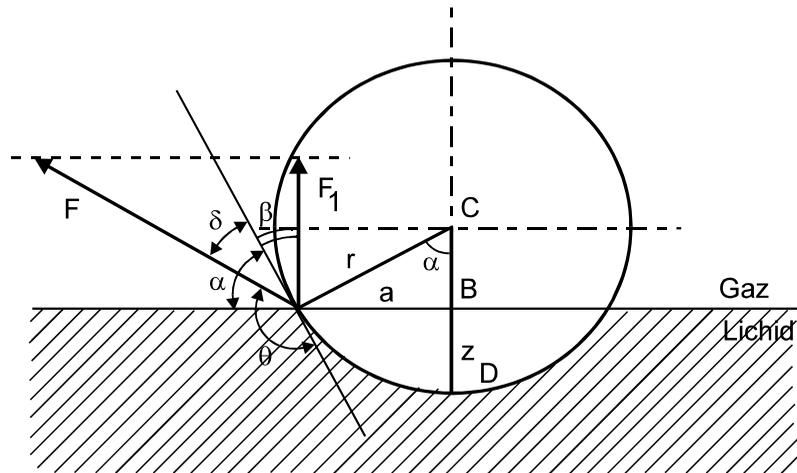


Figura 6.3. Sistemul particulă-gaz-lichid.

Prin definiție F_σ este:

$$F_\sigma = 2 \pi a F_\perp = 2 \pi a F \cos(\beta + \delta) \quad (6.6)$$

F - forța de tensiune superficială pe unitatea de lungime a conturului de contact, este σ_{LG}

$$F_\sigma = 2 \pi a \sigma_{LG} \cos(\beta + \delta) \quad (6.7)$$

Dar:

$$\cos \alpha = \frac{b}{r} = \frac{r - z}{r} \quad (6.8)$$

$$\sin \alpha = \frac{a}{r} = \frac{\sqrt{z(2r - z)}}{r} \quad (6.9)$$

Se obține:

$$F_{\sigma} = 2 \pi \sigma_{LG} r \sin \alpha \cos(\beta + \delta) \quad (6.10)$$

Deoarece $\delta = \pi - \theta$ și $\beta = \pi/2 - \alpha$ rezultă:

$$F_{\sigma} = 2 \pi \sigma_{LG} r \left(-\sin^2 \alpha \cos \theta - \sin \alpha \cos \alpha \sin \theta \right) \quad (6.11)$$

Ținând cont de (6.8) și (6.9), rezultă:

$$F_{\sigma} = \frac{2 \pi \sigma_{LG}}{r} \left[-z(2r - z) \cos \theta - (r - z) \sqrt{z(2r - z)} \sin \theta \right] \quad (6.12)$$

În ecuația (6.12) se observă că în gaz, în poziția inițială, atunci când $z = 0$, $F_{\sigma} = 0$, iar când particula a intrat complet în lichid la $z = 2r$, $F_{\sigma} = 0$. Forța Arhimedică F_A este:

$$F_A = \frac{\pi z}{3} (3a^2 + z^2) \rho_L g = \frac{\pi z^2 \rho_L g}{3} (3r - z) \quad (6.13)$$

Proiectând pe axa Oz ecuația (6.2) găsim

$$m \ddot{z} = F \quad (6.14)$$

Rezultanta forțelor F se poate afla dacă se ține cont de ecuațiile (6.3), (6.12) și (6.13)

$$F = m g - \frac{2 \pi \sigma_{LG}}{r} \left[-z(2r - z) \cos \theta - (r - z) \sqrt{z(2r - z)} \sin \theta \right] - \frac{\pi \rho_L z^2 g}{3} (3r - z) \quad (6.15)$$

Deoarece $\text{rot} \vec{F} = 0$ forța rezultantă este conservativă. Definim energia potențială U prin:

$$dU = -dA \quad (6.16)$$

în care dA este lucrul mecanic infinitesimal:

$$dA = \vec{F} \cdot d\vec{R} = F dz \quad (6.17)$$

astfel că:

$$U - U_0 = - \int_0^z F dz \quad (6.18)$$

Are loc legea conservării energiei

$$\frac{m v_0^2}{2} + U_0 = \frac{m v^2}{2} + U \quad (6.19)$$

Alegem suprafața $z = 0$, suprafața de nivel zero pentru energia potențială $U_0 = 0$ și:

$$U = - \int_0^z F dz \quad (6.20)$$

și legea conservării energiei se scrie

$$\frac{m v_0^2}{2} = U + \frac{m v^2}{2} \quad (6.21)$$

Particula este înglobată în topitură dacă pentru $z = 2r$, $v = 0$. Deci condiția înglobării este:

$$\frac{m v_0^2}{2} \geq U(2r) \quad (6.22)$$

Viteza critică pe care trebuie să o aibă particula pentru a fi înglobată este:

$$\frac{m v_{cr}^2}{2} = U(2r) \quad (6.23)$$

Dacă se ține cont de expresia lui F dată de ecuația (6.15) și integrăm (6.20), rezultă:

$$U = -m g z - \frac{2 \pi \sigma_{LG} z^2 \cos \theta}{3 r} (3r - z) - \frac{2 \pi \sigma_{LG} \sin \theta}{3 r} \sqrt{[r^2 - (r - z)^2]^3} + \frac{\pi z^3 \rho_L g}{12} (4r - z) \quad (6.24)$$

Din relațiile (6.23) și (6.24) se obține viteza critică a particulei la transferul gaz-lichid

$$v_{cr} = \left[-\frac{4 \sigma_{LG}}{r \rho_P} \cos \theta - 2 g r \left(2 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) \right]^{1/2} \quad (6.25)$$

6.2. Contribuții la modelarea transferului de la lichid la solid al particulelor ceramice

Analiza modelelor prezentate la punctul 4.4. arată că, deși se pleacă de la condiții estimative asemănătoare, rezultatele diferă uneori foarte mult. Semnificativ modelele se deosebesc prin considerarea forței de respingere de la interfață de natură superficială sau de natură chimică. Modelul U.C.J. stipulează că respingerea particulelor de către frontul de solidificare se datorează variației energiilor interfaciale, iar modelul C.T.M. presupune că forța de respingere este de tip Van der Waals. Alte deosebiri sunt legate de neglijarea sau nu a gradientului termic și de concentrație, și a modului cum se face transportul de masă.

Pe baza acestor analize, a efectuării cu exactitate a calculelor matematice și a rezultatelor experimentale obținute, s-a conceput un model nou, care să ia în considerare și comportamentul particulei mai departe de interfață.

Pentru modelarea matematică a mișcării relative a particulei solide față de un front plan de solidificare, precum și a procesului de tranziție expulzat/încorporat, se stipulează:

- particula solidă este de forma sferică;
- forța de respingere este dată de variația energiei interfaciale cu distanța dintre frontul de solidificare și particulă,

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_0 \left(\frac{d_0}{z} \right)^n \quad n=2,3 \dots 7 \quad (6.26)$$

unde:

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{PS} - \sigma_{PL} \quad (6.27)$$

care este în concordanță cu (4.64),

iar: z - este distanța dintre frontul de solidificare și particulă;

d_0 - distanța minimă front-particulă corespunzătoare echilibrului.

c) starea de echilibru corespunde unui interval front-particulă de două diametre atomice;

d) transferul de masă se face prin convecție;

e) conductivitatea termică a particulei diferă de a metalului și determină curbarea interfeței;

f) gradientul de concentrație se neglijează.

Modelul tratează procesele de tranziție și echilibru în sistemul metal-particulă ceramică, o importanță deosebită acordându-se:

- mișcării particulei împinsă de frontul de solidificare;
- echilibrului la interfață;
- mișcării particulei departe de interfață.

6.2.1. Procese tranzitorii la interfață

Forțele exercitate asupra unei particule sferice de rază r , densitate ρ_P și viteză de deplasare v , ce este împinsă de frontul de solidificare [19], conform figurii 6.4., sunt:

- forța gravitațională

$$F_G = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_P g \quad (6.28)$$

- forța Arhimedică

$$F_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_L g \quad (6.29)$$

- forța Stokes

$$F_S = 6 \pi \eta r v \quad (6.30)$$

- forța datorată tensiunilor interfaciale

$$F_\sigma = 2 \pi r \Delta\sigma \quad (6.31)$$

care conform specificației de la punctul b) al prezumțiilor de modelare făcute, devine:

$$F_{\sigma} = 2 \pi r \Delta\sigma_0 \left(\frac{d_0}{z}\right)^n \quad (6.32)$$

Din rezultanta forțelor

$$m a = (F_G - F_A) - (F_{\sigma} - F_s) \quad (6.33)$$

se obține ecuația de mișcare a particulelor împinse de frontul de solidificare [20]:

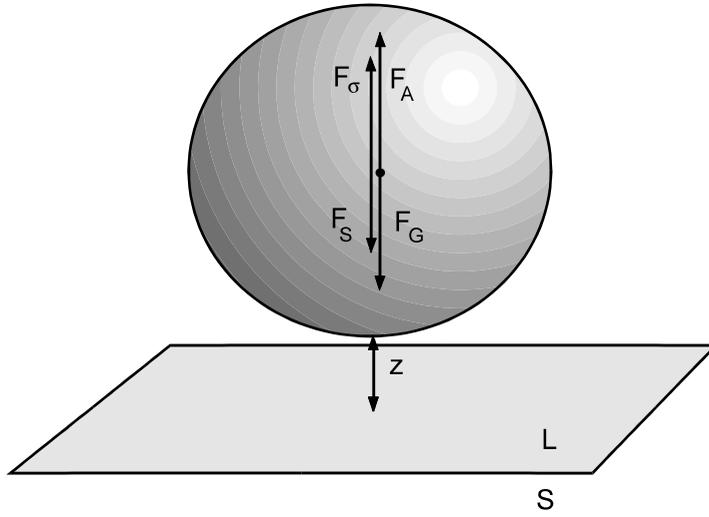


Figura 6.4. Diagrama forțelor ce acționează asupra unei particule împinse de frontul de solidificare

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \left[-\frac{9}{2} \frac{\eta}{r^2 \rho_P} \frac{dz}{dt} + \frac{3}{2} \frac{\Delta\sigma_0}{r^2 \rho_P} \left(\frac{d_0}{z}\right)^n \right] = g \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) \quad (6.34)$$

Ecuația este neliniară și poate fi integrată prin metode numerice, așa încât în cele ce urmează ne vom restrânge doar la anumite cazuri speciale care admit integrarea analitică.

6.2.2. Procese de echilibru la interfață

La echilibru, în ecuația (6.33), $a = 0$, astfel că lucrul mecanic elementar al rezultantei forțelor se anulează [19] și

$$(F_A - F_G) dz = (F_{\sigma} - F_s) dz \quad (6.35)$$

În urma integrării ecuației (5.35) în limitele $z_1 = 2d_0$ și $z_2 = 2(d_0 + r)$, care corespund cazului când încorporarea a avut loc, adică particula a fost cuprinsă complet în solid, se obține viteza particulei corespunzătoare echilibrului. Aceasta este asimilată ca o viteză critică a frontului de solidificare. Dacă aproximăm $d/r \ll 1$, se obține [21]:

$$v_{cr} = \frac{1}{6 \eta r} \left[\frac{\Delta \sigma_0 d_0}{(n-1) 2^{n-1}} - \frac{4}{3} r^3 g (\rho_P - \rho_L) \right] \quad (6.36)$$

Aceasta este expresia generală a ecuației vitezei critice și numai în cazuri particulare, când lui n ia diferite valori, coincide cu ecuațiile ce se regăsesc la modelele analizate.

Prin luarea în considerare a conductivității termice a particulei K_P și a lichidului K_L , sunt necesare corecții asupra configurației interfeței, conform figurii 6.5.

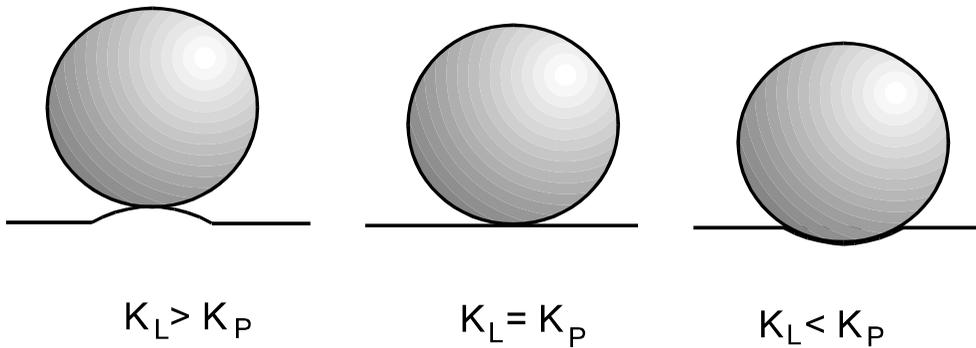


Figura 6.5. Influența conductivității termice a lichidului și particulei asupra formei interfeței

Astfel:

- dacă $K_L > K_P$ în fața particulei se formează o proeminență așa încât particula se deplasează în altă poziție. Proeminența formată se poate retopi, dar o altă proeminență se va forma adiacent noii poziții, de aceea interfața nu va mai fi plată, iar particula va fi continuu împinsă de frontul de solidificare. În această situație încorporarea nu este posibilă. Uneori destabilizarea interfeței este atât de extinsă încât va apare solidificarea celulară sau dendritică;
- dacă $K_L = K_P$ interfața este plană;
- dacă $K_L < K_P$ interfața formează concavitate în fața particulei ceea ce favorizează încorporarea.

Introducerea corecțiilor datorate proprietăților termice ale lichidului și particulei se poate face pe baza ecuației de bilanț termic particularizat pentru sistemul lichid-particulă și care la echilibru devine:

$$K_L \nabla T_L - K_P \nabla T_P = 0 \quad (6.37)$$

Ținând seama de efectul de “bombare” a interfeței, reprezentat în figura 6.6., din diagrama

temperaturilor, figura 6.7., rezultă [124]:

$$\Delta T_L = \operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{T' - T''}{d_0} = G \frac{d_0 - d}{d_0} = G \left(1 - \frac{d}{d_0} \right) \quad (6.38)$$

$$\Delta T_P = \operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{T_1 - T_2}{2r} = G \frac{(d_0 + 2r) - d_0}{2r} = G \quad (6.39)$$

în care G este gradientul de temperatură.

Substituind (6.38) și (6.39) în (6.37) se obține:

$$d = d_0 \left(1 - \frac{K_P}{K_L} \right) \quad (6.40)$$

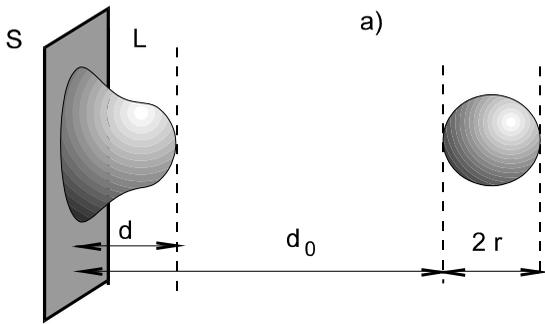


Figura 6.6. Bombardarea interfeței solid-lichid din fața particulei ca urmare a diferenței de conductivitate termică

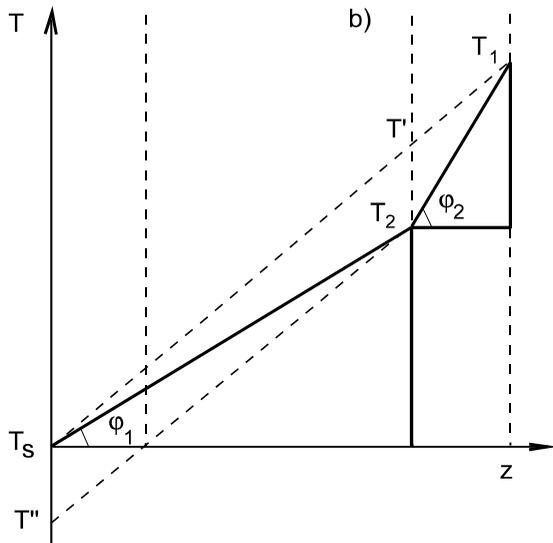


Figura 6.7. Diagrama temperaturilor în metal și particulă

Dacă se ține cont de modificările formei interfeței, atunci distanța d_0 devine $d_0' = d_0 + d$, unde d este o măsură a abaterii de la planeitatea interfeței. Forța corespunzătoare tensiunii superficiale, devine:

$$F_{\sigma} = 2 \pi r \Delta\sigma_0 \left(\frac{d'_0}{z'} \right)^n \quad (6.41)$$

Urmând metoda din [20] și integrând (6.35) cu (6.41) în limitele

$$z_1' = 2d' \quad \text{și} \quad z_2' = 2(d' + r)$$

se obține:

$$v_{cr} = \frac{1}{6 \eta r} \left[\frac{\Delta\sigma_0 d_0}{(n-1) 2^{n-1}} \left(2 - \frac{K_P}{K_L} \right) - \frac{4}{3} r^3 g (\rho_P - \rho_L) \right] \quad (6.42)$$

În (6.42) se disting situațiile [19]:

$$\Delta\sigma_0 < 0, \quad \Delta\sigma_0 > 0$$

$$\frac{K_L}{K_P} < 1; \quad \frac{K_L}{K_P} = 1; \quad \frac{K_L}{K_P} > 1$$

$$n = 2, 3 \dots 7$$

Astfel, viteza interfacială critică este dată de diferența a doi termeni:

- primul depinde de diferența dintre tensiunile superficiale, de raportul conductivităților termice, de inversul razei particulei și de inversul viscozității dinamice a lichidului;
- cel de-al doilea depinde de diferența dintre densități, de pătratul razei particulei, de inversul viscozității dinamice a lichidului.

6.2.3. Procese tranzitorii departe de interfață

Diagrama forțelor ce se exercită asupra unei particule sferice departe de interfață, deci când $\Delta\sigma_0 \rightarrow 0$ este prezentată în figura 6.8.

Din rezultanta forțelor

$$m a = F_G - F_A - F_s \quad (6.43)$$

obținem ecuația diferențială [21]:

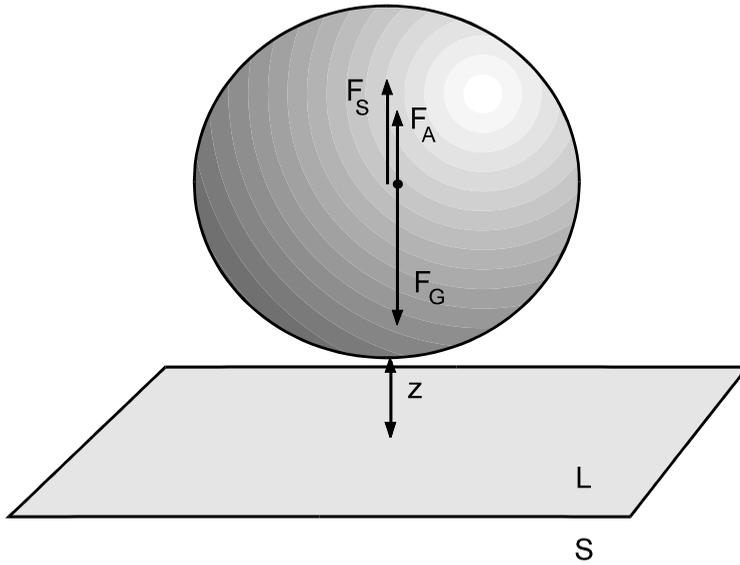


Figura 6.8. Diagrama forțelor ce se exercită asupra particulelor sferice departe de frontul de solidificare

$$\frac{d v}{d t} + \frac{9}{2} \frac{\eta}{r^2 \rho_P} v = g \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) \quad (6.44)$$

care admite soluția:

$$v = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} \frac{g \Delta \rho}{\rho_P} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (6.45)$$

Pentru condițiile inițiale

$$t \rightarrow 0, v \rightarrow 0$$

constanta de timp τ este:

$$\tau = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} \frac{\rho_P}{\rho_P} \quad (6.46)$$

și reprezintă intervalul de timp după care viteza devine:

$$v = \left(1 - \frac{1}{e} \right) v_m \quad (6.47)$$

unde

$$v_m = \frac{2}{9} \frac{g}{\eta} \frac{r^2}{\rho_P} \Delta \rho \quad (6.48)$$

Dependența lui v de τ este prezentată în figura 6.9. Pentru valori mici ale constantei de timp τ , viteza crește rapid în timp. Cu cât este mai mic τ , adică cu cât este mai mică raza și densitatea particulei și cu cât este mai mare vâscozitatea dinamică a fluidului cu atât tranziția este mai rapidă.

Variația accelerației cu timpul și cu τ este prezentată în figura 6.10.

$$a = \frac{dv}{dt} = g \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) e^{-\frac{t}{\tau}} \tag{6.49}$$

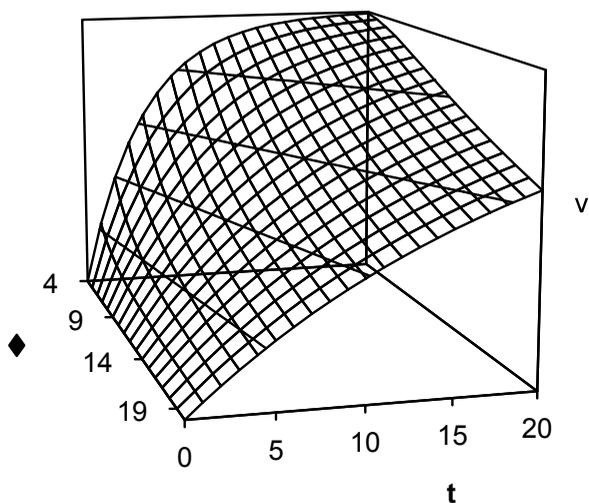


Figura 6.9. Dependența vitezei de τ și timp.

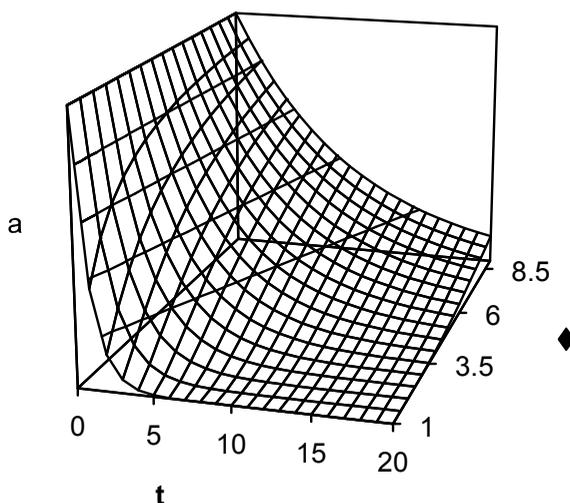


Figura 6.10. Dependența accelerației de timp și τ .

Cu cât τ este mai mic cu atât mai repede accelerația va scăde asimptotic la limita orizontală $a = 0$.

Variația spațiului z cu timpul și τ este:

$$z = v_m t + v_m \tau e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (6.50)$$

fiind reprezentată în Figura 6.11.

Cu cât τ este mai mic cu atât z este mai mic și va crește mai repede cu timpul. Aceste rezultate duc la ideea că τ este un indicator al gradului de uniformitate a mișcării particulei, în sensul că cu cât este mai mic τ , cu atât mai repede mișcarea particulei va deveni uniformă.

Rezultatele experimentale arată că pentru sistemele cercetate constantele de timp sunt mici și deci se pot neglija efectele termice în regim tranzitoriu. Se poate totuși găsi o dependență

$$\tau^* = \tau \cdot \left(\frac{K_P}{K_L} \right) \quad (6.51)$$

în mod indirect prin intermediul vitezei limită

$$v_m = \frac{2 g r^2 \Delta \rho}{9 \eta}$$

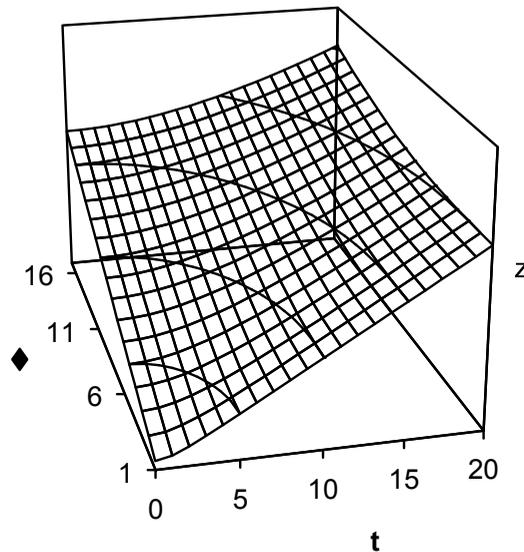


Figura 6.11. Dependența spațiului de timp și τ .

În acest scop (6.42) cu (6.48) devine:

$$\tau^* = \frac{v_{cr}}{\left| -g \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) + \frac{3}{4} \frac{\Delta\sigma_0 d_0}{r^3 \rho_P (n-1) 2^{n-1}} \left(2 - \frac{K_P}{K_L} \right) \right|} \quad (6.52)$$

Luarea în considerare a efectelor termice implică o creștere a valorii constantei de timp. Faptul că valoarea constantei de timp crește prin luarea în considerare a efectelor termice după o lege similară cu cea a vitezei critice, dată în [22], este un argument în plus în favoarea acestui criteriu.

În concluzie modelul analitic propus aduce următoarele noutăți:

- ecuația mișcării neliniare a unei particule sferice împinsă de frontul de solidificare;
- ecuația generală a vitezei critice a frontului de solidificare corespunzătoare echilibrului;
- stabilirea prin calcul matematic a influenței raportului conductivităților termice asupra vitezei critice a frontului de solidificare;
- introducerea unei constante de timp τ ca indicator al gradului de uniformitate a mișcării unei particule sferice departe de interfața lichid-solid.

6.3. Rolul proprietăților intrinseci la determinarea sensului transferului

La transferarea particulelor dintr-o fază mai puțin densă, în alta mai densă un rol important îl are densitatea particulelor și a topiturii metalice, granulația particulelor, viscozitatea fluidelor și conductivitatea termică a fazelor.

6.3.1. Influența densității

La transferarea particulelor din atmosferă în topitura metalică, una din componentele forței de încorporare este cea datorată diferenței dintre densități

Dacă

$$F_p = m a \left(1 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) > 0 \quad (6.53)$$

această componentă are sensul transferului de la atmosferă în topitură. În cazul injectării

particulelor în topitură, viteza critică de injectare variază invers proporțional cu densitatea particulelor (6.25). Accelerația critică a mișcării particulelor (4.53) este cu atât mai mare cu cât densitatea particulelor este mai apropiată de densitatea lichidului. După străpungerea stratului superficial și pătrunderea particulei în topitură pe o adâncime de cel puțin $2r$, rolul forțelor date de energia superficială se anulează și deci componenta F_p va decide sensul de deplasare al particulei. Dacă $\rho_L/\rho_P < 1$, particula este atrasă gravitațional la baza topiturii, dacă $\rho_L/\rho_P = 1$ particula rămâne la același nivel, iar dacă $\rho_L/\rho_P > 1$ particula decantează la suprafața topiturii.

Dacă topitura este barbotată de bule de gaz sau de vapori, particulele vor fi flotante la suprafață, iar atunci când nu sunt umectate vor aglomera. Aglomerarea particulelor duce la creșterea vitezei de decantare, deci la îndepărtarea particulelor din topitură, iar aglomerările înglobate în solid înrăutățesc proprietățile compozitului. În cazul sistemelor neumectabile între particule se formează o pană de gaz sau de vapori [166], ceea ce va împiedica pătrunderea lichidului între particule. Conglomeratul format din particule ceramice solide și pelicule gazoase este greu de distrus și flotează ușor la suprafață, iar dacă rămâne în lichid și este înglobat în solid apar defecte mari în structura compozitului.

La transferul lichid/solid al particulelor ceramice, densitățile fazelor joacă un rol deosebit de important. Astfel, influența densităților este cuantificată atât în ecuația neliniară a mișcării particulelor (6.34) cât și în expresia vitezei critice (6.36) sau (6.42) cât și în toate expresiile legate de constanta de timp τ (6.46), (6.47), (6.49), (6.50), (6.52).

Semnul celui de-al doilea termen din paranteza ecuațiilor (6.36) și (6.42) este dat de diferența dintre densitatea particulei și cea a lichidului. Dacă $\rho_P > \rho_L$ viteza critică de deplasare a frontului de solidificare este mai mică, deoarece termenul care corespunde densității se scade, iar dacă $\rho_P < \rho_L$, v_{cr} se mărește prin adăosul aceluiași termen. În cazul $\rho_P = \rho_L$ densitatea nu influențează viteza critică a frontului de solidificare. Referitor la constanta de timp τ , aceasta crește direct proporțional cu densitatea particulei, conform relației (6.46). Deci cu cât particulele au o densitate mai mare cu atât mai greu vor atinge un regim de mișcare uniformă.

6.3.2. Influența granulației particulelor

La transferul gaz-lichid accelerația critică necesară a particulelor ceramice va fi cu atât mai mare cu cât raza acestora este mai mică (4.53). De asemenea, viteza critică de injectare a particulelor variază invers proporțional cu raza acestora (6.25). Aceasta înseamnă că trecerea particulelor din atmosferă în topitura metalică se realizează cu atât mai greu cu cât particulele au dimensiuni mai mici.

La încorporarea particulelor de către frontul de solidificare viteza critică a acestuia, conform (6.36) și (6.42), va fi cu atât mai mare cu cât raza particulelor este mai mică. Deci particulele mici sunt mai ușor expulzate de către frontul plan de solidificare.

La solidificarea dendritică sau echiaxială înglobarea particulelor între ramurile dendritelor (figura 4.14.,c) sau între grăunți (figura 4.14, b) este cu atât mai ușoară cu cât diametrul lor este mai mic.

Constanta de timp τ , a uniformizării mișcării particulei (6.46) variază direct proporțional cu pătratul razei. Deci, la particulele mari atingerea regimului de mișcare uniformă se realizează cu mult mai greu decât la particulele mici.

6.3.3. Influența viscozității lichidului

Viscozitatea influențează comportamentul particulei atât în apropierea frontului de solidificare cât și mai departe de acesta. Conform ecuațiilor (6.36) și (6.42) viteza critică de deplasare a frontului de solidificare este cu atât mai mică cu cât viscozitatea este mai mare. Când la interfață se găsesc mai multe particule, se ia în calcul viscozitatea relativă care se determină cu ecuația lui Einstein, în funcție de fracția volumică a particulelor ϕ ,

$$\eta_r = \eta (1 + 2,5 \phi) \quad (6.54)$$

sau un caz mai complex

$$\eta_r = \eta (1 + 2,5 \phi + 10,05 \phi^2) \quad (6.55)$$

Conform ecuației (6.46) cu cât viscozitatea este mai mare cu atât mai repede se atinge regimul de mișcare uniformă a particulei în topitură, mai departe de frontul de solidificare. Viscozitatea este factorul care favorizează procesul de încorporare a particulelor ceramice.

6.3.4. Influența conductivității termice

Conductivitatea termică a celor două faze influențează configurația interfeței și întregul proces al încorporării. Dacă conductivitatea termică a particulei este mai mare decât cea a topiturii $K_P > K_L$, atunci interfața lichid-solid prezintă o concavitate (figura 6.5,c), iar viteza critică a frontului de solidificare (6.42) este cu atât mai mică cu cât raportul K_P/K_L este mai mare. În sistemele compozite în care particulele au conductivitatea termică mai mică decât cea a topiturii, $K_P < K_L$, interfața lichid-solid prezintă o proeminență (convexitate) (figura 6.5,a), iar viteza critică a frontului de solidificare (6.42) este cu atât mai mare cu cât K_P/K_L este mai mic. În cazul în care $K_P = K_L$, conductivitatea termică nu influențează nici configurația interfeței și nici viteza critică de deplasare a frontului de solidificare.

Folosind mărimi determinate experimental s-a constatat că valoarea constantei de timp τ , conform ecuației (6.52), crește prin luarea în considerare a conductivităților termice după o lege similară cu cea corespunzătoare vitezei critice.

6.4. Rolul forțelor date de energiile de suprafață

Forțele date de energiile de suprafață sunt dominante la transferul dintr-o fază în alta a particulelor ceramice. Așa cum se constată și în 4.3.1.1., trecerea spontană a particulelor din atmosferă în topitura metalică se realizează numai dacă forța dată de energiile superficiale $F_\sigma > 0$, sau cel mult dacă în cazul când $F_\sigma < 0$ există inegalitatea $F_p > |F_\sigma|$. Din (4.53) și (4.60) reiese că accelerația critică, respectiv viteza critică de injectare a particulelor variază direct proporțional cu tensiunea superficială. Transferul particulelor din atmosferă în topitura metalică este cu atât mai greu de realizat cu cât tensiunea superficială și unghiul de contact sunt mai mari. Din cercetările efectuate a reieșit că presiunea de infiltrare a unei preforme de fibre sau particule este cu atât mai mare cu cât tensiunea superficială și unghiul de contact sunt mai mari. Aceasta înseamnă că eventualele concavități de la suprafața particulelor sau fibrelor, precum și spațiile din zona de contact ale acestora sunt cu atât mai greu de completat cu metal cu cât tensiunea superficială a topiturii este mai mare și unghiul de contact mai ridicat.

Fenomenele de suprafață determină comportamentul particulelor una față de alta în lichid, respectiv aglomerarea sau nu a acestora. În sistemele în care tensiunea superficială

a lichidului este mare și unghiul de contact pe care îl formează cu particula este de peste $\pi/2$ se produce aglomerarea prin intermediul unei pelicule de gaz. Așa cum arată von den Brincken, pana de gaz formată între particule, conform figurii 6.12., ține particulele împreună și împiedică pătrunderea lichidului între ele.

Calculul volumului de gaz sau de vapori se face conform principiului energiei libere minime:

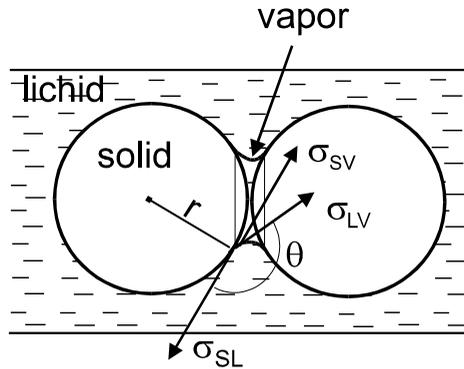


Figura 6.12. Aglomerarea a două particule datorită prezenței penei de gaz și tensiunile interfazice ce acționează în punctele de contact.

$$V_{\text{pana}} = \frac{(\sigma_{\text{SL}} - \sigma_{\text{SG}}) \Delta A_{\text{SL}} - \sigma_{\text{LG}} A_{\text{LG}}}{P_{\text{met.stat.}} + P_{\text{atm}} - \sum P_i - P_{\text{curb.}}} \quad (6.56)$$

- în care:
- ΔA_{SL} - este descreșterea interfeței solid-lichid datorită formării penei de gaz;
 - A_{LG} - aria interfeței lichid-vapori;
 - $P_{\text{met.stat}}$ - presiunea metalostatică;
 - $\sum P_i$ - suma presiunii fazelor;
 - $P_{\text{curb.}}$ - presiunea datorată curbării interfețelor.

Asupra transferului din lichid în solid al particulelor ceramice, energiile superficiale se manifestă prin:

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{\text{PS}} - \sigma_{\text{PL}}$$

Conform ecuațiilor (6.36) și (6.42) viteza critică trebuie să fie cu atât mai mare cu cât $\Delta\sigma_0$ este mai mare. Deci, cu cât este mai mare tensiunea interfacială particulă-metal solid față de cea particulă-topitură metalică, cu atât mai mare trebuie să fie viteza de deplasare a frontului de solidificare pentru ca particulele să poată fi încorporate în solid.

6.5. Rolul vitezelor critice în procesul de transfer

Vitezele critice sunt vitezele limită pentru care procesele de transfer au loc.

Astfel, dacă viteza particulelor proiectate asupra suprafeței topiturii este mai mare decât cea corespunzătoare ecuației (6.25), atunci transferul în topitură este asigurat.

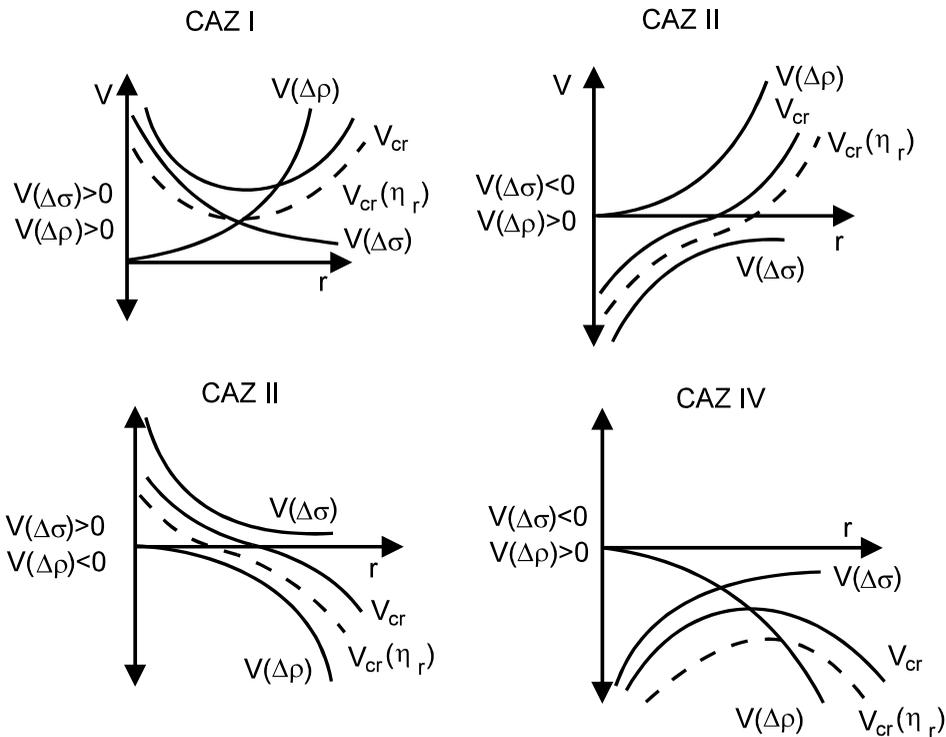


Figura 6.13. Prezentarea schematică a rolului mărimii particulei, a energiei interfeței și a densității în tranziția expulzat/încorporat. v_{cr} - viteza critică, $v_{cr}(\eta_r)$ - viteza critică pentru un sistem în care topitura metalică are viscozitatea relativă η_r , $v(\Delta\sigma)$ - componentă a vitezei dominată de tensiunile interfaciale, $v(\Delta\rho)$ - componenta vitezei dominată de diferența de densitate.

Pentru transferul particulelor, printr-un front de solidificare plan, din topitura metalică în matricea metalică solidă, este necesar să se realizeze o viteză de solidificare atât de mare, încât viteza de deplasare a frontului de solidificare să depășească valoarea obținută cu ecuația (6.36) sau mai exact cu (6.42). Ecuația (6.36) arată că viteza critică interfacială este dată de combinarea a doi termeni. Primul, $v(\Delta\sigma_0)$, este dominat de diferența dintre tensiunile superficiale și este o funcție a inversului razei particulei. Al doilea termen, $v(\Delta\rho)$, este dominat de diferența densităților și este o funcție de r^2 . Semnul celui de-al doilea termen depinde de direcția relativă a vectorilor viteză și accelerație gravitațională.

Analiza ecuației (6.36) permite prevederea structurii finale a compozitelor solidificate unidirecțional pe baza a patru combinații diferite de variabile de material și de proces, așa cum se indică în figura 6.13. Se observă că pentru cazurile I, II, III, tranziția expulzat/încorporat este posibilă în funcție de viteza de solidificare și raza particulei [17].

Pentru cazul I sunt necesare viteze foarte mari de răcire. Optimul încorporării se obține pentru particulele ce au raza egală cu cea corespunzătoare intersecției curbelor $v(\Delta\sigma)$ și $v(\Delta\rho)$. În cazul II când $v(\Delta\sigma) < 0$ și $v(\Delta\rho) > 0$, cu cât raza particulelor este mai mică, cu atât viteza de înaintare a frontului de solidificare va fi mai scăzută. Cazul III corespunzător pentru $v(\Delta\sigma) > 0$ și $v(\Delta\rho) < 0$ se caracterizează prin reducerea vitezei critice necesare încorporării odată cu creșterea razei particulei. Pentru cazul IV, în care v_{cr} este negativă indiferent de raza particulei, pentru orice granulație are loc numai încorporarea.

6.6. Stabilirea vitezelor critice la sistemele cercetate

Transferul particulelor ceramice de la o fază la alta necesită luarea unor măsuri pentru modificarea parametrilor de proces, astfel încât încorporarea să poată avea loc. Astfel transferul de la gaz la lichid se poate realiza dacă viteza cu care particulele sunt proiectate asupra suprafeței topiturii este mai mare decât cea critică. Transferul particulelor de la faza metalică lichidă la cea solidă este posibil, în condițiile solidificării unidirecționale cu interfețe planare, dacă viteza de deplasare a frontului de solidificare este mai mare decât viteza critică, corespunzătoare la echilibru.

Stabilirea mărimilor critice pentru tranziția expulzat/încorporat necesită cunoașterea unor caracteristici ale particulelor și ale aliajelor de matrice. În tabelul 6.1. și în tabelul 6.2. sunt prezentate valorile acelor caracteristici ale particulelor, respectiv ale aliajelor de matrice, ce sunt utilizate la calculul parametrilor de transfer.

Tabel 6.1. Caracteristicile particulelor încorporate

Nr. Crt.	Natura materialului	Simbol	Diametru $m \cdot 10^{-6}$	Aria $m^2 \cdot 10^{-10}$	Volumul $m^3 \cdot 10^{-15}$	Densitatea Kg/m^3
1	Grafit	Gr.	70	153,86	179,5	2000
2	Carbură de siliciu	SiC-M40	40	50,24	33,5	3200
3	Carbură de siliciu	SiC-12	120	452,16	904,3	3200

Tabel 6.2. Caracteristici ale aliajelor de matrice

Nr. crt.	Marca Aliajului	Densitatea Kg/m ³	Tensiunea Superficială N/m 10 ³	Unghiul de contact °	
				pe grafit	pe SiC
1	AlCuMg	2417	675	129,5	122
2	AlMgCu	2303	561	124	119
3	Al2024	2456	690	135	125
4	D ₁	2477	708	137	127
5	AlMgSi0,5	2382	732	139	128

Valorile din tabelul 6.1. provin de la producătorul pulberii de grafit, ELECTROCARBON S.A. Slatina și respectiv de carbură de siliciu, CASIROM S.A. Turda.

Densitatea aliajelor de matrice, a căror compoziție chimică este dată în tabelul 5.3. a fost calculată pentru temperatura de solidificare conform regulii aditivității [124]:

$$\frac{1}{\rho} = \sum_{i=1}^n \frac{g_i}{\rho_i} \frac{1}{100} \quad (6.57)$$

în care: g_i - este conținutul procentual gravimetric al componentilor;
 ρ_i - densitatea componentului i.

Tensiunea superficială a aliajelor de matrice determinată experimental prin metoda picăturii imobile, așa cum s-a prezentat în Cap. V, are valorile preluate din tabelul 5.5.

Valorile unghiului de contact pe care aliajele de matrice îl formează cu particulele s-au determinat experimental în Cap. V și au fost preluate din tabelul 5.7.

6.6.1. Viteza critică la transferul gaz-lichid al particulelor ceramice

Conform celor prezentate la punctul 6.1. asupra unei particule aduse la suprafața lichidului acționează forța greutatei proprii, iar în sens contrar forța Arhimedică și forța dată de tensiunea superficială. Deoarece în cazul sistemelor metal lichid-ceramică solidă rezultanta forțelor are sensul expulzării, este necesar ca particula să fie proiectată asupra topiturii cu o viteză inițială care să-i asigure energia necesară străpungerii interfeței. Această viteză trebuie să fie mai mare ca cea calculată cu ecuația (5.60), care ține cont de

influența tensiunii superficiale, sau cu ecuația (6.25), care introduce și influența diferenței dintre densități. Valorile vitezei critice calculate cu ecuația (6.25) sunt redată în tabelul 6.3.

$$v_{cr} = \left[-\frac{4 \sigma_{LG} \cos \theta}{r \rho_P} - 2 g r \left(2 - \frac{\rho_L}{\rho_P} \right) \right]^{1/2}$$

Se observă că pentru străpungerea interfeței gaz-lichid particulele de carbură de siliciu au nevoie de o viteză inițială mai mică decât cea necesară pentru particulele de grafit. Aceasta se datorează faptului că la carbura de siliciu densitatea este mai mare, iar unghiul de contact mai mic. Se observă de asemenea că pe măsura creșterii razei, viteza critică se reduce.

Tabel 6.3. Viteza critică de proiectare a particulelor la interfața gaz-metal lichid

Nr. crt.	Particule			Aliaj		Unghi Contact °	Viteza critică m/s	
	Tip	Rază m·10 ⁻⁶	Densitate Kg/m ³	Marca	Densitate Kg/m ³			Tensiune superficial N/m·10 ³
1	Gr.	35	2000	AlCuMg	2417	675	129,5	4,953
2	SiC _{M40}	20	3200	AlCuMg	2417	675	122	4,728
3	SiC ₁₂	60	3200	AlCuMg	2417	675	122	2,729
4	Gr.	35	2000	AlMgCu	2303	561	124	4,234
5	SiC _{M40}	20	3200	AlMgCu	2303	561	119	4,123
6	SiC ₁₂	60	3200	AlMgCu	2303	561	119	2,380
7	Gr.	35	2000	Al2024	2456	690	135	5,280
8	SiC _{M40}	20	3200	Al2024	2456	690	125	4,973
9	SiC ₁₂	60	3200	Al2024	2456	690	125	2,871
10	Gr.	35	2000	D ₁	2477	708	137	5,439
11	SiC _{M40}	20	3200	D ₁	2477	708	127	5,160
12	SiC ₁₂	60	3200	D ₁	2477	708	127	2,979
13	Gr.	35	2000	AlMgSi _{0,5}	2382	732	139	5,618
14	SiC _{M40}	20	3200	AlMgSi _{0,5}	2382	732	128	5,307
15	SiC ₁₂	60	3200	AlMgSi _{0,5}	2382	732	128	3,064

La aliajele testate viteza critică devine zero dacă raza particulelor are valoarea critică prezentată în tabelul 6.4.

Tabel 6.4. Raza critică a particulelor

Nr. Crt.	Aliaj	Raza critică, $r_c, m \cdot 10^{-3}$	
		Grafit	Carbură de siliciu
1	AlCuMg	7,436	4,278
2	AlMgCu	6,139	3,678
3	Al2024	8,026	4,523
4	D ₁	8,325	4,705
5	AlMgSi _{0,5}	8,343	4,782

Valorile razei critice a particulelor de grafit sunt aproape duble față de cele de SiC. O justificare termodinamică se obține dacă se compară lucrul mecanic de adeziune la suprafața celor două tipuri de particule, calculat cu ecuația (5.30)

$$W_a = \sigma_{LG} (1 + \cos\theta)$$

și prezentat în tabelul 6.5.

Tabel 6.5. Lucrul mecanic de adeziune

Nr. crt.	Aliaj	Lucrul mecanic de adeziune, W_a, J	
		Grafit	Carbură de siliciu
1	AlCuMg	0,245	0,317
2	AlMgCu	0,247	0,289
3	Al2024	0,202	0,294
4	D ₁	0,190	0,282
5	AlMgSi _{0,5}	0,179	0,281

6.6.2. Viteza critică a frontului de solidificare la transferul lichid-solid al particulelor ceramice

Pentru ca o particulă să poată fi încorporată de către frontul de solidificare este necesar ca acesta să se deplaseze spre ea cu o viteză mai mare decât cea critică.

Viteza critică se determină cu ecuația (6.36) în care, pentru sistemele cercetate $n = 2$ și

$$v_{cr} = \frac{1}{6 \eta r} \left[\frac{\Delta\sigma_0 d_0}{2} - \frac{4}{3} r^3 g (\rho_P - \rho_L) \right] \quad (6.58)$$

sau cu ecuația (6.42), care pentru $n = 2$ devine

$$v_{cr} = \frac{1}{6 \eta r} \left[\frac{\Delta\sigma_0 d_0}{2} \left(2 - \frac{K_P}{K_L} \right) - \frac{4}{3} r^3 g (\rho_P - \rho_L) \right] \quad (6.59)$$

Determinarea vitezei critice presupune calcularea prealabilă a lui $\Delta\sigma_0$. Conform celor prezentate în paragraful 6.2. acest calcul se face cu ecuația (6.27):

$$\Delta\sigma_0 = \sigma_{PS} - \sigma_{PL}$$

Calculul tensiunii interfazice σ_{PL} se face cu ecuația (5.66)

$$\sigma_{PL} = \sigma_{PV} - \sigma_{LV} \cos\theta$$

Tensiunea interfazică particulă-vapori este:

$$\sigma_{PV} = 1,022\text{N/m} \quad \text{pentru grafit [165]}$$

$$\sigma_{PV} = 1,844\text{N/m} \quad \text{pentru SiC [165]}$$

Valorile lui σ_{LV} pentru aliajele cercetate determinate experimental sunt prezentate în tabelul 6.2. Valorile calculate cu ecuația (5.66) ale tensiunii interfazice σ_{PL} sunt redată în tabelul 6.6. Calculul tensiunii interfazice particulă-solid se face cu ecuația (5.70)

$$\sigma_{PS} = \frac{(\sigma_{PV}^{1/2} - \sigma_{LV}^{1/2})^2}{1 - K(\sigma_{PV}\sigma_{LV})^{1/2}}$$

în care, conform datelor din literatura de specialitate [110], se fac următoarele înlocuiri:

$$\sigma_{SV} = 0,98 \text{ N/m} \quad \text{pentru Al la punctul de topire}$$

$$K = 1,006 \quad \text{pentru grafit}$$

$$K = 0,731 \quad \text{pentru SiC}$$

Se obține: $\sigma_{PS} = -0,065$ pentru grafit-aliaj de Al

$$\sigma_{PS} = 7,817 \quad \text{pentru SiC-aliaj de Al}$$

Cu valorile tensiunilor interfazice obținute s-a calculat $\Delta\sigma_0$, rezultatele fiind date în tab. 6.7.

Dacă d_0 din ecuația (6.58) se consideră egal cu două diametre atomice, atunci la Al va fi:

$$d_0 = 5,72 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Viscozitatea efectivă în apropierea solidificării este[164]: $\eta_{ef} = 0,005 \text{ Ns/m}^2$

Tabel 6.6. Tensiunea interfațială particulă-lichid

Nr. crt.	Aliaj		Particulă		Unghi de contact θ	σ_{PL} N/m
	Marca	σ_{LV} N/m	Tip	σ_{PV} N/m		
1	AlCuMg	0,675	Gr	1,022	129,5	1,447
2	AlCuMg	0,675	SiC	1,844	122	2,201
3	AlMgCu	0,561	Gr	1,022	124	1,336
4	AlMgCu	0,561	SiC	1,844	119	2,113
5	Al2024	0,690	Gr	1,022	135	1,505
6	Al2024	0,690	SiC	1,844	125	2,237
7	D ₁	0,708	Gr	1,022	137	1,538
8	D ₁	0,708	SiC	1,844	127	2,268
9	AlMgSi _{0,5}	0,732	Gr	1,022	139	1,571
10	AlMgSi _{0,5}	0,732	SiC	1,844	128	2,290

Valoarea vitezei critice a frontului de solidificare, calculată cu ecuația (6.58) și mărimile prezentate mai sus sunt redată în tabelul 6.7.

Tabel 6.7. Viteze critice ale frontului de solidificare

Nr. Cr t.	Aliaj	Particule		σ_{PS} N/m	σ_{PL} N/m	$\Delta\sigma_0$ N/m	V_{cr} m/s 10^{-4} (ec.5.58)	V_{cr} m/s 10^{-4} (ec. 5.59)
		Tip	raza m 10^{-6}					
1	AlCuMg	Gr.	35	0,065	1,447	1,512	6,34	4,32
2	AlCuMg	SiC _{M40}	20	7,817	2,201	5,616	24,92	28,48
3	AlCuMg	SiC ₁₂	60	7,817	2,201	5,616	3,36	2,57
4	AlMgCu	Gr.	35	0,065	1,336	1,401	5,43	3,74
5	AlMgCu	SiC _{M40}	20	7,817	2,113	5,704	15,3	29,36
6	AlMgCu	SiC ₁₂	60	7,817	2,113	5,704	5,01	1,65
7	Al2024	Gr.	35	0,065	1,505	1,570	4,02	4,56
8	Al2024	SiC _{M40}	20	7,817	2,237	5,580	15,18	28,87
9	Al2024	SiC ₁₂	60	7,817	2,237	5,580	1,68	2,87
10	D ₁	Gr.	35	0,065	1,538	1,603	4,14	4,69
11	D ₁	SiC _{M40}	20	7,817	2,268	5,549	15,11	28,73
12	D ₁	SiC ₁₂	60	7,817	2,268	5,549	1,51	3,01
13	AlMgSi _{0,5}	Gr.	35	0,065	1,571	1,636	4,03	4,45
14	AlMgSi _{0,5}	SiC _{M40}	20	7,817	2,290	5,527	14,95	28,51
15	AlMgSi _{0,5}	SiC ₁₂	60	7,817	2,290	5,527	2,43	2,08

Tot în tabelul 6.7. se regăsesc și valorile vitezei critice a frontului de solidificare calculate cu ecuația (6.59), ce ține cont de conductivitățile diferite ale aliajului lichid și ale particulelor și în care s-a luat:

$K_p = 86,50 \text{ W/m K}$	pentru grafit
$K_p = 15,57 \text{ W/m K}$	pentru SiC
$K_L = 109,50 \text{ W/m K}$	pentru aliajele de Al topite

6.7. Stabilirea valorii constantei de timp τ la sistemele cercetate

Particulele introduse în metalul lichid prin injecție sau prin antrenare în vârtejul creat de rotirea unei palete se vor găsi distribuite în toată masa topiturii. La încetarea acțiunii forțelor exterioare și departe de frontul de solidificare, particulele trec printr-un regim tranzitoriu, caracterizat de constanta de timp τ , spre o mișcare uniformă. Constanta τ calculată cu relația (6.46) sau cu ecuația (6.52), când se ține cont de influența conductivității termice, este listată pentru sistemele cercetate în tabelul 6.8.

Tabel 6.8. Constanta de timp τ

Nr. crt.	Aliaj		Particule			τ s 10^{-4} (ec. 5.46)	τ s 10^{-4} (ec. 5.52)
	Marca	Densitate Kg/m ³	Tip	Raza m 10^{-6}	Densitate Kg/m ³		
1	AlCuMg	2417	Gr.	35	2000	1,08	1,10
2	AlCuMg	2417	SiC _{M40}	20	3200	0,56	0,55
3	AlCuMg	2417	SiC ₁₂	60	3200	5,12	5,45
4	AlMgCu	2303	Gr.	35	2000	1,08	1,09
5	AlMgCu	2303	SiC _{M40}	20	3200	0,56	0,56
6	AlMgCu	2303	SiC ₁₂	60	3200	5,12	5,19
7	Al2024	2456	Gr.	35	2000	1,08	1,08
8	Al2024	2456	SiC _{M40}	20	3200	0,56	0,56
9	Al2024	2456	SiC ₁₂	60	3200	5,12	5,14
10	D ₁	2477	Gr.	35	2000	1,08	1,08
11	D ₁	2477	SiC _{M40}	20	3200	0,56	0,56
12	D ₁	2477	SiC ₁₂	60	3200	5,12	5,12
13	AlMgSi _{0,5}	2382	Gr.	35	2000	1,08	1,08
14	AlMgSi _{0,5}	2382	SiC _{M40}	20	3200	0,56	0,56
15	AlMgSi _{0,5}	2382	SiC ₁₂	60	3200	5,12	5,14

Bibliografie

1. Agop, M., Carcea, I., *Nonlinear Phenomena in the Metal-Ceramic Particle Systems*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tom XL, Iași, 1994, pp. 28-31.
2. Alexandru, I., *Metalurgie fizică*, I. P. Iași, rotaprint, 1979.
3. Alonso, A., Narciso, I., Pamies, A., Garcia-Cordivilla, C. și Luis, E., *Effect of K_2ZrF_6 coating on pressure infiltration of packed SiC particulates by liquid Aluminium*, Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 29, 1993, pp. 1559- 1564.
4. Ashby, M.F., *Criteria for Selecting the Components of Composites*, Acta Metallurgica et Materialia, vol. 41, No.5, 1993, pp. 1313 -1335.
5. Asthana, R., *Stability of Heterogenous Particles at Fluid Interfaces in Composite Slurries*, Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 29, 1993, pp. 1261-1266.
6. Bárczy, P., Sólyom, J., *Horizontal Bridgman Growth of Al-Al₃Ni(Cu) Off-Eutectics*, Material Science Forum, vol. 77, 1991, pp.113.
7. Bell, J. A. E. și Hansen, G., *Properties of Nickel Coated Carbon and Kelvar Fibres Produced by Decomposition of Nickel Carbonyl*, Inco Speciality Powdre Products, 3/90.
8. Bhagat, R. B., Amateau, M. F., Conway, J. C., Paulick, J. M. Chilsholm, J. M., Parnell, J. M., Seidensticker, D. G., *Squeeze Cast Metal Matrix Composites: Evaluation of their Strengts, Damping Capacity and Corrosion Resistance*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 185-194.
9. Bolling, G. F. și Cisse, J. A., *Theory for the Interaction of Particles with a Solidifying Front*, J. Cryst. Growth, vol. 10, 1971, p. 56.
10. Brabie, V., Moldovan, P., Ștefănescu, F. L., Neagu, G., Catalina, A., Pană, M., *Procedee de obținere și de turnare a materialelor metalice compozite cu particule disperse*, Construcția de mașini, nr.4, 1991, pp. 28-36.
11. Brabie, V., Moldovan, P., Ștefănescu, F. L., Neagu, G., Catalina, A., *Rolul fenomenelor de interfață la producerea compozitelor metalice*, Metalurgia, nr. 6, 1992, pp. 37-42.
12. Carcea, I., Studii și cercetări asupra realizării unor materiale metalice speciale. Materiale compozite, teză doctorat, Universitatea Dunărea de jos, Galați, 1995.
13. Carcea, I., Barbu, G., *Alloys Solidification in a Vibrating Field*, Analele Universității din Târgoviște, 1995.
14. Camel, D., Eustathopoulos, N., Desiré, P., *Chemical Adsorbition and Temperature Dependence of the Solid-Liquid Interfacial Tension of Metallic Binary Alloys*, Acta Metallurgica, vol. 28, 1980, pp. 239-237.
15. Carcea, I., Chiriac, H., *Researches on the Surface Phenomena of Some Alloys Based on Al*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, 1995.
16. Carcea, I., *Fenomene superficiale la interfața matrice metalică-component nemetalic*, Știința materialelor, 30 Octombrie, 1993, Galați, pp. 272-279.
17. Carcea, I., *Fenomene de încorporare/respingere la fabricarea materialelor metalice compozite cu particule*, Simpozionul "Materiale avansate", Decembrie, 1992, Timișoara.
18. Carcea, I., *Az Osszetett fémek anyagok nemés részecskeinek a fémmátrix általi beolvasztása és kiszorítása*, 15-th Heat Treatment National Conference , Dunaújváros, Okt., 1993, pp. 235-242.
19. Carcea, I., Agop, M., *Transition and Equilibrium Processes in Metal Ceramic Particles Systems*, Preprint No. 1, 1994, Tehnical "Gh. Asachi" University, Iași.
20. Carcea I., *The Transfer from Liquid to Solid of Particles which Are Insoluble in Metal Composite Materials*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, 1993.
21. Carcea, I., Agop, M., *Transition and Equilibrium Processes in Metal-Ceramic Particles Systems*, Metallurgical Transactions, 1995.
22. Carcea, I., *Interface Behaviour of Ceramic Elements from Metal Matrix Composite Materials*, Proceedings, Matehn'94, Cluj-Napoca, Mai, 18-20, 1994, pp. 105-109.

23. Carcea I., *The Transfer from Liquid to Solid of Particles which Are Insoluble in Metal Composite Materials*, Analele Universității din Târgoviște, 1995.
24. Carcea, I., Roman, C., *The Thixotropy of the Liquid Metallic Systems*, Proceedings, Matehn'94, 18-20 Mai, 1994, Cluj-Napoca, pp. 481-487.
25. Carcea, I., Georgescu, A., Roman, C., *The Influence of Mechanical Shearing on the Solidification of Alloys*, Cercetări Metalurgice și de Noi Materiale, București, 1995.
26. Carcea, I., *Procedeu și instalație de obținere a materialelor polifazice omogene metal-ceramică*, brevet de invenție C/417 din 24.02.1995.
27. Carcea, I., *Procedeu și instalație de solidificare în câmp rotitor a materialelor compozite cu matrice metalică și particule*, cerere brevet de invenție C/428 din 24.02.1995.
28. Carcea, I., Georgescu, A., Roman, C., *The Influence of Mechanical Sharing on the Solidification of Alloys*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, Tom. XL, Fasc. 1-2, vol. I, 1994, pp. 302-310.
29. Carcea, I., Oprea, C., *Materiale compozite rezistente la uzare din aliaje de Al și SiC*, Conferința Națională de Tratamente Termice, Cluj-Napoca, Septembrie, 1992.
30. Cămui, C., Cosneanu, C., *Low Frequency Vibration Influence on Solidification of Some Nonferrous Alloys*, 58-th World Foundry Congress, Krakow, 15-19 Sept., 1991.
31. Champion, A. R., Kmegu, W. H., Hartman, H. S., Dhinga, A. K., *Fiber FP Reinforced Metal-Matrix Composites*, Second International Conference on Composite Materials, Toronto, Canada, April, 1978.
32. Chatain, D., Rivollet, I. și Eustathopoulos, N., *J. de Chim. Phys.*, 84, 1987, pp. 201-203
33. Chernov, A. A., Temkin, D. E., Melnikova, A. M., *Theory of the Capture of Solid Inclusions During the Growth of Crystals From the Melt*, *Sov. Phys. Crystallogr.*, vol. 21, No. 4, 1976, p. 369.
34. Chidanibaran, P. R., Edwards, G. R., Olson, D. L., *A Thermodynamic Criterion to Predict Wettability at Metal-Alumina Interfaces*, *Metallurgical Transactions B*, vol. 23B, 1992, pp. 215-222.
35. Carcea, I., *Materiale noi pentru industria construcțiilor de mașini*, Conferința tehnico-științifică internațională a Institutului Politehnic Chișinău, 27-29 - XI -1994, pp. 205-212.
36. Cojocaru, V., *Bazele teoretice ale elaborării aliajelor*, rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1993.
37. Condurier, L., Adonian, J., Eustathopoulos, N., *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, Fr., 1984, 21, pp. 81-93.
38. Davis, L.C., Allison, J.E., *Residual Stresses and Their Effects on Deformation in Particle-Reinforced Metal-Matrix Composites*, *Metallurgical Transactions A*, vol. 24A, 1993, pp.2487-2496.
39. Das, S., Prasad, S.B., Dan, T.K., Rohatgi, P.K., *Modification and Refinement of Silicon in Cast Al-Si-Graphite Particle Composites*, *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S.G. Fishman, A.K.Dhingra, Chicago, 188, pp. 243-249.
40. Das, S., Prasad, S. V., Rohatgi, P. K., Ramachandran, T. R., *Some Observations on the Matrix Microstructure of Aluminium-Silicon Alloy-Graphite Particle Composites*, *Metallurgical Transactions A*, vol. 19A, 1988, pp. 1365.
41. Defay, R., Prigojine, I., Bellerמוש, A., Evertt, D. H., *Surface Tension and Adsorbtion*, Green and Co Ltd., London (1966) 159.
42. Delannay, F., Froyen, L., Demyttere, A., *Wetting of Solids by Liquid Metals in Relation to Squeeze Casting of MMC's în Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, *Cast Reinforced Metal*, pp. 81-85.
43. Dhindaw, B. K., Moitra, A., Ștefănescu, D. M., Curreri, P., *Directional Solidification of Al-Ni/SiC Composites During Parabolic Trajectories*, *Metallurgical Transactions A*, vol.19A, 1988, p.1899-1904
44. Dima, A., *Cuptoare și instalații de încălzire, elemente de proiectare constructiv funcțională*, Editura Gh. Asachi, Iași, 1994.
45. Dinu, M., *Metale de înaltă puritate*, Editura Tehnică, București, 1988.
46. Diwanji, A. P., Hall, I. W., *Effect of Manufacturing Variables on the Structure and Properties of Squeeze Cast C/Al MMC's*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 225-231.

47. Dobrescu, L., *Fenomene de suprafață la metale și aliaje*, Editura Academiei, București, 1970.
48. Drăgan, I., Constantinescu, V., Orban, R. L., *Sinterturnarea - procedeu de realizare a pieselor din aliaje speciale și materiale compozite*, în *Metalurgia*, nr. 9, 1988, pp. 439-444.
49. Dhingra, A.K., Fishman, S.G., *Cast Reinforced Metal Composites*, published by A.S.M., Chicago, 1988, U.S.A..
50. Dumitrescu, H. T., *Teste de întindere în compozitele Al/SiC*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, 1994, pp. 7-15.
51. Egrý, I., Lohöfer, G., Neuhaus, P., Sauerland, S., *Surface Tension of Liquid Metals*, pp. 257-269, *Solidification and Microgravity*, edited by P. Barczy, Materials Science Forum, vol. 77, 1991.
52. Egrý, I., *On the Relation Between Surface Tension and Viscosity for Liquid Metals*, *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 28, no. 10, 1993, pp. 1273-1276.
53. Ehrlich, D., Luca, D., Bot, D., *Influența regimului de lucru la matrițarea lichidă și a tratamentelor termice asupra microstructurii și a proprietăților unor aliaje neferoase*, *Metalurgia*, nr. 4., 1979.
54. Engels, G., *Nové materiály - sen nebo chiména slévarenství, în slévarenství, nr. 8, 1988, p. 331.*
55. Eustathopoulos, N., Mortensen, A., *Capillary Phenomena, Interfacial Bonding and Reactivity*, în *Fundamentals of Metal-Matrix Composites*, Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 42-58.
56. Eustathopoulos, N., Drevet, B., *Mechanics of Wetting in Reactive Metal/Oxide Systems* în *Joining and Adhesion of Advanced Inorganic Materials*, U.S.A., April 1993, pp. 15-26.
57. Evans, M. J. B., *An Examination of Sentis' Method and Extension for the Determination of the Surface Tension of Liquids*, *J. of Colloids and Inter. Science*, vol. 69, no. 1, 1979.
58. Flemings, M. C., Mortensen, A., Cornie, J. A., *Solidification of Infiltrated Metal Matrix Composites*, *Metallurgical Science and Technology*, vol. 5[1], 1967, pp. 3-10.
59. Frenkel, I. I., *Introducere în teoria metalelor*, Editura Tehnică București, 1953.
60. Fukunaga, H., *Processing Aspects of Squeeze Casting for Short Fiber Reinforced Metal Matrix Composites*, *Adv. Materials and Manufacturing Process*, 3(4), 1988.
61. Fukunaga, H., *Squeeze Casting for Fiber Reinforced Metals and Their Mechanical Properties*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 101-109.
62. Galasso, F.S., *Advanced Fibers and Composites*, Ed. Gordo & Breach Science Publishers, 1989.
63. Gavrilin, I. V., *Solidificarea materialelor compozite din sistemul Aluminu-Grafit*, *Liteinoe Proizvodsw*, 1990, nr. 6, pp. 9-10.
64. Gâdea, S. ș. a., *Materiale compozite ceramice și metalice - un nou pas spre temperaturile înalte*, *Metalurgia*, nr. 2, 1988, p. 59.
65. Gâdea, S., Geru, N., Murguleț, N., Oprea, FI, ș. a., *Manualul inginerului metalurg*, Editura Tehnică București, 1982.
66. Gâdea, S., Petrescu, M., *Metalurgie fizică și studiul metalelor*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
67. Glowina, J., *Technika otrzwywania kompozytow*, Krzepnicje Metali i Stopow, Waeszawa, 1984.
68. Good, J. R., Koo, M. N., *The Effect of Drop Size on Contact Angle*, *J. of Colloid and Interface Science*, vol. 71, no. 2, 1979, p. 283.
69. Goto, S., Yamashita, S., Mimura, T., Yoshinaga, H., *Yeld Strength of Al-CuAl₂ Lamellar-Eutectic Composites at High Temperatures*, în *Transactions of the Japan Institute of Metals*, vol. 27, No. 7, 1986, pp. 512-523.
70. Govoi, S., Samuel, F.H., *Effect of Cooling Rate on the Solidification Behavior of Al-7Pct Si-SiC_p Metal-Matrix Composites*, *Metallurgical Transactions A*, vol. 23A, Dec. 1992, pp. 3369-3376.
71. Gungor, M., Liaw, P.K., Burke, M.G., *Tensile and Creep Microstructures of Cast 2014 Al /20 % SiC_p Composite*, in *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S.G. Fishman, A.K. Dhingra, Chicago, 1988, pp. 211-217.
72. Gündüz, M., Hurit, J. D., *The Measurement of Solid-Liquid Surface Energies in the Al-Cu, Al-Si, Pb-Sn Systems*, *Acta Metallurgica*, vol. 33, no. 9, 1985, p. 1651.

73. Hack, J. E., Page, R. A., Sherman, R., *The Influence of Thermal Exposure on Interfacial Reactions and Strength in Aluminum Oxide Fiber Reinforced Magnesium Alloy Composites*, Metallurgical Transactions A, vol. 16A, 1985, pp. 2069-2073.
74. Heine, H. J., *Cast Aluminum Metal Matrix Composites Are Here*, Foundry Management & Technology, 7/88.
75. Honda, K., *Research on Fabrication of B/Al Composite Materials*, Third Japan - U. S. Conference on Composite Materials, 1986, p. 457.
76. Hosking, F. M., Folgar, F., Wunderlin, R., *Composites of Aluminum Alloys: Fabrication and Wear Behaviour*, în J. of Materials Science, 17, 1982, pp. 477-498.
77. Hua Liu, Shimoda Tetsumori, Mishima Yoshimori, Suzuki Tomoo, *Theoretical Evaluation of the Wettability of Copper Alloys to Carbon Fiber*, International, vol. 29, nr. 11, pp. 926-932.
78. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait, N., Cristea, L., *Materiale Compozite pe bază de Al*, Metalurgia, nr. 12, 1986.
79. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait, N., Buzatu, M., *Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1985.
80. Ispas, S., *Materiale compozite*, Editura Tehnică București, 1987.
81. Jiang, T. S., Oh, S. G., Slattery, K. J., *Correlations for Dynamic Contact Angle*, J. of Colloid and Interfacial Science, vol. 69, no. 1, 1979, p. 74.
82. Kaptay, G., *On Surface Properties of Molten Aluminum Alloys of Oxidized Surface*, în Solidification and Microgravity Materials Science Forum, vol. 77, 1991, pp. 315-330.
83. Kattamis, T. Z., Cornie, J. A., *Solidification Processing of Particulate Ceramic - Aluminum Alloys Composites*.
84. Kattamis, T.Z., Nakhala, A.I., *Rheological, Microstructural and Constitutional Studies of Semi-Solid Al-4.5%Cu-45%Mg Alloys*, in Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, edited by S.B. Brown and M.C. Flemings, Cambridge, June, 1992, pp. 237-250.
85. Kimura, Y., Mishima, Y., Umekawa, S., Suzuki, T., *Compatibility Between Carbon Fibre and Binary Aluminium Alloys*, J. of Materials Science 19 (1984), pp. 3107-3114.
86. Kingery, W. D., Humenik, M., J. Phys. Chem. 57, 359 (1953).
87. Kiuchi, M., Sugiyama, S., *A New Process to Manufacture Semi-Solid Metals*, in Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, edited by S.B. Brown and M.C. Flemings, Cambridge, June, 1992, pp. 47-57.
88. Kobayashi, T., Yosino, M., Iwanary, H., Nünomi, M., *Mechanical Properties of SiC Whisker Reinforced Aluminum Alloys Fabricated by Pressure Casting Methods*, în Cast Reinforced Metal Composites, pp. 205-211, Chicago, 1988, U.S.A..
89. Kohara, S., Muto, N., *Fabrication of SiC Whisker-Aluminum Composites*, în Metallurgical Abstracts on Light Metals and Alloys, vol. XX, June, 1987.
90. Kordon, A. K., Pitchumani, Benis, A. N., Karbhari, V. M., Dhujati, P. S., *Arheological Model for Particulate Ceramic Slurries at Low Temperatures*, Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 29, no. 8, 1993, pp. 1095-1099.
91. Krishnan, B. P., Surappa, M. K., Rothagi, P. K., J. Mater. Science, 16, 1981, pp. 1209-1216.
92. Lajoie, L., Suery, M., *Modeling of Particle Segregation During Centrifugal Casting of Al-Matrix Composites*, în Cast Reinforced Metal Composites, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 15-21.
93. Lăzărescu, I., *Aluminiul*, Editura Tehnică, București, 1978.
94. Li, S., Arsenault, R. J., *Bonding of SiC and Aluminum*, în Cast Reinforced Metal Composites, edited by S.G.Fishman, A.K.Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 33-39.
95. Liu Hua, Shinoda Tetsumori, Mishima Yoshimori, Suzuki Tomoo, *Theoretical Evaluation of the Wettability of Copper Alloys to Carbon Fiber*, ISU International, vol. 29, no. 11, 1989, pp. 926-932.
96. Lungu, P., Cristescu, E., Miron, P., *Cercetări privind obținerea unor materiale compozite din pulberi acoperite*, Metalurgia vol. 41, no. 3, martie 1989, pp. 136-138.

97. Marin, Gh., *Tehnica vidului*, Editura Tehnică București, 1983.
98. Masateru, S, Katsuhiro, K., Shiro, I., *Graphite Dispersed Casting Alloys, Official Exchange Paper for the 55-th World Foundry Congress in Moscow*.
99. Masur, L. J., Mortensen, A., Cornie, J. A., Flemings, M. C., *Infiltration of Fibrous Preforms by Pure Metal*, Part II, Experiment, Metallurgical Transactions A, vol. 20A, nov. 1989, pp. 2549-2557.
100. Matuyama, Scien. Report, Tonoky Imp. Univ, 16, 1927, 555.
101. Mândru, I., Ceacăreanu, D. M., *Chimia coloizilor și suprafețelor. Metode experimentale*, Editura Tehnică, București, 1976.
102. Mihăilescu, C., *Aprecieri asupra fenomenelor de transport în zona bifazică în timpul solidificării materialelor compozite turnate centrifugal*.
103. Moldovan, P., Tonoiu, I., Severin, I., *Caracterizarea proprietăților fizice, mecanice și tribologice ale compozitului Al-Si/Gr(p)*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, 1994, p. 173.
104. Moldovan, P., Cristea, L., Dumitrescu, C., *Noi materiale pe bază de Al cu grafit, cu proprietăți speciale destinate industriei eletro-tehnice*, Metalurgia, 41, no. 3, martie 1989, pp. 134-136.
105. Moldovan, P., Panait, N., Popescu, G., Alexandru, C., Ghica, G., *Modification of Aluminum-Graphite Composites Materials for Automotive Application*, Italy, 1992, pp. 2399-2405.
106. Mortensen, A., Cornie, J. A., *On the Infiltration of Metal-Matrix Composites*, Metallurgical Transactions A, vol. 18A, 1987, pp. 1160-1163.
107. Mortensen, A., Cornie, J. A., Flemings, M. C., *Columnar Dendritic Solidification in a Metal-Matrix Composite*, Metallurgical Transactions A, vol. 19A, 1988, pp. 709-721.
108. Monteiro, A.P., Barbedo, A., *Influence of Reinforcement on the Tribological Behavior of an Aluminum Alloy*, în Cast Reinforced Metal Composites, pp. 361-367, edited by S.G. Fishman, A.K. Dhingra, Chicago, 1988, U.S.A..
109. Molins, R., Bartout, J. D., Lanein, M., *Etude Microstructurale et analytique d'un composite à matrice métallique*, Mémoires et Etudes Scientifiques Revue de Métallurgie, Sept. 1988.
110. Murr, L. E., *Interfacial Phenomena in Metals and Alloys*, Addison-Wesley Publ. Company, Reading, MA, 1975.
111. Murakami, H., Yoshikawa, Y., Takebayashi, K., *Semi-Solid Metal Making of High Melting Point Alloys by Electromagnetic Stirring*, în Processing of Semi-Solid Alloys and Composites, pp. 67-76, edited by S.B. Brown and M.C. Flemings, Cambridge, Massachusetts, June 1992.
112. Nakamura, T., Suresh, S., *Effects of Thermal Residual Stresses and Fiber Packing on Deformation of Metal-Matrix Composites*, Acta Metall. Mater. vol. 41, No.6, 1993, pp. 1665-1681.
113. Naidich, M. V., în Progress in Surface and Membrane Science, vol. 14, ed. D. A. Codenhead și J. F. Danielli, Academic Press, 1981, New York, pp. 353-484.
114. Narvion Benito, L., Mendes, J. A. C., Mahrus, D., *Squeeze Casting Un processo alternativo de fundição*, Fundição e Materials, Primas - SET/QUT/86.
115. Nayeb-Hashemi, H., Seyyedi, J., *Study of the Interface and Its Effect on Mechanical Properties of Continuous Graphite Fiber-Reinforced 201 Aluminum*, Metallurgical Transactions A, vol. 20A, 1989, pp. 727-739.
116. Neagu, G., Ștefănescu, Fl., Brabie, V., *Utilizarea particulelor de sticlă în producerea materialelor compozite*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, 1994, p. 141.
117. Neite, G., Matucira, K. H., Duden, H. J., *The Fiber Matrix Interface*, în Cast Al₂O₃-Aluminum Alloy Composites, EUROMAT 1989, pp. 1325-1330.
118. Newmann, A. W., Good, R. J., Hope, C. J., Seipale, M. J., *Colloid Interface Science*, vol. 69, no. 2, 1974, pp. 291-302.
119. Newmann, A. W., Van Oss, C. J., Szekely, J., *Kolloid-Z.U.Z. Polimere*, vol. 251, 1979, p. 415.
120. Niac, G., Voiculescu, V., Bâldea, I., Preda, M., *Formule. Tabele. Probleme de Chimie Fizică*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1984.
121. Nowok, J. K., *Universal Relation Between Diffusion Viscosity and Surface Tension in Liquid Metals in Capillary-Like Media*, Scripta Metallurgica et Metallurgia, vol.29, no.7., 1993, pp. 931-935.

122. Old, C. F., Hewlett, B. W., Minty, D. C., International Conference on Carbon Fiber, their Composites & Properties, London, Feb. 2-7, 1971, Paper no. 14, pp. 1-8.
123. Omenyi, S. N., Newmann, A. W., *Thermodynamic Aspects of Particulate Engulfment by solidification Melts*, în Journal of Applied Physics, vol. 47, no. 9, 1976.
124. Oprea, F., Agop, M., Carcea, I., Buzea, C., Buzea, C., *An Analysis of Several Models Describing the Phenomenon of Particle Expulsion-Incorporation by the Solid-Liquid Interface*, în Metalurgia nr.5, 1995.
125. Oprea, F., Carcea, I., *Fenomene de suprafață la metale și aliaje*, Noutăți în domeniul tehnologiilor și utilajelor pentru prelucrearea la cald a metalelor, 29-30 aprilie, 1993.
126. Oprea, F., Ivănescu, A., Taloi, D., Constantin, I., Roman, R., *Teoria proceselor metalurgice*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1984.
127. Oprea, F., *Procedee speciale în metalurgia metalelor neferoase*, Editura Tehnică, București, 1974.
128. Ohno, *Solidification*, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1987.
129. Parrini, L., Schaller, R., *Metal Matrix Composites Al-Al₂O₃ Studied by Mechanical Spectroscopy*, Scripta Metallurgica et Materialia, vol. 28, 1993, 763-767.
130. Petzel, E., Berg, U., *Hüttermänn, Monoth. montan. Hochschub*, vol. 93, 1942, p. 248.
131. Pepper, R. T., Upp, J. W., Rossi, R. C., Kendall, E. G., The Tensile Properties of a Graphite-Fiber-Reinforced Al-Si Alloy, Metallurgical Transactions, vol. 2, Jan, 1971, p. 117.
132. Petrescu, N., Petrescu, M., *Realizarea de materiale cu structuri predeterminate prin utilizarea proprietăților de transport atomic în topiturile metalice*, Metalurgia, no. 9, 1985.
133. Petruș, O., *Optimizarea proceselor metalurgice*, Rotaprint Institutul Politehnic Iași, 1992.
134. Potschne, J., Rogge, U., J. Cryst. Growth, vol. 94, 1989, p. 276.
135. Pugacevici, P.P., Jur. Exsp. Teor. Fiz., vol. 7, 1947, 648.
136. Rana, F., Dhindaw, B. K., Țețănescu, D. M., *Optimisation of SiC Particle Dispersion in Aluminum Metal-Matrix Composites*, AFS Transactions, vol. 89, p. 41.
137. Rana, F., Țețănescu, D. M., *Friction Properties of Al-1,5 Pct Mg/SiC Particulate Metal-Matrix Composites*, Metallurgical Transactions A, vol. 20A, aug. 1989, pp. 1564.
138. Rohatgi, P. K., Asthana, R., *Transfer of Particles and Fibers from Gas to Liquid During Solidification Processing Composites*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 61-67.
139. Rohatgi, P. K., Asthana, R., Das, S., *Solidification Structures and Properties of Cast Metal Ceramic Particle Composites*, Int. Metal Rev, vol. 91, no. 3, 1986, p. 115.
140. Rohatgi, P. K., *Cast Metal Matrix Composites*, *Metals Handbook*, A.S.M. International, vol.15, 1989, pp. 840-854.
141. Rohatgi, P. K., Yamandi, F. M., Liu, Y., *Influence of Solidification Conditions on Segregation of Aluminum-Silicon Carbide Particle Composites*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA.
142. Roy, M., Venkataraman, B., Bhanuprasad, V.V., Mahajan, Y.R., Sundararajan, G., *The Effect of Particulate Reinforcement on the Sliding Wear Behavior Aluminum Matrix Composites*, Metallurgical Transactions A, vol. 23A, Oct. 1992, pp. 2833-2846.
143. Russel, K. C., Cornie, J. A., Oh, S. V., *Particulate Melting and Particle: Solid Interface Phenomena*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by A. K. Dhingra, S. G. Fishman, 1986, Theoretical Metallurgical Society, p. 61.
144. Quenisset, J.M., Fedon, R., Girof, F., Petitcorps, Y., *Effect of Squeeze Casting Conditions on Infiltration of Ceramic Preforms*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S.G. Fishman, A.K. Dhingra, Chicago, 1988, U.S.A., pp. 133-139.
145. Quinke, G., Ann. der Phys., vol. 135, 1868, 621.
146. Schulte, K., *Faserverbundwerkstoffe mit Metallmatrix auf Hochleistung getrimut*, în *Industrie Anzeiger*, no. 48, 1987, p. 23.

147. Sahm, P., *Usmerriene tehneti-materialova tehnologie schopria vyvoje*, în Slevarenstvi, XXXII, cislo 2, 1984, pp. 70-72.
148. Sample, R. J., Bhagat, R. B., Amateau, M. F., *High Pressure Squeeze Casting of Unidirectional Graphite Fiber Reinforced Aluminum Matrix Composites*, în *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 179-185.
149. Sasikumar Roschen, *Discussion of Behaviour of Ceramic Particles at the Solid-Liquid Interface in Metal Matrix Composites*, Metallurgical Transactions A, vol. 23A, 1992, pp. 2326-2330.
150. Sasikumar, R., Ramamohan, T. R., *Distorsion of the Temperature and Solute Concentration Fields Due to the Presence of Particles at the Solidification Frony-Effects on Particle Pushing*, Acta Metall. Mater., vol. 39, no. 4, 1991, pp. 517-522.
151. Sasikumar, R., Ramamohan, T. R., Pai, B. C., Acta Metallurgica, vol. 37, no. 7, 1989, pp. 2085- 2091.
152. Sauerwald, F., Zeit. J. Anorg. U. Allogen Chem., vol. 154, 1926, p. 79; vol. 162, 1927, p. 301; vol. 181, 1929, p. 353; vol. 213, 1933, p. 310.
153. Siemensen, C. J., *Comments on the Solubility of Carbon in Molten Aluminum*, Metallurgical Transactions A, vol. 20A, 1989, p. 194.
154. Sofroni, L., Chira, I., Brabie, V., *Procedee speciale de turnare*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
155. Sofroni, L., Brabie, V., Bratu, C., *Bazele teoretice ale turnării*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980.
156. Sprull, R., *Modern Physics*, edited by John Willey, New York, N. Y., 1956, pp. 193-195.
157. Stenberg, S., Landauer, O. ș. a., *Chimie fizică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.
158. Stoilar, *Aliaje durificate pentru pistoane. Piese compozite magnetice. Compozite cu Al.*, Litenoe Proizvodstvo, nr. 7, 1984, pp. 15-16.
159. Stucky, M., *Revue Critique des Renforts et des Procédés d'Elaboration des Matériaux Composites á Matrice Matallique*, Fonderie-Fondeur D'Aujourd'hui 90, dec'89, p. 31.
160. Ștefănescu, Fl., Sofroni, L., Bratu, C., *Dirijarea solidificării aliajelor la obținerea pieselor turnate de performanță*, Metalurgia, no. 2, 1988, p. 93.
161. Ștefănescu, Fl., Neagu, G., *Compozite cu matrice de Al cu particule de grafit dispersate*, Buletinul Institutului Politehnic Iași, 1994, p. 147.
162. Ștefănescu, D. M., Rana, F., Kacar, S., *Kinetics of Gas-to-Liquid and Liquid-to-Solid Transfer of Particles in Metal Matrix Composites*, în *Solidification of Metal Matrix Composites*, edited by P. Rohatgi, The Minerals, Metals and Materials Society, 1990.
163. Ștefănescu, D. M., Dhindaw, B K., *Behavoiur of Insoluble Particles at the Solid/Liquid Interface*, Metals Handbook, vol. 15, Casting 9-th Ed., ASM-International, pp. 142-147.
164. Ștefănescu, D. M., Dhindaw, B K., Kacar, S. A., Moitra, A., *Behaviour of Ceramic Particles at the Solid-Liquid Metal Interface in Metal Matrix Composites*, Metallurgical Transactions A, vol. 19A, nov. 1988, pp. 2847-2855.
165. Ștefănescu, D. M., Moitra, A., Kacar, A. S., Dhindaw, B K., *The Influence of Buoyant Forces and Volume Fraction of Particles on the Particle Pushing/Entrapment Transition During Directional Solidification of Al/SiC and Al/Graphite Composites*, Metallurgical Transactions A, vol. 21A, ian. 1990, pp. 231-239.
166. Ștefănescu, D. M.,Shangguan, D., von den Brincken, P., *Particle Engulfment and Pushing by Solidifying Interfaces (Pepsi)*, în *Solidification and Microgravity*, Materials Science Forum, vol. 77, 1991, pp. 25-42.
167. Toru, N., Yashiaki, O., Masao, K., IMONO, J. Japan Foundryments Soc., vol. 56, 1984, p. 10.
168. Tsangarakis, N., Andrews, B. O., Cavallaro, C., *Mechanical Properties of Some Silicon Carbide Reinforced Aluminum Composites*, Journal of Composite Materials, vol. 21, V'87.

169. Tvergaard, V., *Analysis of Tensile Properties for a Whisker-Reinforced Metal Matrix Composite*, Acta Metallurgica Mater., vol. 38, no. 2, 1990, pp. 185-194.
170. Uhlmann, D. R., Chalmers, B., Jokson, K. A., *Interaction between Particles and a Solid-Liquid Interface*, J. Appl. Phys., vol. 35, no. 10, 1964, p. 2986.
171. Verma, S. K., Darcic, J. L., *Manufacturing of Composites by Squeeze Casting*, in *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp.115-127.
172. Woolf, E. G., Hill, R. J., *Research on Filament/Metal Matrix Composite Materials*, AFML - TR - 67 - 140, June 1967.
173. Wang, N., Wang, Z., Weatherly, G.C., *Formation of Magnesium Aluminate (Spinel)*, in *Cast SiC Particulate-Reinforced Al (A 356) MMC*, Metal. Trans. A, vol. 23A, May 1992, pp. 1423-1430.
174. Wang, S.P., Wang, K.K., Turng, L.S., *Die Casting of Semi-Solid Metals*, in *Processing of Semi-Solid Alloys and Composites*, pp. 336-349, edited by S.B.Brown and M.C. Flemings, Cambridge Massachusetts, June 1992.
175. Zadumkin, S. N., Dohov, M. P., *Izv. Akad. Nauk, S.S.S.R., Metallii*, vol. 1, 1968, pp. 91-95.
176. Zantout, B., Das, A. A., Franklin, J. R., *High Temperature Strength of Squeeze Cast Aluminum Matrix Composites*, The Metallurgy of Light Alloys, Loughborough, Mar'83.
177. Zhang, Z., *A Literature Survey on Fabrication Methods of Cast Reinforced Metal Composites*, in *Cast Reinforced Metal Composites*, edited by S. G. Fishman, A. K. Dhingra, sept. 1988, World Materials Congress, Chicago, USA, pp. 93-101.
178. XXX, *Sortie des premieres organes fibre-metal entierement faconnes*, Industriel et Science, vol. 65, no. 1-2, 1989, pp. 41-42.
179. XXX, *Silicon Carbide Whiskers in Aluminum Alloys Casting*