

**Ministerul Educației și Cercetării**  
**Universitatea POLITEHNICA Timișoara**  
**Facultatea de Chimie Industrială și Ingineria**  
**Mediului**  
**Catedra Inginerie Chimică**

**Ing. FLORENTINA-ADRIANA LALA**  
**Căsătorită CZIPLE**

**CONTRIBUȚII LA STUDIAREA**  
**ECHILIBRELOR FIZICO-CHIMICE ÎN**  
**SISTEME CONDENSATE**

**Teză de doctorat**

**Conducător științific**

**Prof.Dr.Ing. DELIA PERJU**

BIBLIOTECA CENTRALA  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"  
TIMISOARA

**-2003-**

632.062  
203 C

## CUPRINS

### CAPITOLUL I

#### STADIUL ACTUAL ÎN STUDIUL DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU FAZIC

1.1 Stadiul actual al construirii și studierii diagramelor de echilibru fazic .....	3
1.2 Echilibre fizico-chimice în sisteme condensate. Caracterizarea diagramelor de echilibru fazic .....	6
1.3 Obiectivele lucrării.....	8

### CAPITOLUL II

#### DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC Si-Al

2.1 Prezentarea diagramei de echilibru fazic Si-Al .....	10
2.2 Caracterizarea fazelor din sistemul Si – Al .....	11
2.3 Calculul termodinamic al curbei liquidus din diagrama de echilibru fazic Si – Al .....	13
2.3.1 Curba liquidus $T_{Si} - E$ .....	14
2.3.2 Curba liquidus $T_{Al} - E$ .....	25
2.4 Interpretarea datelor teoretice și experimentale.....	32
2.5 Concluzii .....	40

### CAPITOLUL III

#### DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC Al-Cu

3.1 Prezentarea diagramei de echilibru fazic Al – Cu .....	41
3.2 Caracterizarea fazelor din sistemul Al –Cu .....	44
3.3 Transformările de fază în sistemul Al-Cu .....	48
3.4 Prezentarea diagramei de echilibru fazic Cu-Al .....	49
3.5 Calculul curbei liquidus din diagrama de echilibru de faze Al-Cu .....	50
3.5.1 Calculul termodinamic al curbei de echilibru $T_{Al}-E$ .....	50
3.5.2 Ecuațiile empirice ale curbelor liquidus din diagrama Al-Cu .....	62
3.6 Concluzii .....	77

### CAPITOLUL IV

#### DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC Si-Cu

4.1 Diagrama de echilibru fazic a sistemului binar Si-Cu .....	78
4.2 Calculul curbei liquidus din diagrama Si-Cu .....	80
4.2.1 Calculul termodinamic, analitic, al curbei liquidus $T_{Si}-E$ , cu modelele soluției lichide ideale și neideale, regulate .....	81
4.2.2 Ecuațiile empirice ale curbelor liquidus din diagrama de echilibru fazic Si-Cu .....	85
4.3 Concluzii .....	93

## CAPITOLUL V

## CONSTRUIREA MODELULUI MATEMATIC AL DIAGRAMEI DE ECHILIBRU FAZIC ÎN SISTEMUL TERNAR Al-Cu-Si

5.1 Funcții concatenate și funcții spline .....	94
5.2 Generarea suprafeței liquidus din sistemul ternar Al-Cu-Si.....	99
5.3 Suprafața solidus a sistemului ternar Al-Cu-Si .....	112
5.4 Caracterizarea termodinamică a sistemelor ternare prin energia liberă Gibbs integrală și parțial molară în cazul soluției ideale și regulare .....	121
5.4.1 Soluția ternară ideală .....	121
5.4.2 Soluția ternară regulară .....	125
5.5 Energia liberă Gibbs de exces în sistemul ternar Al-Cu-Si .....	128
5.5.1 Variația energiei libere Gibbs în sistemele binare regulate .....	128
5.5.2 Calculul energiei libere Gibbs în sistemul ternar Al-Cu-Si .....	134
5.6 Concluzii .....	136

## CAPITOLUL VI

## INTERPRETAREA STATISTICĂ ȘI DATE EXPERIMENTALE

6.1 Utilizarea modelelor și criteriilor de performanță sau eroare .....	138
6.2 Interpretarea statistică a modelului matematic .....	140
6.3 Organizarea și realizarea experimentului .....	152
6.4 Testarea modelului, interpretarea și prelucrarea rezultatelor prin comparare cu modelul real .....	163
6.5 Exploatarea modelului matematic grafic .....	169
6.6 Concluzii .....	172

## CAPITOLUL VII

## CONCLUZII GENERALE

7.1 Concluzii asupra lucrării.....	173
7.2 Contribuții personale .....	178

BIBLIOGRAFIE .....	182
--------------------	-----

## ANEXE – CD 700 MB

- Diagramele binare Al-Si, Si-Cu, Cu-Al;
- Proprietăți Al-Cu-Si
- Tabele XLS
- Fișiere Statistica
- Max script-uri
- Poze (bmp. , jpg.)
- Avi-uri
- Programe

## CAPITOLUL I

### STADIUL ACTUAL ÎN STUDIUL DIAGRAMELOR DE ECHILIBRU FAZIC

#### 1.1 Stadiul actual al construirii și studierii diagramelor de echilibru fazic

Tehnica actuală utilizează o gamă variată de materiale, cele mai multe fiind aliajele binare, ternare sau polinare. Tendința generală, manifestată intens în ultimile decenii este matematizarea progresivă în cercetarea materialelor, utilizarea din ce în ce mai mult a metodelor matematice și a calculului computerizat în:

- modelarea fizico-chimico-matematică;
- planificarea experimentului fizico-chimic;
- prelucrarea datelor experimentale;
- optimizarea proprietăților fizico-chimice;
- prognoza diagramelor de echilibru.

Diagramele de echilibru fazic și diagramele de variație a proprietăților în funcție de compoziție și parametri tehnologici reprezintă documente științifice fundamentale ale materialologiei, în ele fiind concentrate principalele corelații ale acestei științe: compoziție chimică - elaborare, prelucrări , tratamente-transformări structurale - structură – proprietăți [1].

*Știința materialelor (materialologia) este o știință interdisciplinară fizico-chimico-tehnică matematizată, care se ocupă cu caracterizarea complexă (chimică, structurală, fazică, fizică, tehnologică și tehnică) a materialelor, cu studierea corelațiilor, a legăturilor funcționale dintre **compoziția chimică, structura, proprietățile, tehnologia** (elaborare, prelucrare, tratament) și **utilizarea tehnică** a materialelor în scopul stabilirii unor legi, reguli, criterii și modele care să permită **obținerea** unor materiale cu proprietăți prestabilite*

*(proiectarea materialelor), selecția optimă a unui material pentru o utilizare rațională și fundamentarea științifică a tehnologiei materialelor [9].*

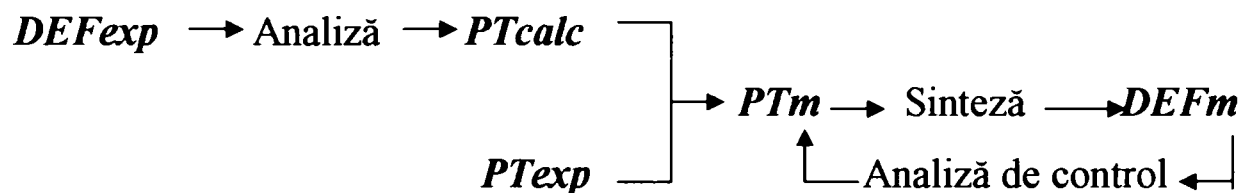
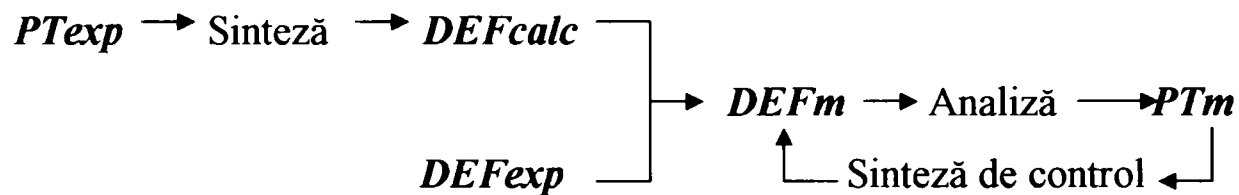
Neexistând actualmente posibilitatea de a rezolva complet și precis problema prognozei diagramelor de echilibru, mulți cercetători acordă o mare atenție căutării și elaborării unor legități calitative și cantitative. Principala metodă a unor astfel de lucrări este analiza diagramelor de echilibru cunoscute deoarece în acestea sunt înglobate și figurate toate legitățile și corelațiile pe care trebuie să le găsim. Metoda statistică de prognoză este o metodă teoretică de evaluare a caracterului interacțiunii componentelor în sistemele binare. Prognoza aspectului general al diagramelor de echilibru binare și al fragmentelor lor se efectuează cu ajutorul criteriilor și prelucrării statistice a datelor diagramelor cunoscute, construindu-se grafice statistice, obținute prin utilizarea principalelor proprietăți fizico-chimice și al caracteristicilor structurii atomo-cristaline ale componentelor. Siguranța unei astfel de prognoze poate depăși 90% [1].

Studiul diagramelor de echilibru trebuie să se bazeze pe principiile, legile și regulile termodinamicii chimice, termodinamicii geometrice și ale analizei fizico-chimice.

Studiul experimental permite obținerea unor informații corecte și complete despre proprietățile sistemelor materiale. Acest studiu este costisitor și necesită o perioadă lungă de timp. Pe măsura creșterii numărului componentelor, se amplifică și cheltuielile materiale și temporale. Planificarea matematică a experimentului, necesită de asemenea un număr mare de determinări. Combinarea experimentului cu teoria termodinamică a echilibrelor fazice și a transformărilor de fază a permis crearea unor modele pentru descrierea proprietăților sistemelor materiale. Calculul teoretic al diagramelor de echilibru are avantajul folosirii unui volum mic de date termodinamice și posibilitatea utilizării tehnicii de calcul, cu soft-uri adecvate. Aceasta reduce considerabil timpul și cheltuielile pentru cercetare.

Sunt necesare crearea de metode matematice, programe și chiar limbaje speciale care să ușureze calculul computerizat al diagramelor de echilibru fazic și în general calculul în domeniul termodinamicii sistemelor fizico-chimice [15].

Este evident că proprietățile termodinamice experimentale (*PT<sub>exp</sub>*) sau calculate (*PT<sub>calc</sub>*) pot fi corelate prin sinteză sau analiză cu diagramele de echilibru fazic experimentale (*DEF<sub>exp</sub>*) sau calculate (*DEF<sub>calc</sub>*) și apoi mediate (*m*) (compatibilizate, optimizate), conform următoarelor două scheme principale de cercetare [1] :



Perspectivile construirii experimentale complete a tuturor diagramelor de echilibru binare, ternare și polinare sunt foarte îndepărtate. Sunt necesare instalații de topire de temperatură ridicată și în vid, aparatură pirometrică specială, dispozitive ultrasensibile pentru înregistrarea variației proprietăților fizice și chimice în funcție de temperatură, presiune și compoziție.

Baza de date foarte utilă în realizarea oricărui tip de diagramă de faze a fost creată în sprijinul cercetătorilor încă din 1978, când American Society for Metals (ASM) și National Institute of Standards and Technology (NIST) au inițiat un Program de Date pentru Diagrame de Echilibru ale Aliajelor, cu o finanțare inițială de 4 milioane dolari și de 10 milioane dolari până în 1992 [1].

La acest program participă cercetători din întreaga lume ce utilizează tehnica modernă de calcul. În cadrul acestuia se evaluează critic toate diagramele de echilibru realizate până în prezent, se corectează, se construiesc și se calculează noi diagrame de echilibru, care sunt introduse apoi în bănci de date. Toate

diagramele sunt înregistrate digital și tipărite (ca fișe, atlase, cărți). Analiza critică a diagramelor în sisteme ternare metalice a debutat în 1984 la Institutul Max-Planck din Stuttgart, în prezent modelarea termodinamico-matematică și analiza critică termodinamică și cristalochimică fiind aplicată la nivel mondial, în domeniul științei materialelor [1].

## **1.2 Echilibre fizico-chimice în sisteme condensate. Caracterizarea diagramelor de echilibru fazic**

Abordarea termodinamică a teoriei științei și tehnologiei materialelor este o necesitate pentru fundamentarea științifică a acestora. Echilibrele fizico – chimice și diagramele de echilibru fazic constituie un domeniu de importanță primordială, care implică în cel mai înalt grad termodinamica chimică, geometrică și analitică.

*Diagrama de echilibru fazic este reprezentarea grafică a legăturii funcționale dintre parametrii de stare (temperatură, presiune, concentrații) ai unui sistem fizico-chimic, în condiții de echilibru termodinamic [1].*

Diagramele construite experimental, calculate analitic sau termodinamic, constituie documente științifice fundamentale din care se pot extrage informații necesare în toate domeniile științei și tehnologiei materialelor. Construirea experimentală a diagramelor de echilibru este foarte laborioasă și în unele cazuri imprecisă, necesitând condiții tehnice deosebite de măsurare și analiză.

Calculule teoretice, termodinamice ale diagramelor de echilibru, pe baza proprietăților fizico-chimice ale substanțelor și utilizând tehnica nouă, soft-urile de grafică și matematică, adecvate, permit:

- construirea orientativă a diagramelor de echilibru nedeterminate încă experimental;
- completarea diagramelor de echilibru trasate parțial;
- corectarea diagramelor de echilibru experimentale:

- 
- analiza calitativă și clasificarea sistematică a tipurilor posibile de diagrame de echilibru;

Calculul termodinamic al diagramelor de echilibru este deosebit de util în următoarele cazuri: temperaturi ridicate (unde experiențele sunt foarte dificile), componenți volatili, presiuni ridicate, componenții reacționează cu materialele uzuale ale containerelor, temperaturi scăzute (când difuziunea este foarte lentă și timpul necesar pentru realizarea echilibrului este foarte îndelungat, luni, ani, zeci de ani), domenii de nemiscibilitate (lacune de solubilitate în stare lichidă), tendință mare de subrăcire a aliajelor, domenii de nemiscibilitate în stare solidă, formare de faze ordonate la temperaturi scăzute, etc. [1].

Variantele unei diagrame de echilibru binare, de exemplu, pot fi diferite prin:

- tipul diagramei de echilibru (tipul interacțiunii componenților);
- transformările de fază (curbe ce sunt în plus sau lipsesc);
- pozițiile curbelor (temperaturile transformărilor, concentrațiile fazelor în echilibru).

Cauze posibile ale deosebirilor pot fi: erorile cercetătorilor, sensibilitatea diferită a metodelor experimentale utilizate pentru construcția diagramelor, puritatea diferită a materialelor inițiale (impuritățile pot provoca apariția unor transformări eutectice), gradul diferit de apropiere de echilibru a aliajelor datorită vitezelor diferite de răcire și a duratei de menținere. Sub influența vitezei de răcire și a duratei de menținere se deplasează curbele de echilibru, pot apărea sau dispărea faze sau curbe de transformare de fază. Sunt necesare diagrame T-x-viteză de răcire și T-x-durată de menținere. Un alt factor de influență al varietății diagramelor poate fi presiunea la care se studiază echilibrul sau cantitățile diferite de material cu care se efectuează experimentele [1].



---

### **1.3 Obiectivele lucrării**

Prezenta lucrare de doctorat are ca obiectiv următoarele :

1 - Construirea unui *model matematic statistic*, pentru diagrama de echilibru fazic în sistemul ternar (Al-Cu-Si). *Stabilirea structurii și elaborarea modelului statistic*, se bazează pe utilizarea datelor experimentale ale celor trei diagrame de echilibru fazic, binare (Si-Al), (Al-Cu), (Cu-Si). Sursa de informații a tezei o constituie diagramele construite pe baza experimentului, prezentate în literatura de specialitate [1], [56], [58], [61], [96], [99].

2 - *Deducerea formei ecuațiilor modelului și calculul coeficienților din ecuații (parametrii modelului)*. Pentru fiecare diagramă binară se vor determina ecuațiile funcțiilor curbei liquidus și solidus (cap. II, III, IV) utilizate apoi la obținerea suprafețelor liquidus și solidus (cap.V) pentru sistemul ternar (Al-Cu-Si).

3 - *Reprezentarea grafică* în format 2D și 3D realizată computerizat, cu programe de prelucrare matematică a datelor, MathCAD 2000 Professional [105], CurveExpert, 3D StudioMax, Statistica, DeltaGraph5 [106], [107], din tehnica de calcul de ultimă generație.

Informațiile cele mai recente din literatura de specialitate despre diagrama Al-Cu-Si [96] indică o zonă incertă a proiecțiilor liquidus pe triunghiul de bază al diagramei ternare spațiale, în domeniul aliajelor Al-Cu-Si bogate în cupru (colțul stânga jos, pe diagrama din figura 1.1).

În diagrama ternară spațială obținută prin proiecția izotermelor de pe suprafețele liquidus și solidus se obțin informații utile asupra comportării termice a aliajelor Al-Cu-Si, în toate variațiile de concentrații (cap.V) .

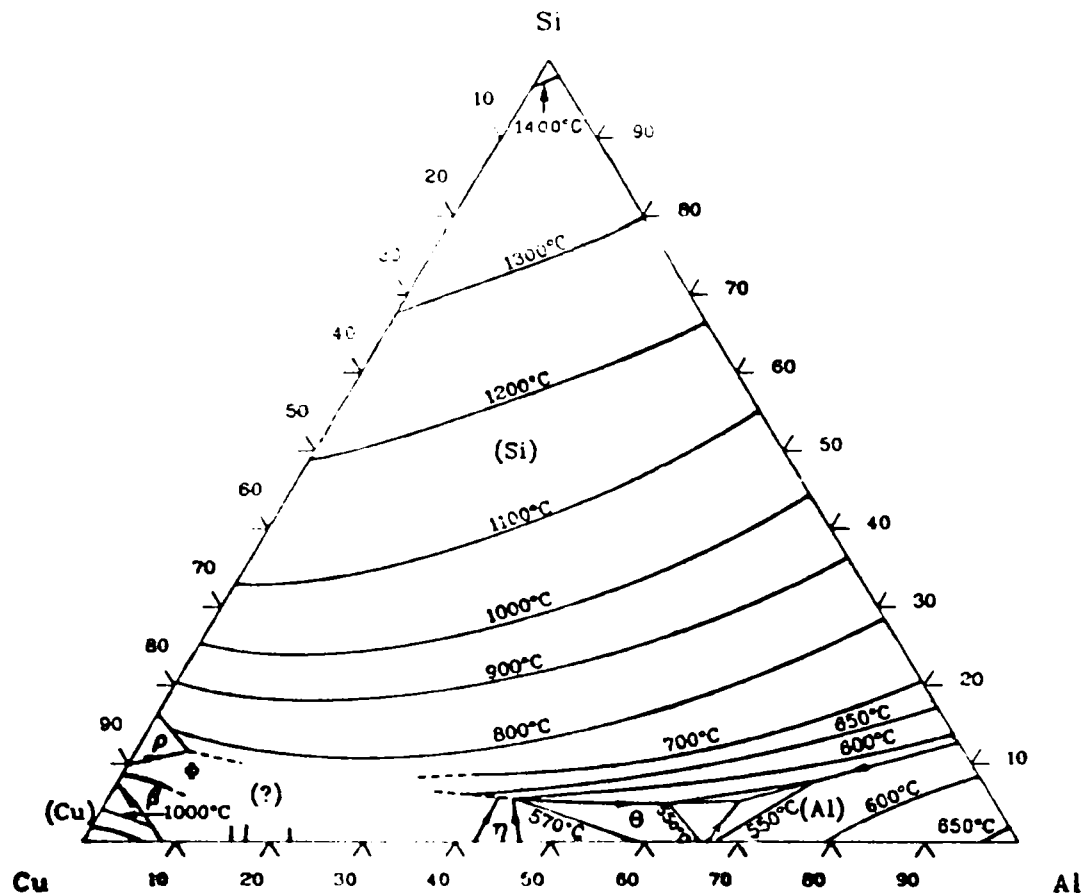


Fig. 1.1 Proiecțiile izotermelor de pe suprafața liquidus din sistemul ternar Al-Cu-Si [96]

4 - *Organizarea și realizarea experimentului* în scopul verificării modelului matematic elaborat , prin studierea comportamentului la răcire a trei aliaje din sistemul Al-Cu-Si, cu proporție diferită a componentilor:  $\text{AlSi}_6\text{Cu}_4$ ,  $\text{AlSi}_9\text{Cu}_3$ ,  $\text{AlSi}_{12}\text{Cu}$  (cap.VI).

5 - *Interpretarea și prelucrarea rezultatelor, exploatarea modelului matematic* prin proiecția suprafețelor liquidus și solidus ceea ce duce la delimitarea și restrângerea zonei eutecticului ternar (cap VI).

6 – *Prezentarea contribuțiilor originale și a concluziilor finale, referitoare la studiile și cercetările efectuate.*

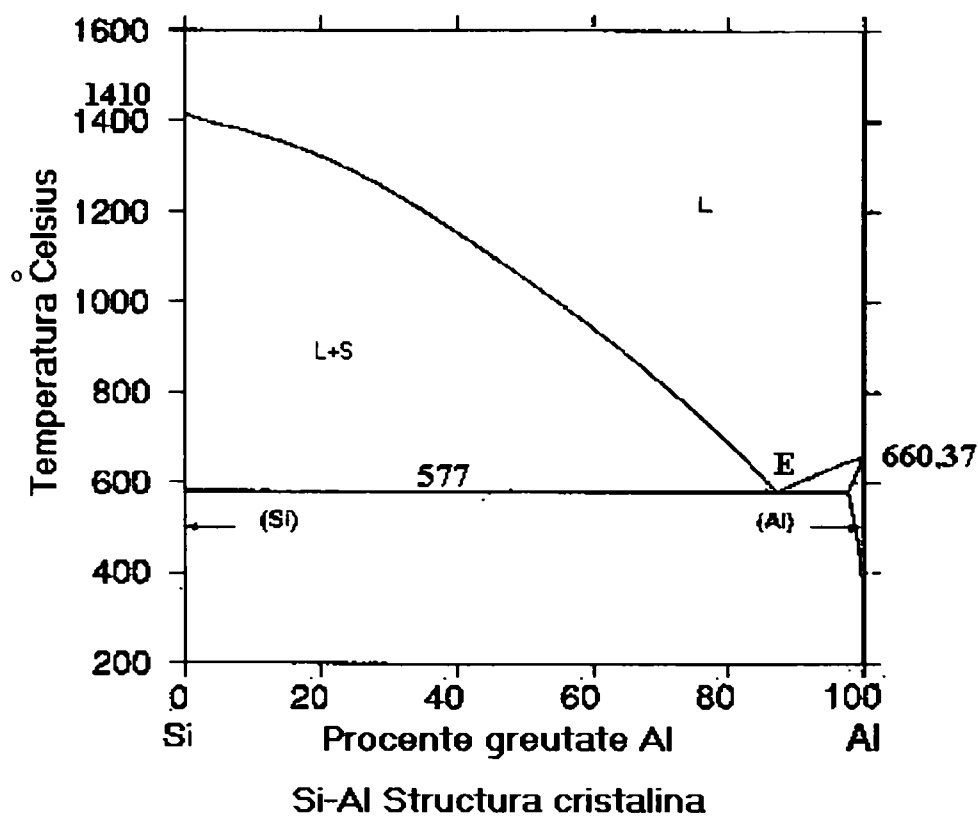
## CAPITOLUL II

## DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC Si-Al

Capitolul II prezintă diagrama de echilibru fazic a sistemului binar Si-Al (cap. 2.1), caracterizarea fazelor sistemului (cap.2.2), modele matematice de calcul ale curbei liquidus utilizând datele termice și termodinamice ale componentelor puri, Al și Si (cap. 2.3), interpretarea datelor teoretice și experimentale (cap. 2.4) și concluziile asupra modelelor matematice propuse (cap.2.5)

**2.1 Prezentarea diagramei de echilibru fazic Si-Al**

Diagrama de echilibru Si – Al ilustrată în figura 2.1 [56] prezintă domenii de solubilitate totală a componentelor în stare lichidă, solubilitate parțială în stare solidă și un punct eutectic la 12,6%Si și 577°C , temperaturile de topire a celor doi componente fiind:  $T_{top,Al} = 660,37^{\circ}C$  și  $T_{top,Si} = 1410^{\circ}C$  [1].



Faza	Simbol Pearson	Structura	Prototip	Model
(Si)	cF8	A4	C(diamant)	RK
(Al)	cF4	A1	Cu	RK

Fig. 2.1 Diagrama de echilibru fazic Si-Al [56]

După alți autori [99] punctul eutectic în sistemul Al-Si se găsește la 11,7%Si (fig.2.3). Aluminiul dizolvă în stare solidă mici cantități de siliciu, solubilitatea siliciului în soluția solidă  $\alpha$  (fig. 2.3) scăzând repede cu scăderea temperaturii. Structura metalografică a sistemului Al-Si la concentrația eutectică (fig 2.2) arată prezența siliciului solid (faza  $\beta$ ), în soluția solidă  $\alpha$ .

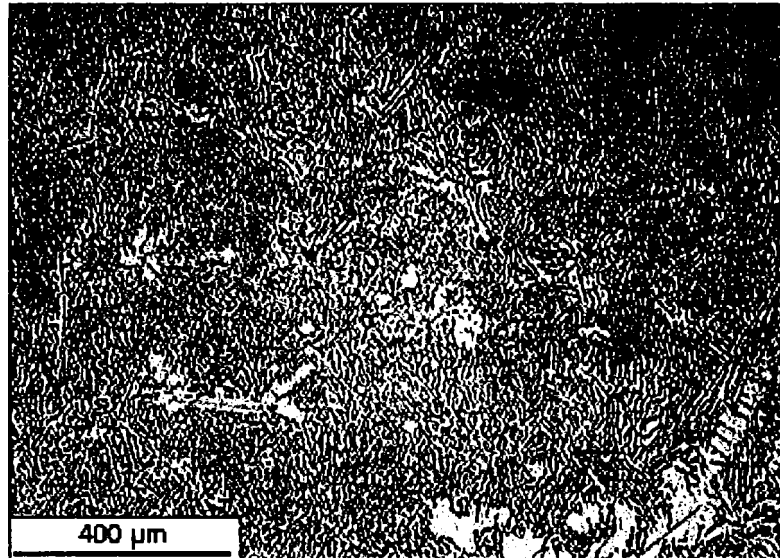


Fig. 2.2 Microstructura aliajul Al-Si eutectic (12,6% Si,  $T_{topire} = 577^{\circ}\text{C}$ )  
Siliciul are solubilitate scăzută sub temperatura eutectică. Structura prezintă siliciul solid în matricea de aluminiu (500:1).[99]

## 2.2 Caracterizarea fazelor din sistemul Al - Si

Fazele solide din diagrama Al – Si sunt [1]:

- soluția solidă de siliciu în aluminiu,  $\alpha_{Al}$ ;
- soluția solidă de aluminiu în siliciu,  $\beta_{Si}$   
(faza  $\beta_{Si}$  poate fi considerată element pur Si).
- amestecul mecanic eutectic  $E[\alpha_{Al} + \beta_{Si}]$

În total sunt trei constituenți,  $c_s = 3$ .

Deoarece la topire siliciul își schimbă caracterul legăturii chimice din covalentă în metalică, componenții atomici ai sistemului Al – Si sunt trei,  $c = 3$ :

- siliciul covalent,  $Si_c$
- siliciul metalic,  $Si_m$
- aluminiul, Al.

În stare lichidă numărul constituenților structurali este  $d = c + c_s - 1 = 5$  [1].

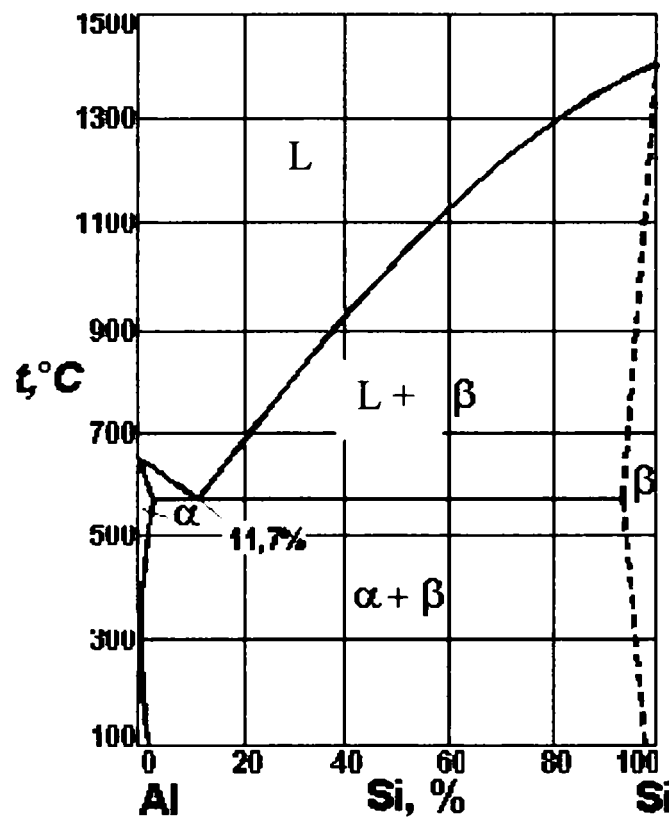


Fig.2.3 Fazele solide din diagrama Al – Si [99].

Considerându-se că soluția lichidă de aluminiu în siliciu este ideală, entalpia de topire a siliciului este  $\Delta H_{\text{Si}} = 12.100 \text{ cal/mol}$ , ecuația curbei liquidus ideală se poate scrie ca ecuație Schröder – van Laar [1]:

$$\ln x_{\text{Si}} = \frac{\Delta H_{\text{Si}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{Si}}} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.1)$$

unde

$T_{\text{Si}}$  - temperatura de topire a siliciului, 1683K

$x_{\text{Si}}$  - fracția atomică a siliciului;

R - constanta generală a gazelor (1,987 cal/mol.grad)

T - temperatura (K).

Aliajele topite bogate în aluminiu se formează cu o importantă absorbție de căldură. Valoarea maximă a căldurii de amestecare este de 1600 cal/atom-gram la  $x_{\text{Si}} = 0,25$ . Soluțiile lichide Al – Si au o entropie de amestecare de exces mare pozitivă, care atinge 1,6 cal/atom-gram la  $x_{\text{Si}} = 0,25$ .

Valorile mari pozitive ale căldurii de amestecare și entropiei de amestecare de exces în aliajele Al – Si pot fi legate de natura diferită a legăturilor interatomice în aluminiu și siliciu: în starea solidă atomii aluminiului sunt legați prin legătură chimică metalică, iar ai siliciului prin legătură covalentă. În stare lichidă aluminiul rămâne metalic, iar siliciul suferă o metalizare treptată a legăturii chimice într-un interval de temperatură, după un mecanism orientațional: hibridii  $sp^3$  se rotesc și la supraîncălziri mici se realizează o legătură chimică intermediară homeopolară de rezonanță. Ruperea legăturilor covalente din siliciul lichid prezent în topituri Al–Si cere un consum de energie și este însoțită de creșterea amplitudinii oscilațiilor termice ale atomilor.

Pentru aliajele Al –Si studiul proprietăților și structurii în stare lichidă, are pe lângă un interes teoretic fundamental și o deosebită importanță practică deoarece topiturile Al-Si constituie mediul în care se realizează procesele de interacțiune a elementelor de aliere, de rafinare, de modificare, etc. Starea topiturii determină cinetica și rezultatele acestor procese.

Comparând rezultatele cercetărilor termodinamice, structurale cu rezultatele studierii variației proprietăților fizice (vâscozitate, electroconductivitate, densitate, tensiune superficială, coeficienți de difuziune) în funcție de compoziție rezultă că siluminurile topite au o structură complexă care variază în funcție de temperatură și compoziție [82].

### **2.3 Calculul termodinamic al curbei liquidus din diagrama de echilibru Si - Al**

Curba liquidus din diagrama Si-Al (fig. 2.1) este cuprinsă între punctele  $T_{Si}$  -eutectic(E)-  $T_{Al}$  și separă domeniul monofazic lichid de domeniul bifazic lichid-solid. Calculul termodinamic al curbei liquidus se efectuează în funcție de datele termice și termodinamice ale componentilor sistemului, Si și Al, de interacțiunea între speciile atomice diferite, considerându-se cazul soluției

lichide ideale și neideale (de tip regular) [1], [6]. Datele experimentale pentru sistemul Si-Al s-au preluat din literatura de specialitate [1]

[1], [2], [56]: Principalele puncte de pe diagrama de echilibru fazic Si-Al sunt, conform

$T_{Si} = 1683K = 1410^{\circ}C$ , temperatura de topire a siliciului;  
 $T_{Al} = 933K = 660^{\circ}C$ , temperatura de topire a aluminiului;  
 $T_E = 850K = 577^{\circ}C$ , temperatura punctului eutectic;  
 $C_{Al}^E = 87,4\% Al$ , concentrația aluminiului în amestecul eutectic  
 $x_{Al}^E = 0,87835$ , fracția atomică a aluminiului în amestecul eutectic.

### **2.3.1 Curba liquidus $T_{Si} - E$**

1- Cazul când soluția lichidă este ideală; faza solidă constituie un component pur; entalpia de topire  $\Delta H_{Si}$  nu depinde de temperatură deoarece variația capacității calorice a siliciului la trecerea din starea lichidă în starea solidă este considerată zero:  $\Delta C_{P,Si} = C_{P,Si}^L - C_{P,Si}^S = 0$ .

Ecuția curbei liquidus se scrie [1]:

$$T = \frac{\Delta H_{Si}}{\Delta S_{Si} - R \cdot \ln(1 - x_{Al}^L)} \quad (2.2)$$

unde :  $\Delta H_{Si}$  – entalpia de topire a Siliciului ( $\Delta H_{Si} = 12100 \text{ cal/mol}$ ) [1] [3]

$T_{Si}$ - temperatura de topire ( $T_{Si} = 1683K = 1410^{\circ}C$ ) [1],[3]

$\Delta S_{Si}$  -entropia de topire a componentului solid Siliciu, egală cu raportul dintre entalpia de topire  $\Delta H_{Si}$  și temperatura de topire  $T_{Si}$  ( $\Delta S_{Si} = 7,189 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$ ) [1], [118]:

$$\Delta S_{Si} = \frac{\Delta H_{Si}}{T_{Si}} \quad (2.3)$$

$x_{Al}^L$  – fracția atomică a aluminiului în soluția lichidă.

R- constanta generală a gazelor ( $R = 1,897 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$ )

Astfel, ecuația (2.2) devine funcția F1 :

$$T = \frac{12100}{7.189 - 1.987 \cdot \ln(1 - x_{Al}^L)} \quad (2.4)$$

Valorile funcției F1 sunt date în tabelul 2.1, calculele fiind efectuate cu programul MathCAD 2000 Professional.

Tabelul 2.1

$x_{Al}^L$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
T[K]	1683,0	1635,4	1585,3	1532,0	1474,8	1412,5	1343,0
$x_{Al}^L$	0,7	0,8	0,85	0,9	0,95	0,97	0,98
T[K]	1262,8	1164,9	1104,1	1028,5	920,7	854,7	808,7

Datele experimentale ale curbei liquidus  $T_{Si-E}$  [1], notată curba experimentală Ex1, sunt prezentate în tabelul 2.2:

Tabelul 2.2

$x_{Al}^L$	0	0,03	0,21	0,35	0,46	0,56	0,65
T[K]	1683	1673	1573	1473	1373	1273	1173
$x_{Al}^L$	0,73	0,81	0,87	0,88			
T[K]	1073	973	873	850			

Pentru reprezentarea grafică a valorilor din tabelul 2.1, programul MathCAD discretizează datele într-un tabel, prin instrucțiunea “data”, introducând variabilele de program  $Y=T[K]$  pe coloana 0 și  $X=x_{Al}^L$  pe coloana 1, pentru funcția F1. Coloanele 2 și 3 conțin datele experimentale [1] pentru variabilele T[K] respectiv  $x_{Al}^L$  ale curbei Ex1 (tabelul 2.2). Graficul din figura 2.4 reprezintă curba funcției F1 și curba experimentală Ex1.



data :=

	0	1	2	3
0	1683	0	1683	0
1	1635.4	0.1	1673	0.03
2	1585.3	0.2	1573	0.21
3	1532	0.3	1473	0.35
4	1474.8	0.4	1373	0.46
5	1412.5	0.5	1273	0.56
6	1343	0.6	1173	0.65
7	1262.8	0.7	1073	0.73
8	1164.9	0.8	973	0.81
9	1104.1	0.85	873	0.87
10	1028.5	0.9	850	0.88
11	920.7	0.95	850	0.88
12	854.7	0.97	850	0.88

Y := data (0)

X := data (1)

Y1 := data (2)

X1 := data (3)

TemperaturaF1 := Y Fractia\_atomicaF1 := X TemperaturaEx1 := Y1 Fractia\_atomicaEx1 := X1

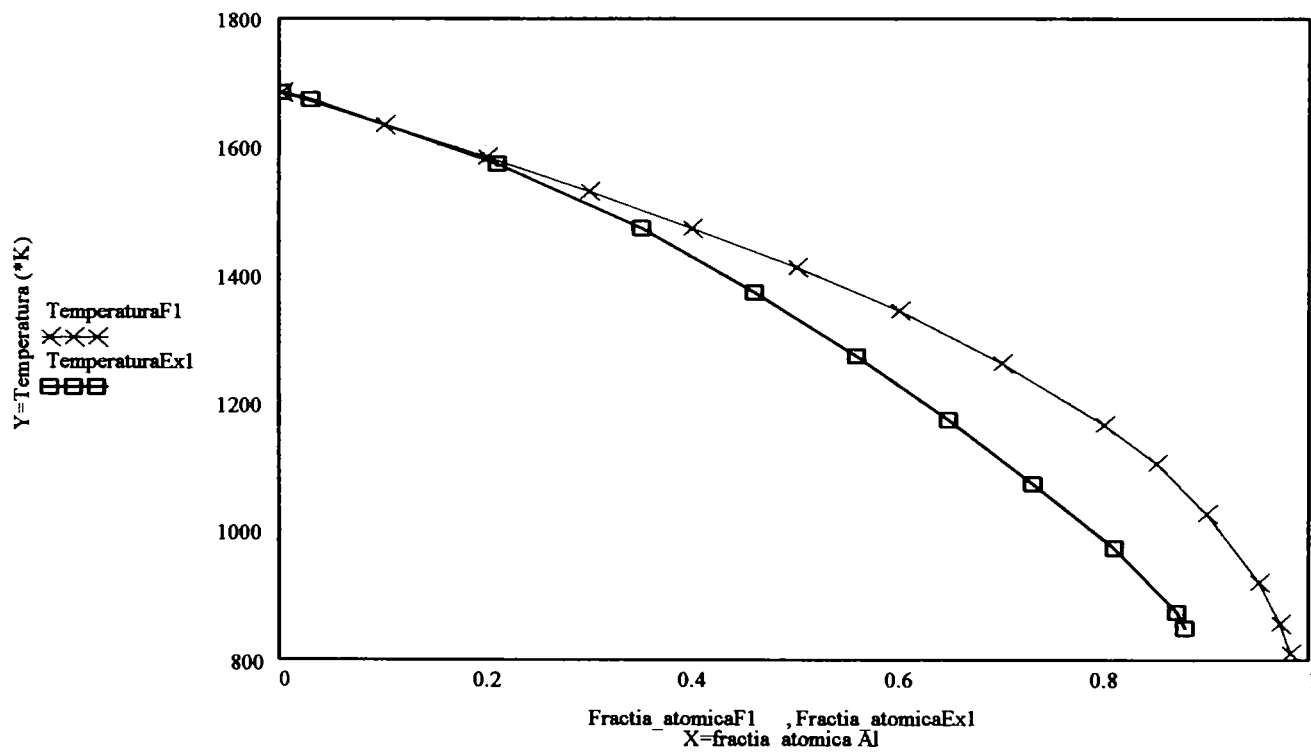


Fig.2.4 Curba funcției F1 și curba liquidus experimentală Ex1.

2- Soluția lichidă este ideală: faza solidă este componentul Si pur; entalpia de topire,  $\Delta H_{Si}$  și entropia de topire  $\Delta S_{Si}$  depind de temperatură deoarece variația capacității calorice a siliciului la trecerea din starea lichidă în starea solidă se exprimă:  $\Delta C_{p,Si} \neq 0$ .

$$\Delta C_{p,Si} = C_{p,Si}^L - C_{p,Si}^S \neq 0.$$

Se consideră următoarele expresii ale capacităților calorice ale fazelor în funcție de temperatură [1], [10]:

$$C_{p,Si}^S = a_{Si} + b_{Si}T + c_{Si}T^2 + d_{Si}T^{-2} \quad (2.5)$$

$$C_{p,Si}^L = (C_{p,Si}^S)_{T_{Si}} = a_{Si} + b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2} = \text{const.} \quad (2.6)$$

în care  $a_{Si}$ ,  $b_{Si}$ ,  $c_{Si}$ ,  $d_{Si}$ , sunt constante specifice elementului pur Si [103].

Atunci,

$$\Delta C_{p,Si} = C_{p,Si}^L - C_{p,Si}^S = b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2} - (b_{Si}T + c_{Si}T^2 + d_{Si}T^{-2})$$

relația lui Kirchhoff:

$$(\Delta H_{Si})_T = \Delta H_{Si} + \int_{T_{Si}}^T \Delta C_{p,Si} \cdot dT \quad (2.7)$$

se exprimă în cazul transformării:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{tr,Si})_T = \Delta H_{tr,Si} + \int_{T_{Si}}^T \Delta C_{p,Si} \cdot dT = \Delta H_{Si} + (T-T_{Si}) (b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) - \\ - \left[ \frac{b_{Si}}{2}(T^2 - T_{Si}^2) + \frac{c_{Si}}{3}(T^3 - T_{Si}^3) + d_{Si} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.8)$$

Entropia de transformare:

$$(\Delta S_{tr,Si})_T = \Delta S_{tr,Si} + \int_{T_{Si}}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (2.9)$$

Devine:

$$\begin{aligned} (\Delta S_{Si})_T = \Delta S_{Si} + \int_{T_{Si}}^T \frac{\Delta C_{p,Si}}{T} dT = \Delta S_{Si} + (b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) \ln \frac{T}{T_{Si}} - \\ - \left[ b_{Si}(T - T_{Si}) + \frac{c_{Si}}{2}(T^2 - T_{Si}^2) + \frac{d_{Si}}{2} \left( \frac{1}{T_{Si}^2} - \frac{1}{T^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Aplicând relația energiei libere Gibbs (potențialul termodinamic izobar) a transformării,  $\Delta G_{tr,Si}$  [1]:

$$(\Delta G_{tr,Si})_T = (\Delta H_{tr,Si})_T - T(\Delta S_{tr,Si})_T \quad (2.11)$$

se obține:

$$\begin{aligned} (\Delta G_{Si})_T = & \Delta H_{Si} + (T-T_{Si})(b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) - \\ & - \left[ \frac{b_{Si}}{2}(T^2 - T_{Si}^2) + \frac{c_{Si}}{3}(T^3 - T_{Si}^3) + d_{Si} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) \right] - \\ & T \left[ \Delta S_{Si} + (b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) \ln \frac{T}{T_{Si}} - \left[ b_{Si}(T - T_{Si}) + \frac{c_{Si}}{2}(T^2 - T_{Si}^2) + d_{Si} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Prin explicitarea termenului  $\Delta S_{tr,Si}$  analog relației (2.3) se ajunge la ecuația:

$$\begin{aligned} (\Delta G_{Si})_T = & \Delta H_{Si} + (T-T_{Si})(b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) - \\ & - \left[ \frac{b_{Si}}{2}(T^2 - T_{Si}^2) + \frac{c_{Si}}{3}(T^3 - T_{Si}^3) + d_{Si} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) \right] - \\ & \left[ \Delta H_{Si} \frac{T}{T_{Si}} + T(b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) \ln \frac{T}{T_{Si}} - \left[ b_{Si}(T - T_{Si}) + \frac{c_{Si}}{2}(T^2 - T_{Si}^2) + d_{Si} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} (\Delta G_{Si})_T = & \Delta H_{Si} \left( 1 - \frac{T}{T_{Si}} \right) - T(b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) \cdot \left( \ln \frac{T}{T_{Si}} + \frac{T_{Si}}{T} - 1 \right) + \frac{b_{Si}}{2}(T - T_{Si})^2 + \\ & + c_{Si} \cdot T \left( \frac{T^2}{6} + \frac{T_{Si}^3}{3T} - \frac{T_{Si}^2}{2} \right) + \frac{d_{Si}T}{2} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right)^2 \end{aligned} \quad (2.14)$$

În ecuația (2.14) se notează cu  $M_{Si}$  expresia:

$$M_{Si} = (b_{Si}T_{Si} + c_{Si}T_{Si}^2 + d_{Si}T_{Si}^{-2}) \cdot \left( \ln \frac{T}{T_{Si}} + \frac{T_{Si}}{T} - 1 \right) - \frac{b_{Si}}{2T}(T - T_{Si})^2 -$$

$$-c_{Si} \cdot \left( \frac{T^2}{6} + \frac{T_{Si}^3}{3T} - \frac{T_{Si}^2}{2} \right) - \frac{d_{Si}}{2} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right)^2 \quad (2.15)$$

Astfel (2.13) se scrie sub o formă similară:

$$(\Delta G_{Si})_T = \Delta H_{Si} \left( 1 - \frac{T}{T_{Si}} \right) - T \cdot M_{Si} \quad (2.16)$$

Dacă  $\Delta H_{tr, Si}$  și  $\Delta S_{tr, Si}$  depind de temperatură, în locul relației (2.1) se utilizează ecuația [1]:

$$\ln x_{Si}^L = \frac{\Delta H_{tr, Si}}{R} \left( \frac{1}{T_{tr, Si}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{M_{Si}}{R} \quad (2.17)$$

care adaptată exemplului studiat devine:

$$\ln x_{Si}^L = \frac{\Delta H_{tr, Si}}{R} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{M_{Si}}{R} = \ln(1 - x_{Al}^L) \quad (2.18)$$

de unde :

$$x_{Al}^L = 1 - \exp \left[ \frac{\Delta H_{Al}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{M_{Si}}{R} \right] \quad (2.19)$$

La această ecuație se poate ajunge și din:

$$(\Delta G_{Si})_T = -RT \ln x_{Si}^L = -RT \ln(1 - x_{Al}^L) \quad (2.20)$$

Prin urmare, pornind de la expresiile capacităților calorice (2.5) și (2.6) se ajunge la o relație ce reprezintă ecuația curbei liquidus  $T_{Si} - E$ :

$$x_{Al}^L = 1 - \exp \left\{ \frac{\Delta H_{Si}}{R} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{R} \left[ \left( b_{Si} \cdot T_{Si} + c_{Si} \cdot T_{Si}^2 + d_{Si} T_{Si}^{-2} \right) \cdot \left( \ln \frac{T}{T_{Si}} + \frac{T_{Si}}{T} - 1 \right) - \frac{b_{Si}}{2T} \cdot (T - T_{Si})^2 - c_{Si} \left( \frac{T^2}{6} + \frac{T_{Si}^3}{3T} - \frac{T_{Si}^2}{2} \right) - \frac{d_{Si}}{2} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.21)$$

Capacitatea calorică a siliciului solid în intervalul de temperatură 298-1683K  
variază conform relației [1]:

$$C_{p, Si}^S = a_{Si} + b_{Si}T + d_{Si}T^{-2} = 5.70 + 1.02 \cdot 10^{-3}T - 1.06 \cdot 10^5 T^{-2}, \left[ \frac{cal}{mol \cdot grad} \right] \quad (2.22)$$

ecuația (2.21) reducându-se la forma:

$$x_{Al}^L = 1 - \exp \left\{ \frac{\Delta H_{Si}}{R} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{R} \left[ \left( b_{Si} \cdot T_{Si} + d_{Si} T_{Si}^{-2} \right) \cdot \left( \ln \frac{T}{T_{Si}} + \frac{T_{Si}}{T} - 1 \right) - \frac{b_{Si}}{2T} \cdot (T - T_{Si})^2 - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{d_{Si}}{2} \left( \frac{1}{T_{Si}} - \frac{1}{T} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.23)$$

Înlocuind valorile  $\Delta H_{Si}$ ,  $T_{Si}$ ,  $b_{Si}$ ,  $d_{Si}$ ,  $R$  cu valorile lor numerice ( $b_{Si}=1,02 \cdot 10^{-3}$ ;  $d_{Si}=1,06 \cdot 10^5$ ):

$$x_{Al}^L = 1 - \exp \left\{ \frac{12000}{1.987} \left( \frac{1}{1683} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{1.987} \left[ \left( 1.02 \cdot 10^{-3} \cdot 1683 - \frac{1.06 \cdot 10^5}{1683^2} \right) \cdot \left( \ln \frac{T}{1683} + \frac{1683}{T} - 1 \right) - \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{1.02 \cdot 10^{-3}}{2T} \cdot (T - 1683)^2 - \frac{1.06 \cdot 10^5}{2} \left( \frac{1}{1683} - \frac{1}{T} \right)^2 \right] \right\} \quad (2.24)$$

Această funcție se notează cu F2, și valorile ei sunt date în tabelul 2.3:

Tabelul 2.3

T[K]	1683	1573	1473	1373	1273
$x_{Al}^L$	0	0,22351	0,40279	0,55765	0,68715
T[K]	1173	1073	973	873	833
$x_{Al}^L$	0,7911	0,87035	0,87035	0,96357	0,97366

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției F2: T[K] respectiv  $x_{Al}^L$  (tabelul 2.3), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale Ex1 din tabelul 2.2 pentru T[K] respectiv  $x_{Al}^L$ :

data :=

	0	1	2	3
0	1683	0	1683	0
1	1573	0.22	1673	0.03
2	1473	0.4	1573	0.21
3	1373	0.56	1473	0.35
4	1273	0.69	1373	0.46
5	1173	0.79	1273	0.56
6	1073	0.87	1173	0.65
7	973	0.93	1073	0.73
8	873	0.96	973	0.8
9	833	0.97	873	0.87
10	833	0.97	850	0.88
11	833	0.97	850	0.88
12	833	0.97	850	0.88
13	833	0.97	850	0.88

Y := data (0)    X := data (1)    Y1 := data (2)    X1 := data (3)

TemperaturaF2 := Y    Fractia\_atomicaF2 := X    TemperaturaEx1 := Y1    Fractia\_atomicaEx := X1

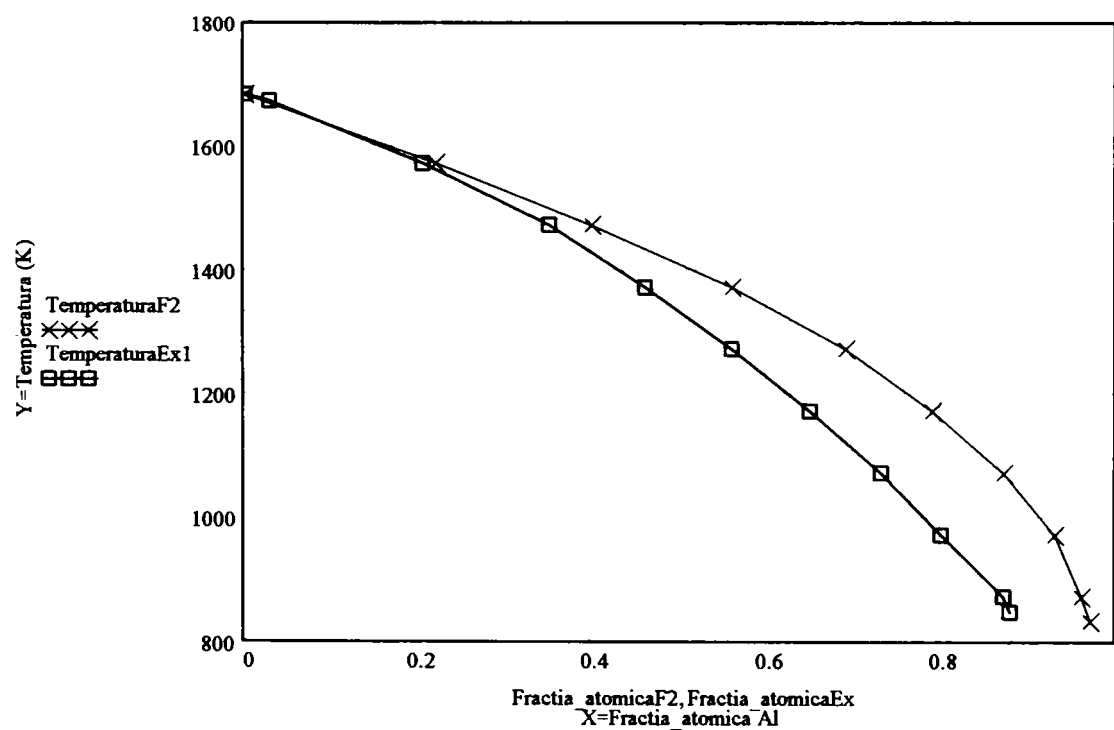


Fig.2.5 Curba funcției F2 și curba liquidus experimentală Ex1

3- Soluția lichidă este regulară [1], [6], [8]; relația de dependență a entalpiei parțial molare de exces  $\bar{H}_{Si,ex}^L$ , a soluției lichide, în funcție de compoziție este următoarea [1]:

$$\bar{H}_{Si,ex}^L = \omega(1 - x_{Si}^L)^2 = \omega(x_{Al}^L)^2 \quad (2.25)$$

-  $\omega$  este parametrul de interacțiune între atomi, în cazul sistemelor binare fiind independent de temperatură și concentrație [2], [6]. Pentru soluția lichidă Si-Al are valoarea  $\omega = -3000 \text{ cal/mol}$  [1], [50].

-  $\bar{H}_{Si,ex}^L$ , entalpia parțial molară de exces, o funcție termodinamică de exces care definește diferența dintre funcția termodinamică de amestecare pentru soluția reală și ideală [1].

Faza solidă este considerată componentul Si pur, iar entalpia de topire a acestui component,  $\Delta H_{Si}$  nu depinde de temperatură. În cazul soluției regulate, ecuația curbei liquidus  $T_{Si-E}$ , devine:

$$T = \frac{\Delta H_{Si} - \bar{H}_{Si,ex}^L}{\Delta S_{Si} - R \cdot \ln x_{Si}^L} = \frac{\Delta H_{Si} + \omega(x_{Al}^L)^2}{\Delta S_{Si} - R \cdot \ln(1 - x_{Al}^L)} \quad (2.26)$$

Înlocuind valorile  $\Delta H_{Si}$ ,  $\Delta S_{Si}$ ,  $\omega$ ,  $R$  în ecuația (2.26), se obține:

$$T = \frac{12100 - 3000(x_{Al}^L)^2}{7,189 - 1,987 \cdot \ln(1 - x_{Al}^L)} \quad (2.27)$$

Se notează aceasta funcție cu F3, valorile calculate fiind date în tabelul 2.4:

Tabelul 2.4.

$x_{Al}^L$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
T[K]	1683,0	1631,4	1569,6	1497,9	1416,3	1324,9	1223,1
$x_{Al}^L$	0,7	0,8	0,85	0,9	0,95	0,97	0,98
T[K]	1109,4	980	906,3	821,9	714,7	655,3	616,1

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției F3: T[K] respectiv  $x_{Al}^L$  (tabelul 2.4) iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale din tabelul 2.2 pentru T[K] respectiv  $x_{Al}^L$ . Graficul funcției F3 și curba liquidus experimentală Ex1 sunt redată în figura 2.6.

data :=

	0	1	2	3
0	1683	0	1683	0
1	1631.4	0.1	1673	0.03
2	1569.6	0.2	1573	0.21
3	1497.9	0.3	1473	0.35
4	1416.3	0.4	1373	0.46
5	1324.9	0.5	1273	0.56
6	1223.1	0.6	1173	0.65
7	1109.4	0.7	1073	0.73
8	980	0.8	973	0.8
9	906.3	0.85	873	0.87
10	821.9	0.9	850	0.88
11	714.7	0.95	850	0.88
12	655.3	0.97	850	0.88
13	616.1	0.98	850	0.88
14				

Y := data <0>    X := data <1>    Y1 := data <2>    X1 := data <3>

TemperaturaF3 := Y Fractia\_atomicaF3 := X TemperaturaEx1 := Y1 Fractia\_atomicaEx1 := X1

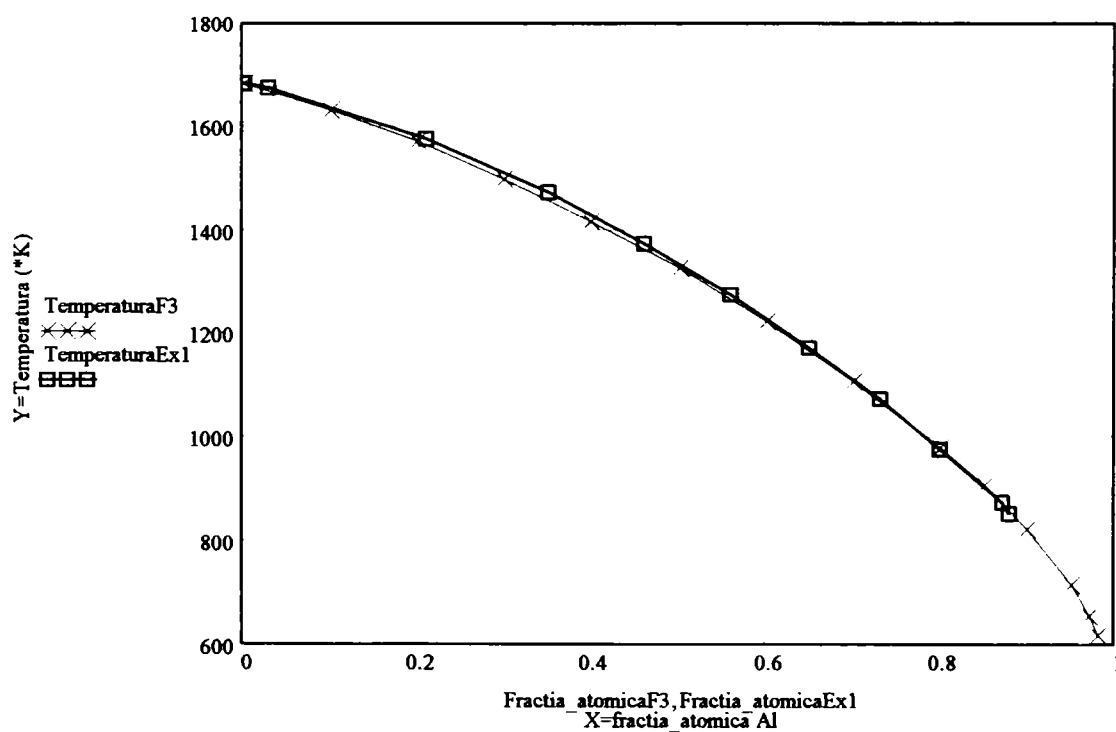


Fig.2.6 Curba funcției F3 și curba liquidus experimentală Ex1

Funcțiile F1, F2, F3 și curba liquidus experimentală sunt prezentate pe același grafic în figura 2.7. Tabelul din MathCAD conține datele din: tabelul 2.1 (pentru F1) pe coloanele 0 și 1, tabelul 2.4 (F3) pe coloanele 2 și 3, tabelul 2.3 (F2) pe coloanele 4 și 5, tabelul 2.2 (liquidus Ex1) pe coloanele 6 și 7.



data :=

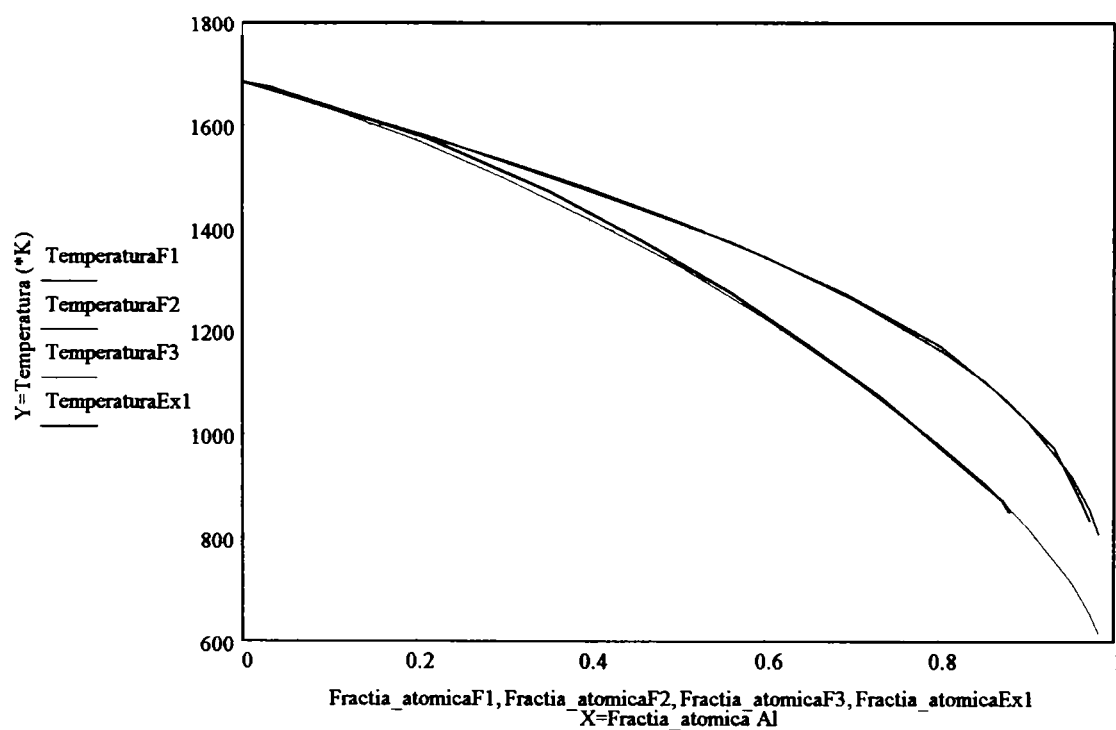
	0	1	2	3	4	5	6	7
0	1683	0	1683	0	1683	0	1683	0
1	1635.4	0.1	1631.4	0.1	1573	0.22	1673	0.03
2	1585.3	0.2	1569.6	0.2	1473	0.4	1573	0.21
3	1532	0.3	1497.9	0.3	1373	0.56	1473	0.35
4	1474.8	0.4	1416.3	0.4	1273	0.69	1373	0.46
5	1412.5	0.5	1324.9	0.5	1173	0.8	1273	0.56
6	1343	0.6	1223.1	0.6	1073	0.87	1173	0.65
7	1262.8	0.7	1109.4	0.7	973	0.93	1073	0.73
8	1164.9	0.8	980	0.8	873	0.96	973	0.8
9	1104.1	0.85	906.3	0.85	833	0.97	873	0.87
10	1028.5	0.9	821.9	0.9	833	0.97	850	0.88
11	920.7	0.95	714.7	0.95	833	0.97	850	0.88
12	854.7	0.97	655.3	0.97	833	0.97	850	0.88
13	808.7	0.98	616.1	0.98	833	0.97	850	0.88
14								
15								

Y1 := data <0>      X1 := data <1>      Y2 := data <2>      X2 := data <3>

TemperaturaF1 := Y1 Fractia\_atomicaF1 := X1      TemperaturaF3 := Y2      Fractia\_atomicaF3 := X2

Y3 := data <4>      X3 := data <5>      Y4 := data <6>      X4 := data <7>

TemperaturaF2 := Y3      Fractia\_atomicaF2 := X3      TemperaturaEx1 := Y4      Fractia\_atomicaEx1 := X4



F1 ——— ; F2 ——— ; F3 ——— ; Experimental 1 ———

Fig. 2.7 Curbele funcțiilor F1, F2, F3 , și curba liquidus experimentală Ex1

### 2.3.2 Curba liquidus $T_{Al} - E$

1- Soluția lichidă este ideală; faza solidă constituie un component pur; entalpia de topire  $\Delta H_{Al}$  nu depinde de temperatură deoarece valoarea capacității calorice la presiune constantă a aluminiului, la trecerea din faza lichidă în faza solidă rămâne constantă,  $\Delta C_{P,Al} = C_{P,Al}^L - C_{P,Al}^S = 0$ .

Ecuția curbei liquidus în acest caz se exprimă:

$$T = \frac{\Delta H_{Al}}{\Delta S_{Al} - R \cdot \ln(x_{Al}^L)} \quad (2.28)$$

Unde  $\Delta S_{Al}$  este entropia de topire a componentului solid Al, egală cu raportul dintre entalpia de topire și temperatura de topire:

$$\Delta S_{Al} = \frac{\Delta H_{Al}}{T_{Al}} \quad (2.29)$$

Pentru elementul aluminiu ,datele termice și termodinamice sunt:

$$T_{Al} = 933,37K = 660,37^\circ C \quad \text{temperatura de topire [56], [98]}$$

$$\Delta H_{Al} = 2570 \text{ cal/mol [1], [70]}$$

$$\Delta S_{Al} = 2,754 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad. [1]}$$

Relația (2.28) devine funcția F4 după înlocuirea cu valorile numerice :

$$T = \frac{2570}{2,754 - 1,987 \cdot \ln(x_{Al}^L)} \quad (2.30)$$

Valorile acestei funcții sunt calculate în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5. Valorile funcției F4

$x_{Al}^L$	0,85	0,86	0,87	0,88	0,89	0,90	0,91	0,92
T[K]	835,2	841,6	847,9	854,3	860,8	867,2	873,7	880,2
$x_{Al}^L$	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
T[K]	886,7	893,3	899,8	906,4	913,1	919,7	926,4	933

Datele experimentale determinate [1] pentru curba liquidus  $T_{Al}-E$  , numită curba experimentală Ex2, sunt prezentate în tabelul 2.6

Tabelul 2.6

$x_{Al}^L$	0,87	0,91	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
T[K]	850	873	901	905,2	913	920	927	933

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției F4:  $T[K]$  respectiv  $x_{Al}^L$  (tabelul 2.5), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale din tabelul 2.6 pentru  $T[K]$  respectiv  $x_{Al}^L$ . Reprezentarea grafică a funcției F4 și a curbei liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex2 este dată în figura 2.8

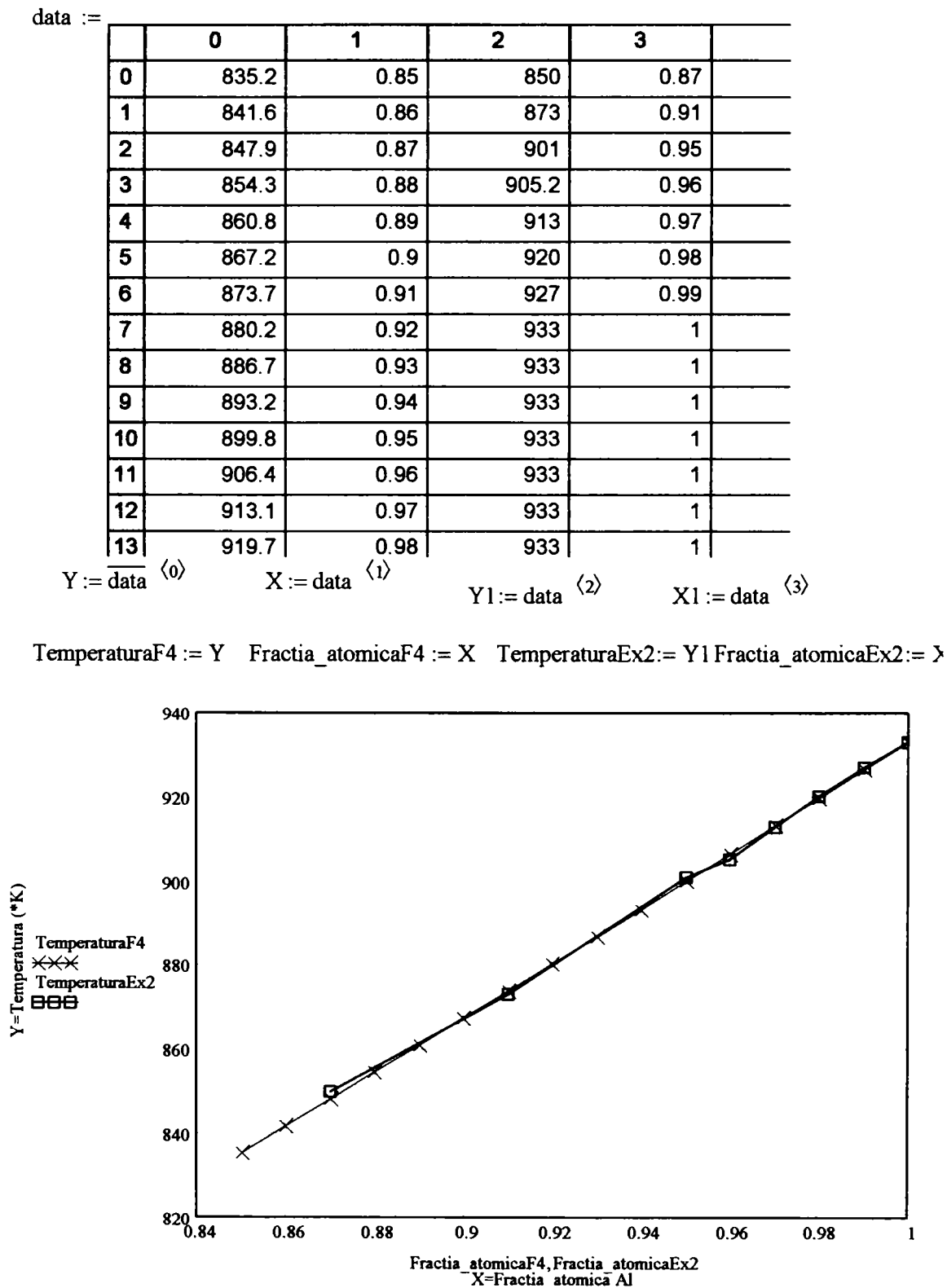


Fig.2.8 Graficul funcției F4 și curba liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex2

2- Soluția lichidă este ideală: faza solidă este componentul Si pur; entalpia de topire,  $\Delta H_{Al}$  și entropia de topire  $\Delta S_{Al}$  depind de temperatură deoarece  $\Delta C_{p,Al} \neq 0$ .

$$\Delta C_{p,Al} = C_{p,Al}^L - C_{p,Al}^S \neq 0.$$

Se consideră [1]:

$$C_{p,Al}^S = a_{Al} + b_{Al}T + c_{Al}T^2 + d_{Al}T^{-2} \quad (2.31)$$

$$C_{p,Al}^L = (C_{p,Al}^S)_{T_{Al}} = a_{Al} + b_{Al}T_{Al} + c_{Al}T_{Al}^2 + d_{Al}T_{Al}^{-2} = \text{const.} \quad (2.32)$$

expresiile capacităților calorice la presiune constantă,  $C_{p,Al}^S$  și  $C_{p,Al}^L$  ale componentului aluminiu în faza solidă și lichidă, în care  $a_{Al}$ ,  $b_{Al}$ ,  $c_{Al}$ ,  $d_{Al}$ , sunt constante specifice elementului Al [103], urmând același procedeu de calcul ca și pentru obținerea ecuației (2.21). Se obține ecuația curbei liquidus  $T_{Al} - E$ :

$$x_{Al}^L = \exp \left\{ \frac{\Delta H_{Al}}{R} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{R} \left[ \begin{aligned} & (b_{Al} \cdot T_{Al} + c_{Al} \cdot T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}) \cdot \left( \ln \frac{T}{T_{Al}} + \frac{T_{Al}}{T} - 1 \right) \\ & - \frac{b_{Al}}{2T} \cdot (T - T_{Al})^2 - c_{Al} \left( \frac{T^2}{6} + \frac{T_{Al}^3}{3T} - \frac{T_{Al}^2}{2} \right) - \frac{d_{Al}}{2} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right)^2 \end{aligned} \right] \right\} \quad (2.33)$$

Capacitatea calorică a aluminiului solid în intervalul de temperatură

298-933K variază conform relației [1]:

$$C_{p,Al}^S = a_{Al} + b_{Al}T = 4.94 + 2.96 \cdot 10^{-3}T, \left[ \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{grad}} \right] \quad (2.34)$$

expresia matematică (2.33) a fracției atomice  $x_{Al}$  devine:

$$x_{Al}^L = \exp\left\{\frac{\Delta H_{Al}}{R}\left(\frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{1}{R}\left[(b_{Al} \cdot T_{Al}) \cdot \left(\ln \frac{T}{T_{Al}} + \frac{T_{Al}}{T} - 1\right) - \frac{b_{Al}}{2T} \cdot (T - T_{Al})^2\right]\right\}$$

$$x_{Al}^L = \exp\left\{\frac{\Delta H_{Al}}{R}\left(\frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T}\right) + \frac{b_{Al}}{R}\left[T_{Al}\left(\ln \frac{T}{T_{Al}}\right) + \frac{1}{2T} \cdot (T_{Al}^2 - T^2)\right]\right\} \quad (2.35)$$

Prin înlocuirea mărimilor termodinamice  $\Delta H_{Al}$ ,  $T_{Al}$ ,  $b_{Al}$ ,  $R$  cu valorile numerice se ajunge la ecuația funcției F5 :

$$x_{Al}^L = \exp\left\{\frac{2570}{1.987}\left(\frac{1}{933} - \frac{1}{T}\right) + \frac{2.96 \cdot 10^{-3}}{R}\left[(933)\left(\ln \frac{T}{933}\right) + \frac{1}{2 \cdot T} \cdot (933_{Al}^2 - T^2)\right]\right\}$$

(2.36)

Valorile funcției F5 sunt calculate în tabelul 2.7:

Tabelul 2.7

$x_{Al}^L$	0,84697	0,86263	0,87822	0,89374	0,90918	0,92453
T,[K]	833	843	853	863	873	883
$x_{Al}^L$	0,94039	0,95499	0,97009	0,98509	1	-
T,[K]	893	903	913	923	933	-

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției F5: T[K] respectiv  $x_{Al}^L$  (tabelul 2.7), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale din tabelul 2.6 pentru T[K] respectiv  $x_{Al}^L$  pentru Ex2. Reprezentarea grafică a funcției F5 și a curbei liquidus  $T_{Al}$ -E experimentală Ex2 este dată în fig. 2.9.

data :=

	0	1	2	3
0	833	0.85	850	0.87
1	841	0.86	873	0.91
2	853	0.88	901	0.95
3	853	0.88	905.2	0.96
4	873	0.91	913	0.97
5	873	0.91	920	0.98
6	893	0.94	927	0.99
7	893	0.94	933	1
8	913	0.97	933	1
9	913	0.97	933	1
10	933	1	933	1

Y := data <0>    X := data <1>    Y1 := data <2>    X1 := data <3>

TemperaturaF5 := YFractia\_atmica := X    TemperaturaEx2 := Y1 Fractia\_atmicaEx2 := X1

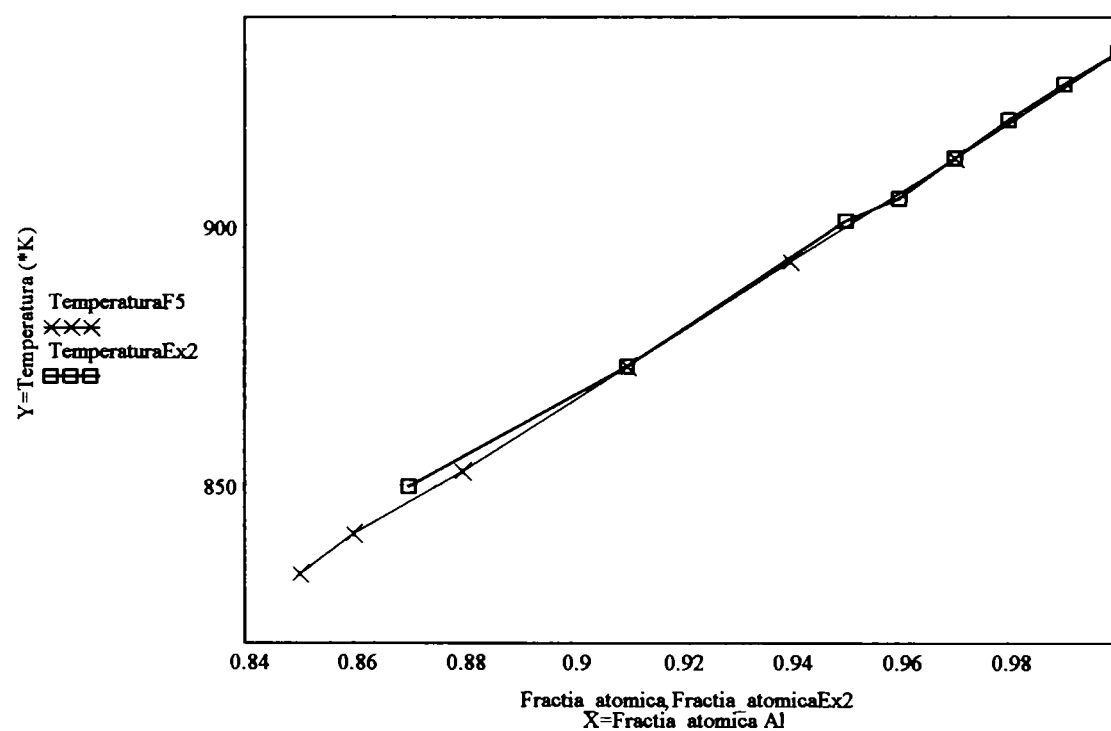


Fig.2.9 Graficul funcției F5 și curba liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex2.

3- Soluția lichidă este regulată; relația de dependență a entalpiei parțial molare de exces a soluției lichide  $\bar{H}_{Al,ex}^L$  de compoziție este data de relația:

$$\bar{H}_{Al,ex}^L = \omega(1 - x_{Al}^L)^2 \quad (2.37)$$

Faza solidă este componentul Si pur, entalpia de topire  $\Delta H_{Si}$  nu depinde de temperatură:

$$T = \frac{\Delta H_{Al} - \bar{H}_{Al,ex}^L}{\Delta S_{Al} - R \cdot \ln x_{Al}^L} = \frac{\Delta H_{Al} + \omega(1 - x_{Al}^L)^2}{\Delta S_{Al} - R \cdot \ln(x_{Al}^L)} \quad (2.38)$$

Parametrul de interacțiune  $\omega$  pentru soluția lichidă Si-Al are valoarea  $\omega = -3000 \text{ cal/mol}$  [1], [50].

Ecuția curbei liquidus  $T_{Si-E}$  se obține introducând valorile  $\Delta H_{Si}$ ,  $\Delta S_{Si}$ ,  $\omega$ ,  $R$ , în ecuația (2.38):

$$T = \frac{2570 - 3000(1 - x_{Al}^L)^2}{7,189 - 1,987 \cdot \ln(x_{Al}^L)} \quad (2.39)$$

Această funcție se notează cu F6 și valorile calculate sunt prezentate în tabelul 2.8:

Tabelul 2.8.

$x_{Al}^L$	0,85	0,86	0,87	0,88	0,89	0,90	0,91	0,92
T[K]	813,2	822,3	831,2	840	848,6	857,1	865,4	873,6
$x_{Al}^L$	0,93	0,94	0,95	0,96	0,97	0,98	0,99	1,00
T[K]	881,6	889,5	897,2	904,7	912,1	919,3	926,3	933

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției F6: T[K] respectiv  $x_{Al}^L$  (tabelul 2.8), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale din tabelul 2.6 pentru T[K] respectiv  $x_{Al}^L$ , pentru Ex2. Reprezentarea grafică a funcției F6 și a curbei liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex2 este dată în fig. 2.10.

data :=

	0	1	2	3
0	813.3	0.85	850	0.87
1	822.3	0.86	873	0.91
2	831.2	0.87	901	0.95
3	840	0.88	906	0.96
4	848.6	0.89	913	0.97
5	857.1	0.9	920	0.98
6	865.4	0.91	927	0.99
7	873.6	0.92	933	1
8	881.6	0.93	933	1
9	889.5	0.94	933	1
10	897.2	0.95	933	1
11	904.7	0.96	933	1
12	912.1	0.97	933	1
13	919.3	0.98	933	1
14	926.3	0.99	933	1

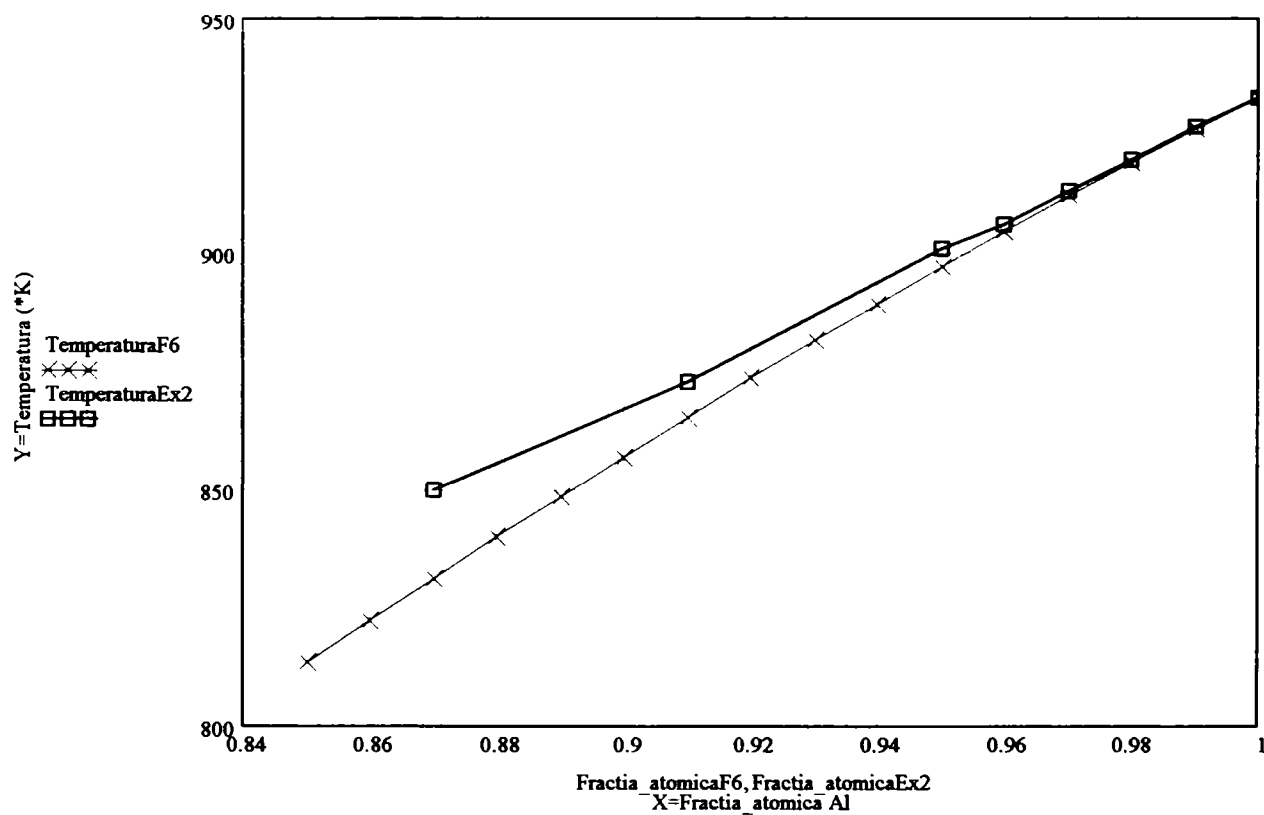
Y := data &lt;0&gt;

X := data &lt;1&gt;

Y1 := data &lt;2&gt;

X1 := data &lt;3&gt;

TemperaturaF6 := Y    Fractia\_atomicaF6 := X    TemperaturaEx2 := Y1    Fractia\_atomicaEx2 := X1

Fig. 2.10 Curba funcției F6 și curba liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex2



## 2.4 Interpretarea datelor teoretice și experimentale

1-soluție lichidă ideală,  $\Delta C_p=0$ . Curba liquidus  $T_{Si}-E-T_{Al}$  calculată, considerând soluția ideală cu  $\Delta C_p=0$ , este redată în figura 2.11, obținută pe baza datelor din tabelul MathCAD atașat în care coloanele 0 și 1 conțin variabile: temperatura (K) și concentrație (fracție atomică) Al pentru funcția F1, iar coloanele 2 și 3 conțin aceleași variabile, pentru funcția F4:

data :=

	0	1	2	3
0	1683	0	835.2	0.85
1	1635.4	0.1	841.6	0.86
2	1585.3	0.2	847.9	0.87
3	1532	0.3	854.3	0.88
4	1474.8	0.4	860.8	0.89
5	1412.5	0.5	867.2	0.9
6	1343	0.6	873.7	0.91
7	1262.8	0.7	880.2	0.92
8	1164.9	0.8	886.7	0.93
9	1104.1	0.85	893.3	0.94
10	1028.5	0.9	899.8	0.95
11	920.7	0.95	906.4	0.96
12	854.7	0.97	913.1	0.97

Y1 := data <0>

X1 := data <1>

Y2 := data <2>

X2 := data <3>

TemperaturaF1 := Y1 Fractia\_atomicaF1 := X1

TemperaturaF4 := Y2 Fractia\_atomicaF4 := X

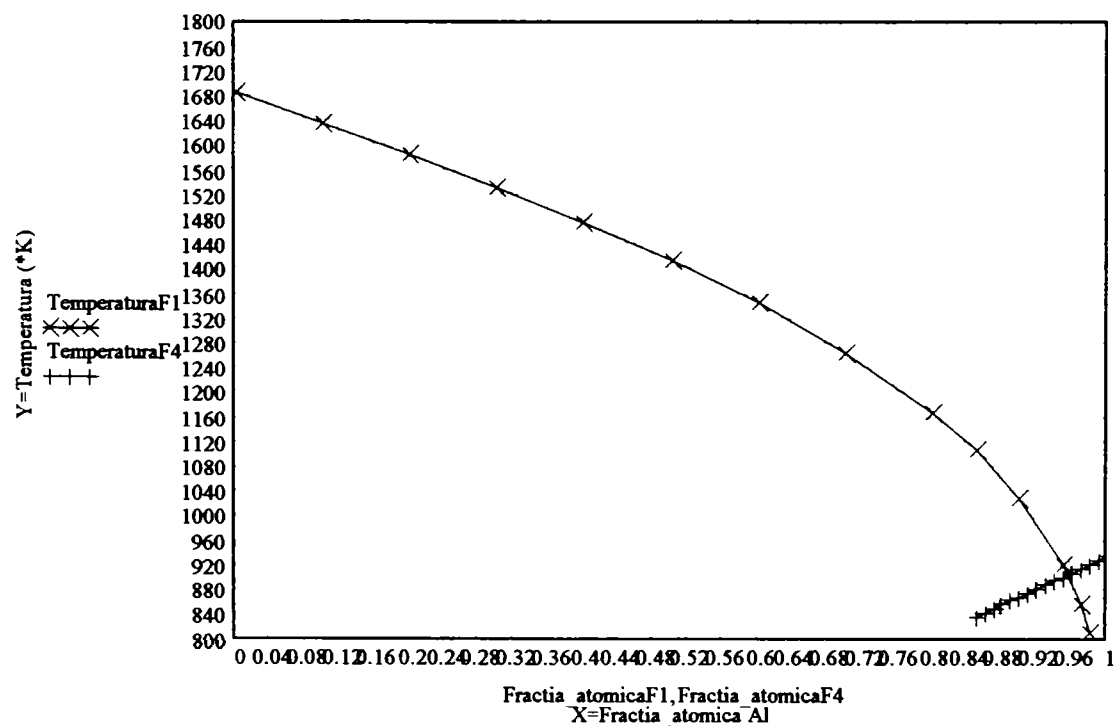


Fig. 2.11 Curbele liquidus  $T_{Si}-E(F1)$  și  $T_{Al}-E(F4)$  pentru cazul soluției ideale  $\Delta C_p=0$

Punctul de intersecție al curbelor F1 și F4 (fig. 2.11) reprezintă punctul eutectic, de coordonate:  $T_E = 900\text{K} = 627^\circ\text{C}$ ,  $x_{Al}^L = 0,96$  (fracție atomică Al), **determinat teoretic** pentru cazul  $\Delta C_P = 0$ .

Conform literaturii de specialitate [1] siliciul cristalin conține:

$$n_v^{Si} = \frac{N \cdot d_{Si}}{M_{Si}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 2,3283}{28,086} = 5 \cdot 10^{22} \text{ atomi/cm}^3 \quad (2.40)$$

$n_v^{Si}$  -numărul de atomi de Si în unitatea de volum;  
 $N = 6,023 \cdot 10^{23}$  particule (numărul lui Avogadro);  
 $M_{Si} = 28,086$  g (masa atomică a elementului Si);  
 $d_{Si} = 2,3283$  g/cm<sup>3</sup> (densitatea siliciului)

Pentru aluminiu, în conformitate cu relația 2.40 se obține:

$$n_v^{Al} = 5 \cdot 10^{20} \text{ atomi/cm}^3.$$

O concentrație de aluminiu într-un aliaj Si-Al, de exemplu,  $n_v^{Al} = 5 \cdot 10^{20} \text{ atomi/cm}^3$  înseamnă [1]:

$$x_{Al} = \frac{n_v^{Al}}{n_v^{Si}} \cdot 100 = 1\% \text{ atomic Al} \quad (2.41)$$

ceea ce corespunde la:

$$c_{Al} = \frac{100}{1 + \frac{x_{Si} \cdot M_{Si}}{x_{Al} \cdot M_{Al}}} = \frac{100}{1 + \frac{99 \cdot 28,086}{1 \cdot 26,9815}} = 0,96\% \text{ Al}. \quad (2.42)$$

în care  $M_{Al} = 26,9815$ g, (masa atomică a elementului Al).

Aplicând relația 2.42, pentru concentrația Al exprimată prin fracția atomică calculată  $x_{Al}^L = 0,96$ , se obține concentrația Al exprimată în %:

$$c_{Al} = \frac{100}{1 + \frac{x_{Si} \cdot M_{Si}}{x_{Al} \cdot M_{Al}}} = \frac{100}{1 + \frac{4 \cdot 28,086}{96 \cdot 26,9815}} = 95,84\% \text{ Al}, \text{ prin urmare } c_{Si} = 4,16\% \text{ Si}.$$

Datele experimentale din literatura de specialitate [1], indică punctul eutectic de coordonate:

$$T_E = 850^\circ\text{K} = 577^\circ\text{C}, x_E = 12,6\% \text{ Si}.$$

Comparând rezultatele teoretice cu experimentul [1], se observă neconcordanța valorilor lor numerice, indicate în tabelul 2.9 și fig. 2.12, prin

urmare, pentru calculul curbei liquidus  $T_{Si-E}-T_{Al}$  nu se indică alegerea modelului soluției lichide ideale cu  $\Delta C_p=0$ .

Tabelul 2.9

Coordonatele punctului eutectic	$x_{Al}^L$ fracție atomică	$x_{Si}^L$ fracție atomică	$c_{Al}$ %	$c_{Si}$ %	Temperatura	
					K	°C
teoretic	0,96	0,04	95,84	4,16	900	627
experimental	0,87	0,13	87,4	12,6	850	577

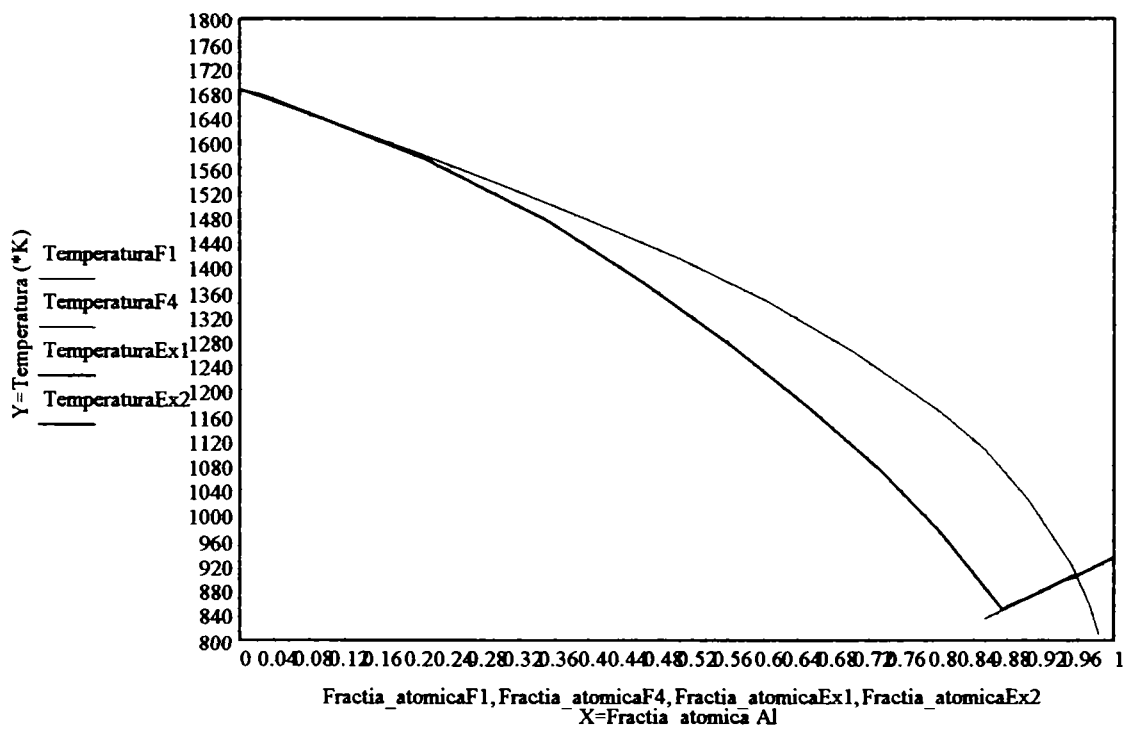


Fig. 2.12 Curbele liquidus  $T_{Si-E}(F1)$  și  $T_{Al-E}(F4)$  pentru cazul  $\Delta C_p=0$ , comparativ cu rezultatele experimentale Ex1, Ex2.

2- Soluție lichidă ideală  $\Delta C_p \neq 0$ . Curba liquidus  $T_{Si-E}-T_{Al}$  calculată, considerând soluția ideală cu  $\Delta C_p \neq 0$ , este redată în figura 2.13, obținută pe baza datelor din tabelul MathCAD atașat care are pe coloanele 0 și 1, variabilele temperatură (K) și concentrație (fracție atomică) Al ale funcției F5, iar pe coloanele 2 și 3, variabilele corespunzătoare funcției F2:

data :=

	0	1	2	3
0	833	0.85	1683	0
1	843	0.86	1573	0.22
2	853	0.88	1473	0.4
3	863	0.89	1373	0.55
4	873	0.91	1273	0.68
5	883	0.93	1173	0.79
6	893	0.94	1073	0.87
7	903	0.96	973	0.93
8	913	0.97	873	0.96
9	923	0.99	833	0.97
10	933	1	833	0.97
11	933	1	833	0.97
12	933	1	833	0.97

Y1 := data (0)

X1 := data (1)

Y2 := data (2)

X2 := data (3)

TemperaturaF5 := Y1 Fractia\_atomicaF5 := X1

TemperaturaF2 := Y2 Fractia\_atomicaF2 := X2

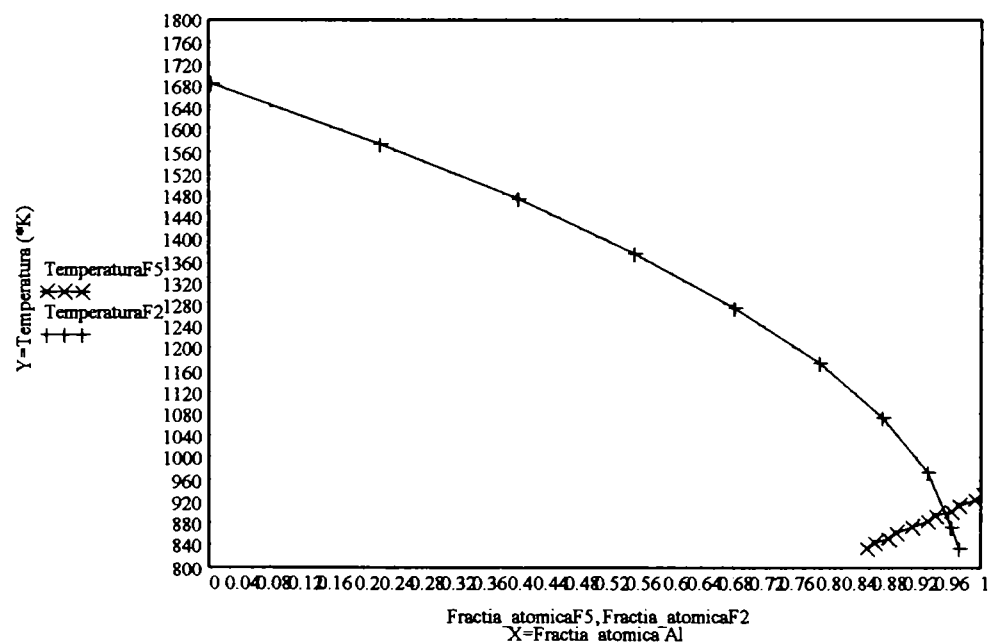


Fig. 2.13 Curbele liquidus  $T_{Si-E}(F2)$  și  $T_{Al-E}(F5)$  pentru cazul  $\Delta C_p \neq 0$

Punctul de intersecție al celor două curbe F2 și F5 reprezintă punctul eutectic, de coordonate  $T_E=850K=577^\circ C$  și  $x_{Al}^L=0,96$  (fracție atomică Al), în modelul teoretic al soluției lichide ideale cu  $\Delta C_p \neq 0$ .

Comparând rezultatele teoretice cu experimentul [1], se observă de asemenea neconcordanța valorilor lor numerice, indicate în tabelul 2.10 și fig. 2.14, prin urmare, pentru calculul curbei liquidus  $T_{Si-E}-T_{Al}$  nu se indică nici alegerea modelului soluției lichide ideale cu  $\Delta C_p \neq 0$ .

Tabelul 2.10

Coordonatele punctului eutectic	$x_{Al}^L$ fracție atomică	$x_{Si}^L$ fracție atomică	$c_{Al}$ %	$c_{Si}$ %	Temperatura	
					K	$^\circ C$
teoretic	0,96	0,04	95,84	4,16	900	627
experimental	0,87	0,13	87,4	12,6	850	577

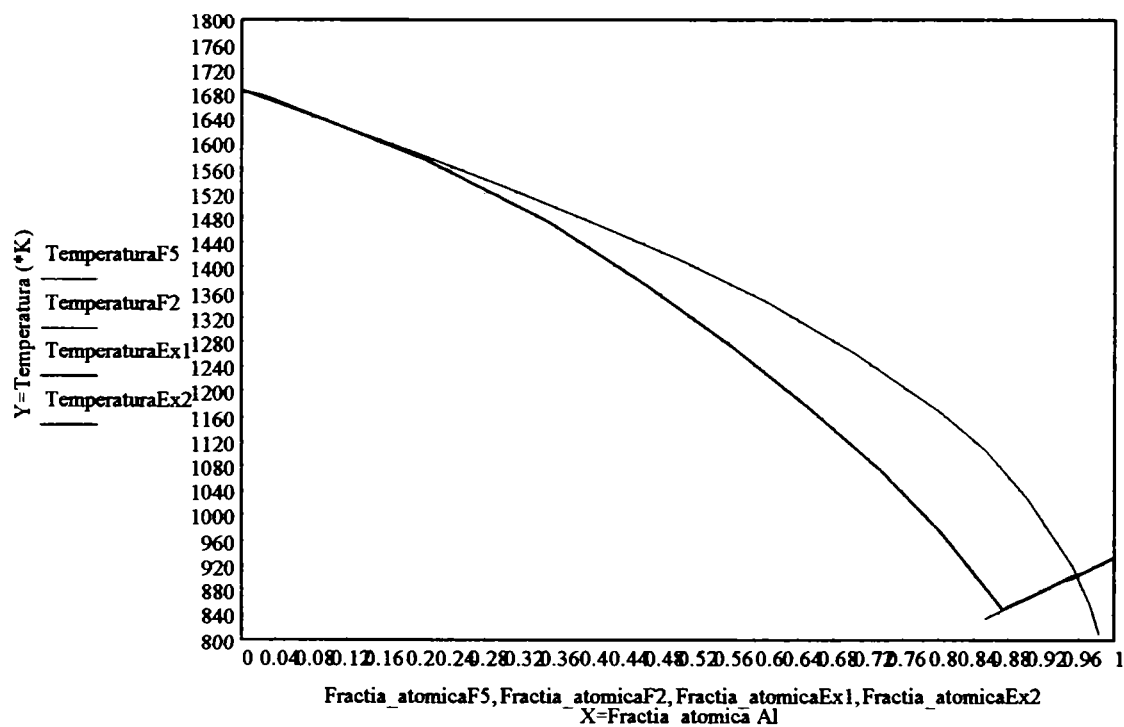


Fig. 2.14 Curbele liquidus  $T_{Si-E}(F2.2)$  și  $T_{Al-E}(F2.5)$  pentru cazul  $\Delta C_p \neq 0$ , comparativ cu rezultatele experimentale Ex1, Ex2.

### 3- Soluție lichidă neideală, regulară

Curba liquidus  $T_{Si-E-T_{Al}}$  calculată, considerând soluția neideală de tip regulă, este redată în figura 2.15, obținută pe baza datelor din tabelul MathCAD atașat. Punctul de intersecție al celor două curbe F3 și F6, reprezintă punctul eutectic, de coordonate  $T_E=840K=567^{\circ}C$  și  $x_{Al}^L=0,89$  (fracție atomică Al), pentru modelul teoretic al soluției lichide neideale, regulate. Concentrațiile  $c_{Al}$  și  $c_{Si}$  exprimate în % de masă, ale punctului eutectic determinat teoretic în modelul soluției lichide regulate, se calculează cu relația 2.42. Valorile obținute teoretic pentru soluția considerată neideală de tip regulă comparativ cu datele experimentale [1], sunt redate în tabelul 2.11:

Tabelul 2.11

Coordonatele punctului eutectic	$x_{Al}^L$ fracție atomică	$x_{Si}^L$ fracție atomică	$c_{Al}$ %	$c_{Si}$ %	Temperatura	
					$^{\circ}K$	$^{\circ}C$
teoretic	0,89	0,11	88,6	11,4	840	567
experimental	0,87	0,13	87,4	12,6	850	577

Comparând rezultatele teoretice cu experimentul [1], se observă concordanța valorilor numerice, indicate în tabelul 2.11 și fig. 2.16, prin urmare, modelul soluției neideale, regulate se apropie cel mai mult de valorile experimentale, specificate în literatura de specialitate [1], [56], [99]. pentru calculul curbei liquidus  $T_{Si-E-T_{Al}}$

Tabelul MathCAD atașat figurii 2.15 conține pe coloanele 0 și 1 valorile variabilelor temperatură (K) și concentrație (fracție atomică) Al pentru funcția F3, iar pe coloanele 3 și 4 aceleași variabile cu valorile calculate ale funcției F6

În tabelul MathCAD atașat figurii 2.16, coloanele 0 și 1 sunt rezervate variabilelor funcției F3, coloanele 2 și 3 pentru F6, coloanele 4 și 5 pentru curba experimentală Ex1 (tab. 2.6), coloanele 6 și 7 pentru curba experimentală Ex2 (tab.2.2).

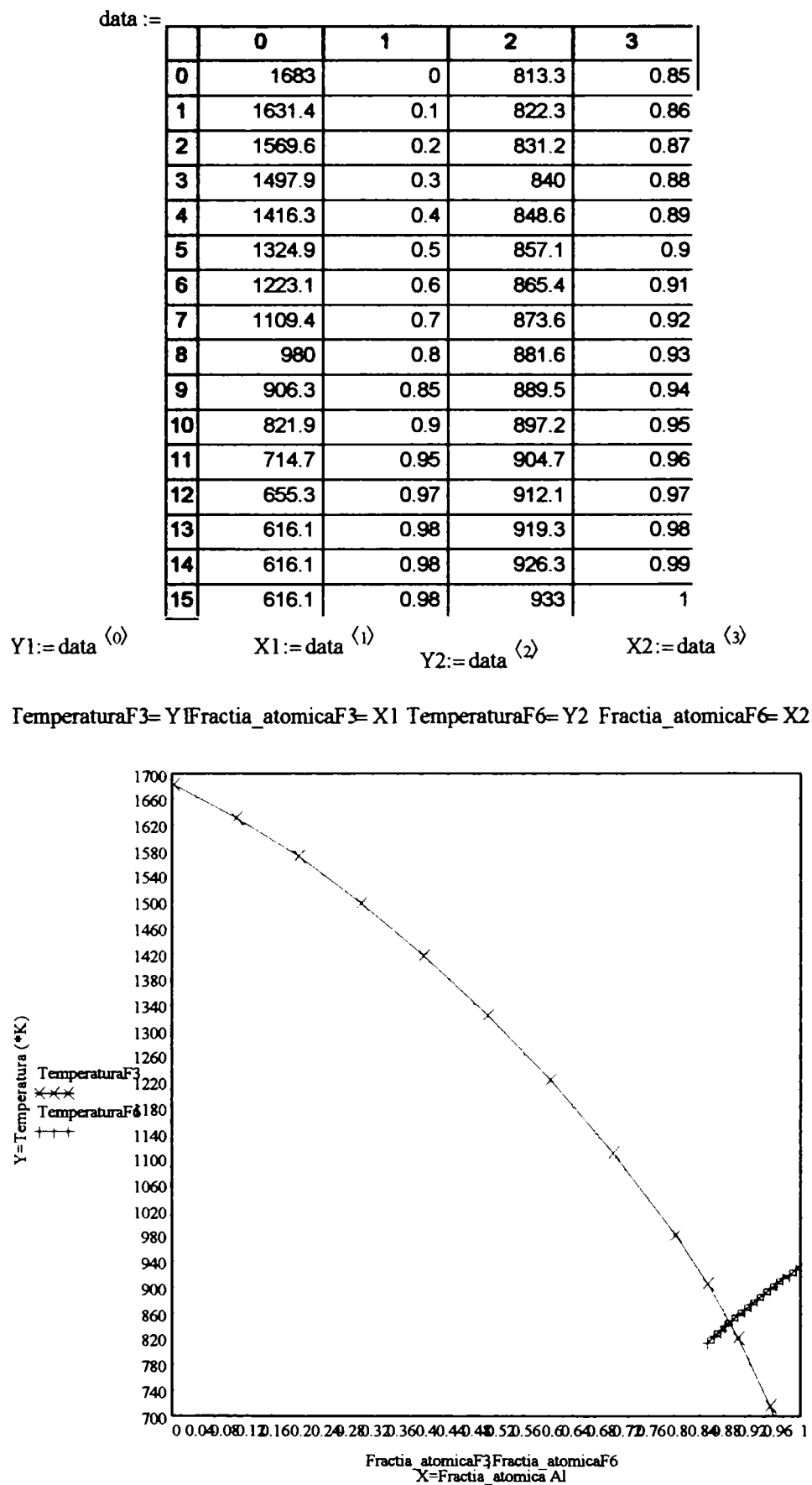


Fig. 2.15 Curbele liquidus  $T_{Si-E}(F3)$  și  $T_{Al-E}(F6)$  pentru cazul soluției neideale, regulare.

data :=

	0	1	2	3	4	5	6
0	1683	0	813.18	0.85	1683	0	850
1	1631.4	0.1	822.3	0.86	1673	0.03	873
2	1569.6	0.2	831.2	0.87	1573	0.21	901
3	1497.9	0.3	840	0.88	1473	0.35	905.2
4	1416.3	0.4	848.6	0.89	1373	0.46	913
5	1324.9	0.5	857.1	0.9	1273	0.56	920
6	1223.1	0.6	865.4	0.91	1173	0.65	927
7	1109.4	0.7	873.6	0.92	1073	0.73	933
8	980	0.8	881.6	0.93	973	0.8	933
9	906.3	0.85	889.5	0.94	850	0.87	933
10	821.9	0.9	897.2	0.95	850	0.87	933
11	714.7	0.95	904.7	0.96	850	0.87	933
12	655.3	0.97	912.1	0.97	850	0.87	933

Y1 := data <0>      X1 := data <1>      Y2 := data <2>      X2 := data <3>

TemperaturaF3 := Y1    Fractia\_atomicaF3 := X1    TemperaturaF6 := Y2    Fractia\_atomicaF6 := X2

Y1 := data <4>      X1 := data <5>      Y2 := data <6>      X2 := data <7>

TemperaturaEx1 := Y1    Fractia\_atomicaEx1 := X1    TemperaturaEx2 := Y2    Fractia\_atomicaEx2 := X2

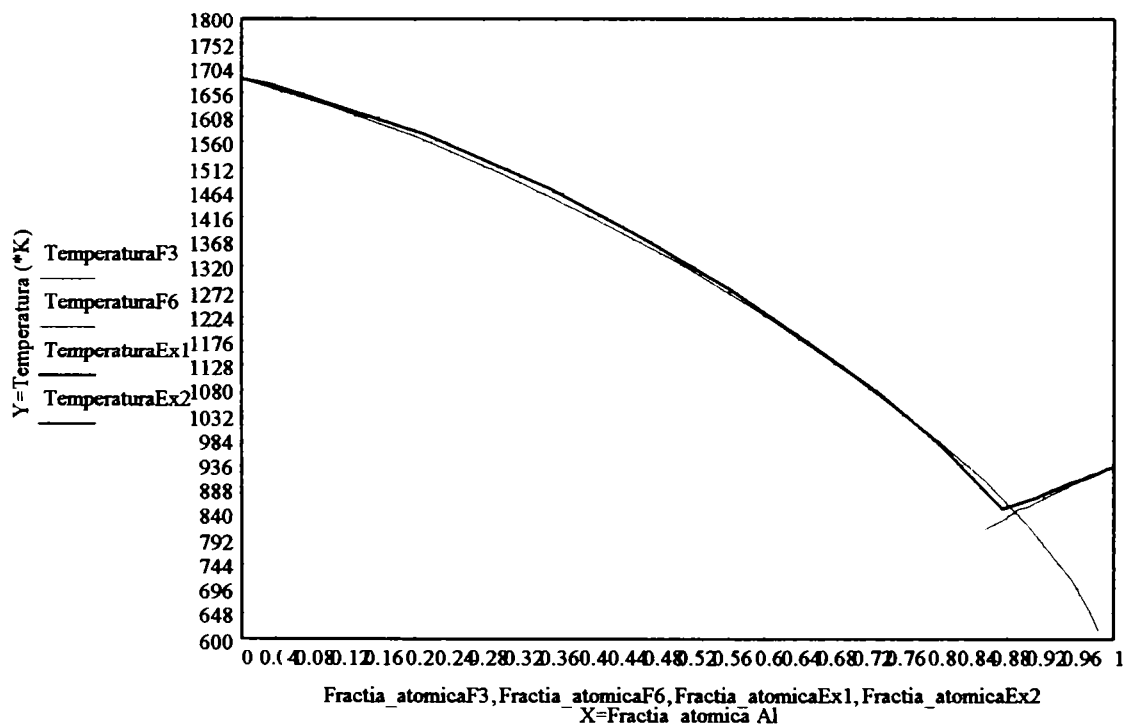


Fig. 2.16 Curbele liquidus  $T_{Si}-E(F3)$  și  $T_{Al}-E(F6)$  calculate după modelul soluției neideale, regulate, comparativ cu rezultatele experimentale Ex1, Ex2.



## 2.5 Concluzii

Coordonatele punctului eutectic în cazul intersectării curbelor liquidus: (F1)-(F4) calculate după modelul matematic al soluției ideale cu  $\Delta C_{p, Si, Al} = 0$ , (F2)-(F5) calculate după modelul matematic al soluției ideale cu  $\Delta C_{p, Si, Al} \neq 0$ , (F3)-(F6) calculate după modelul matematic al soluției neideale de tip regulat și al curbelor experimentale Ex1-Ex2 [1] sunt prezentate în tabelul 2.12:

Tabelul 2.12

Coordonate	Curbe (F1)-(F4)	Curbe (F2)-(F5)	Curbe (F3)-(F6)	Curbe (Ex1)-(Ex2)
$c_{Al,E}$ (%)	95,84	95,84	88,6	87,4
$c_{Si,E}$ (%)	4,16	4,16	11,4	12,6
$T_E$ (°C)	627	627	567	577

Din compararea datelor calculate teoretic cu cele experimentale din literatură [1] rezultă următoarele:

- curba liquidus calculată pentru modelele matematice ale soluției lichide considerată ideală prezintă neconcordanță față de experiment.
- prognoza modelului soluției ideale ce presupune că *faza solidă (Si sau Al) este un component pur, entalpiile de topire ( $\Delta H_{Si}$ ,  $\Delta H_{Al}$ ) ale componentelor fiind independente de temperatură, iar variația capacității calorice a siliciului și aluminiului la trecerea din starea lichidă în starea solidă este nulă*, nu este adecvată sistemului binar Al-Si.
- modelul matematic al soluției lichide ideale ce presupune că *faza solidă (Si sau Al) este un component pur, entalpiile de topire ( $\Delta H_{Si}$ ,  $\Delta H_{Al}$ ) și entropiile de topire ( $\Delta S_{Si}$ ,  $\Delta S_{Al}$ ) sunt dependente de temperatură deoarece variația capacității calorice a componentelor în procesul de solidificare este diferită de zero*, nu este adecvat sistemului binar Al-Si.
- modelul matematic al soluției lichide regulate este cel mai apropiat de rezultatele experimentului [1]. *Se impune relația de dependență (2.37) a entalpiei parțial molare de exces a componentelor Al și Si în soluția lichidă ( $\bar{H}_{Al, Si, ex}^L$ ), ca funcție de parametrul de interacțiune  $\omega$  și compoziție.*

## CAPITOLUL III

### DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC Al-Cu

În capitolul III se analizează sistemul binar Al-Cu, fiind prezentată diagrama de echilibru fazic Al-Cu (cap. 3.1) și Cu-Al (cap. 3.4), caracterizarea fazelor (cap. 3.2), reacțiile transformărilor de fază (cap. 3.3) și calculul curbei liquidus din diagrama Al-Cu (fig.3.10, cap. 3.5.2).

Modelarea termodinamică s-a aplicat doar curbei liquidus de separare a domeniilor : monofazic (L) și bifazic (L+(Al)), considerându-se cazurile soluției ideale și neideale de tip regulat (cap. 3.5.1). Pentru curbele liquidus ce delimitează domenii bifazice lichid-solid în care nu se cunosc caracteristicile termodinamice ale solidului s-au determinat ecuațiile empirice prin prelucrarea statistico-matematică a datelor experimentale (cap. 3.5.2). Concluziile referitoare la modelul matematic al curbei liquidus determinat în lucrare comparativ cu valorile experimentale din literatură[58] sunt exprimate în (cap. 3.6)

#### **3.1 Prezentarea diagramei de echilibru fazic Al – Cu**

Aliajele de Al-Cu folosite în industrie conțin mai puțin de 15% Cu. Diagrama de echilibru Al-Cu (fig.3.1) pune în evidență existența unei soluții solide  $\alpha$  și a unui eutectic  $\alpha + \theta$  [99]. Acest eutectic este format din amestecul mecanic al soluției solide  $\alpha$  și al fazei  $\theta$ , care poate fi considerată ca fiind un compus intermetalic  $\text{Al}_2\text{Cu}$  [87]. Solubilitatea Cu în Al este 5,65% la temperatura eutecticului (821°K) și de 0,5% la 293°K. Această micșorare a solubilității favorizează durificarea structurală a aliajului. Faza  $\theta$  prezintă o mare duritate. Astfel, duritatea Al pur poate să crească de la 16 la 46 HB în cazul adaosului de 4,5% Cu [87]. Structura metalografică a unui aliaj de Al-Cu este prezentată în fig. 3.2 Aliajele cu un conținut mai mic de 5,65% Cu pot fi omogenizate prin încălzire la o temperatură apropiată de cea a eutecticului. O încălzire timp mai îndelungat la această temperatură provoacă descompunerea fazei  $\theta$  și dizolvarea ei în soluția solidă.

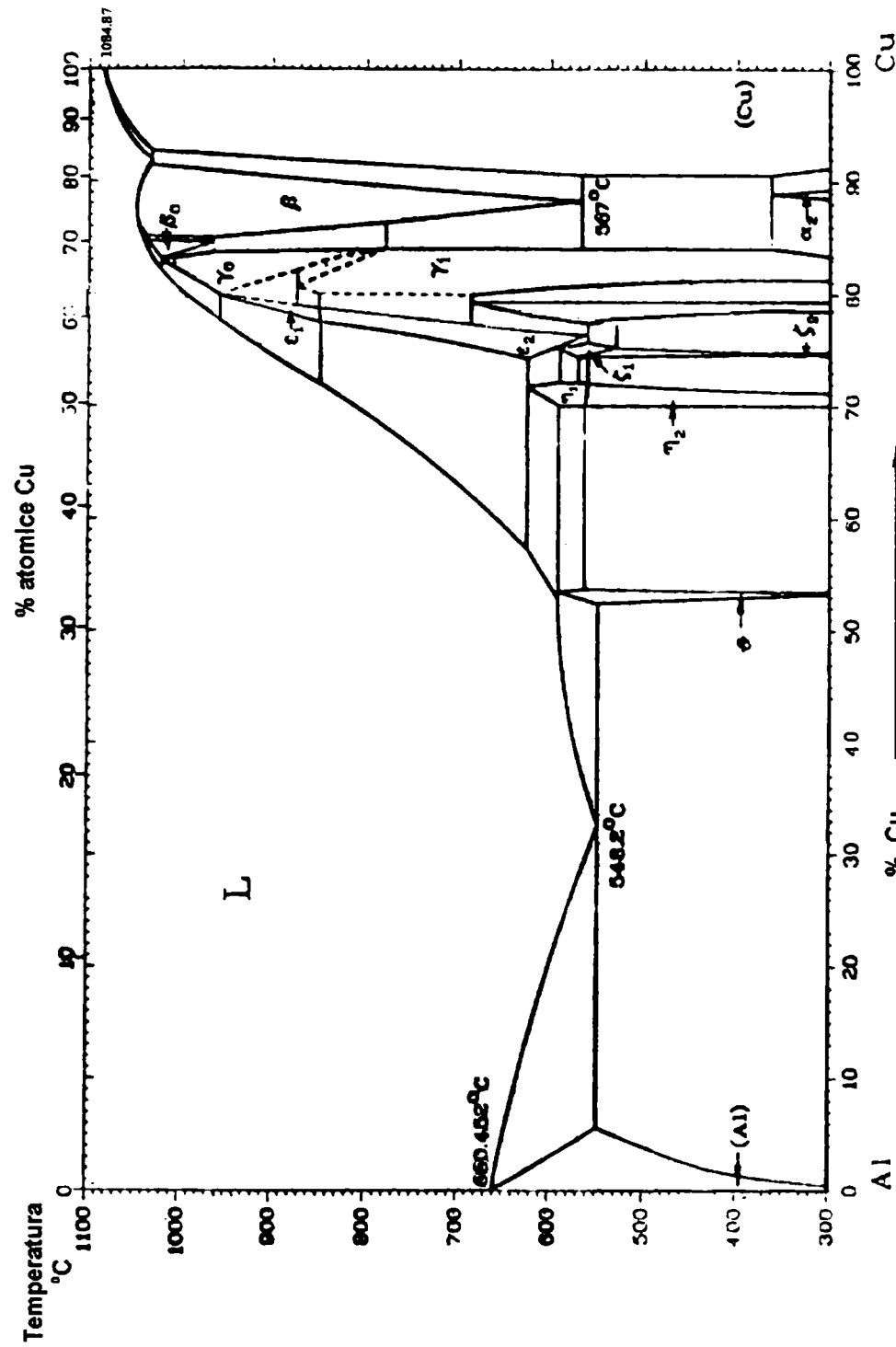


Fig. 3.1. Diagrama de echilibru fazic Al-Cu (J.L. Murray) [99]



Fig. 3.2 Microstructura unui aliaj Al-Cu cu 4%Cu. Se observă amestecul celor două faze: Al și faza intermetalică  $Al_2Cu$  (faza  $\theta$ ). [99]

Pentru a obține la temperatura ambiantă soluția solidă  $\alpha$  omogenă se face o răcire bruscă. După dizolvarea fazei  $\theta$ , duritatea aliajului are o valoare echivalentă cu a Al pur, deoarece atomii de Cu dizolvați în soluția solidă  $\alpha$ , consolidează rețeaua aluminiului și-i conferă o duritate suplimentară [87].

Menținerea timp îndelungat la temperatura ambiantă sau la încălzirea la temperaturi de 373-473°K (100-200°C) provoacă o regrupare a atomilor de Cu, se creează o nouă fază (fig. 3.3) care este coerentă cu soluția solidă și ca urmare aliajul se durifică. [87].

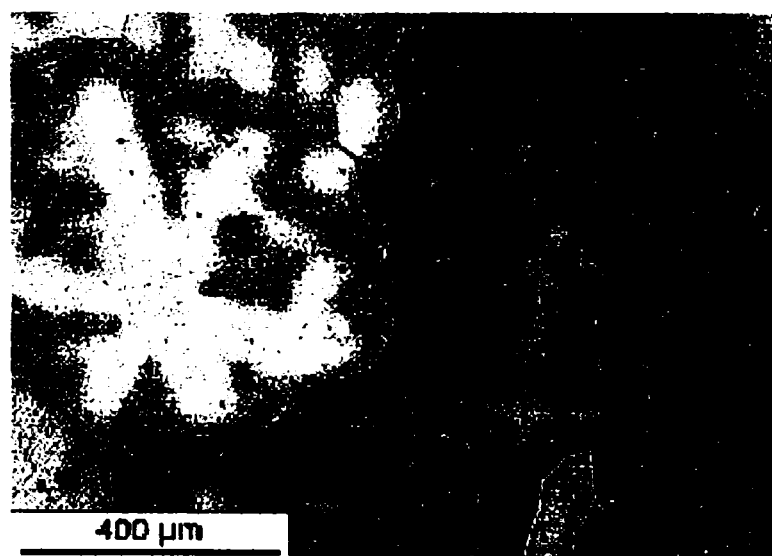


Fig. 3.3 Microstructura unui aliaj Al-Cu cu 4% Cu, după tratamentul termic între 150-200°C . Se observă evoluția fazei  $Al_2Cu$  și scăderea proprietăților mecanice ale materialului [99].

### 3.2 Caracterizarea fazelor din sistemul Al-Cu

Fazele solide de echilibru ale sistemului Al-Cu ( fig. 3.4) sunt [2]:

- 1- (Cu) și (Al) soluții solide terminale cu structură cubică cu fețe centrate (cfc); (Cu) este adesea notată cu  $\alpha$ , iar faza ordonată de temperatură joasă, care se bazează pe structura cfc, cu  $\alpha_2$ .
- 2-  $\beta$ , soluția solidă dezordonată cu structură cubică cu volum centrat (cvc),  $\beta_1$ , faza ordonată cvc, care este metastabilă și  $\beta_0$ , o fază de temperatură înaltă cu structură necunoscută.
- 3- Faze cu structuri de tip alamă  $\gamma$ ,  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$  și  $\delta$ ;
- 4- Fazele echiatomice  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  și cvasi-echiatomice  $\xi_1$ ,  $\xi_2$  cu structuri de tipul fazei  $\eta$  [22].

Caracteristicile fazelor din sistemul Al-Cu din punct de vedere al simetriei cristaline spațiale și simbolul Pearson al tipului cristalochimic sunt date în tabelul 3.1 [2].

Tabelul 3.1

Simbolul fazei	Domeniul de omogenitate %gr. Cu	Simbolul Pearson	Grupul spațial
(Al)	0-5.65	cF4	$Fm\bar{3}m$
$\theta$	52.5-53.7	tI12	$I4/mcm$
$\eta_1$	70-72.2	oP16(oC16)	$P6mm(Cmmm)$
$\eta_2$	70-72.1	mC20	$C2/m$
$\zeta_1$	74.4-77.8	hP42	$P6/mmm$
$\zeta_2$	74.4-75.2	m?	-
$\varepsilon_1$	77.5-79.4	c?	-
$\varepsilon_2$	72.2-78.7	hP4	$P6_3/mmc$
$\delta$	77.4-78.3	hR	$R3m$
$\gamma_0$	77.8-84	-	-
$\gamma_1$	79.7-84	cP52	$P\bar{4}3m$
$\beta_0$	83.1-84.7	-	-
$\beta$	85-91.5	cI2	$Im\bar{3}m$
$\alpha_2$	88.5-89	(a)	-
(Cu)	90.6-100	cF4	$Fm\bar{3}m$
$\theta'$	-	tP6	-
$\beta'$	-	cF16	$Fm\bar{3}m$
$Al_3Cu_2$	61-70	hP5	$P3m1$
<i>Faze metastabile</i>			
$\theta'$	-	tP6	-
$\beta'$	-	cF16	$Fm\bar{3}m$
$Al_3Cu_2$	61-70	hP5	$P\bar{3}m1$

---

Fazele  $\theta'$ ,  $\beta'$  și  $\text{Al}_3\text{Cu}_2$  sunt metastabile [2].

Diagrama de fază reevaluată pentru sistemul Al-Cu (fig. 3.4) se bazează în primul rând pe lucrările recente din literatura de specialitate [22] și a fost obținută prin modele termodinamice. Domeniul compozițiilor intermediare al diagramei este inaccesibil modelării termodinamice din cauza absenței informațiilor termodinamice asupra fazelor solide de temperaturi înalte și a numărului mare de reacții complexe în stare solidă. Pentru toate domeniile diagramei, rezultatele obținute prin calcul sunt în deplină concordanță cu datele experimentale existente în literatură, în limitele nivelelor de precizie experimentală uzuală [22], [58].

Soluția solidă cubică cu volum centrat (cvc)  $\beta$  este stabilă ca fază de temperatură înaltă la concentrații de Cu cuprinse între 70,6 - 82% și se topește congruent la  $1049 \pm 1^\circ\text{C}$ . Între temperatura eutectică și reacția eutectoidă  $\beta \leftrightarrow \eta_1 + (\text{Cu})$  la  $567 \pm 2^\circ\text{C}$ , există un domeniu bifazic  $[(\text{Cu}) + \beta]$ . Solubilitatea Al în (Cu) este de 19,7% la temperatura eutectică și scade sub temperatura peritectoidă. Faza  $\alpha_2$  există în echilibru cu faza (Cu) și  $\gamma_1$  la reacția peritectoidă  $(\text{Cu}) + \gamma_1 \leftrightarrow \alpha_2$ . Faza  $\alpha_2$  are o structură ordonată cfc. Poziția exactă a liniei solvus a fazei (Cu) nu este cunoscută cu certitudine.

Este posibil ca în condiții de echilibru stabil domeniul bifazic  $[\alpha_2 + (\text{Cu})]$  să fie mai larg decât cel reprezentat în diagrama din fig. 3.4 [58].

Compușii intermetalici din sistemul Al-Cu sunt duri și fragili. Fazele  $\gamma_0$ ,  $\gamma_1$  și  $\delta_0$ , existente între 58-70% Cu, prezintă structuri de tipul alamei  $\gamma$ . Domeniile de fază  $\gamma_1$  și  $[\gamma_1 + (\text{Cu})]$  sunt precis delimitate, ca și în regiunea monofazică  $\delta$ . Existența fazei  $\gamma_0$  de temperatură ridicată, cu structură necunoscută, a fost pusă în evidență prin analiză termică, dar regiunea  $\gamma_0 + \gamma_1$  nu poate fi delimitată metalografic. Domeniul de existență al fazei  $\xi_2$  este 56,6-57,9% Al. Fazele echiatomice  $\eta_1$  și  $\eta_2$  sunt strâns legate structural de fazele  $\xi_1$  și  $\xi_2$  [58].

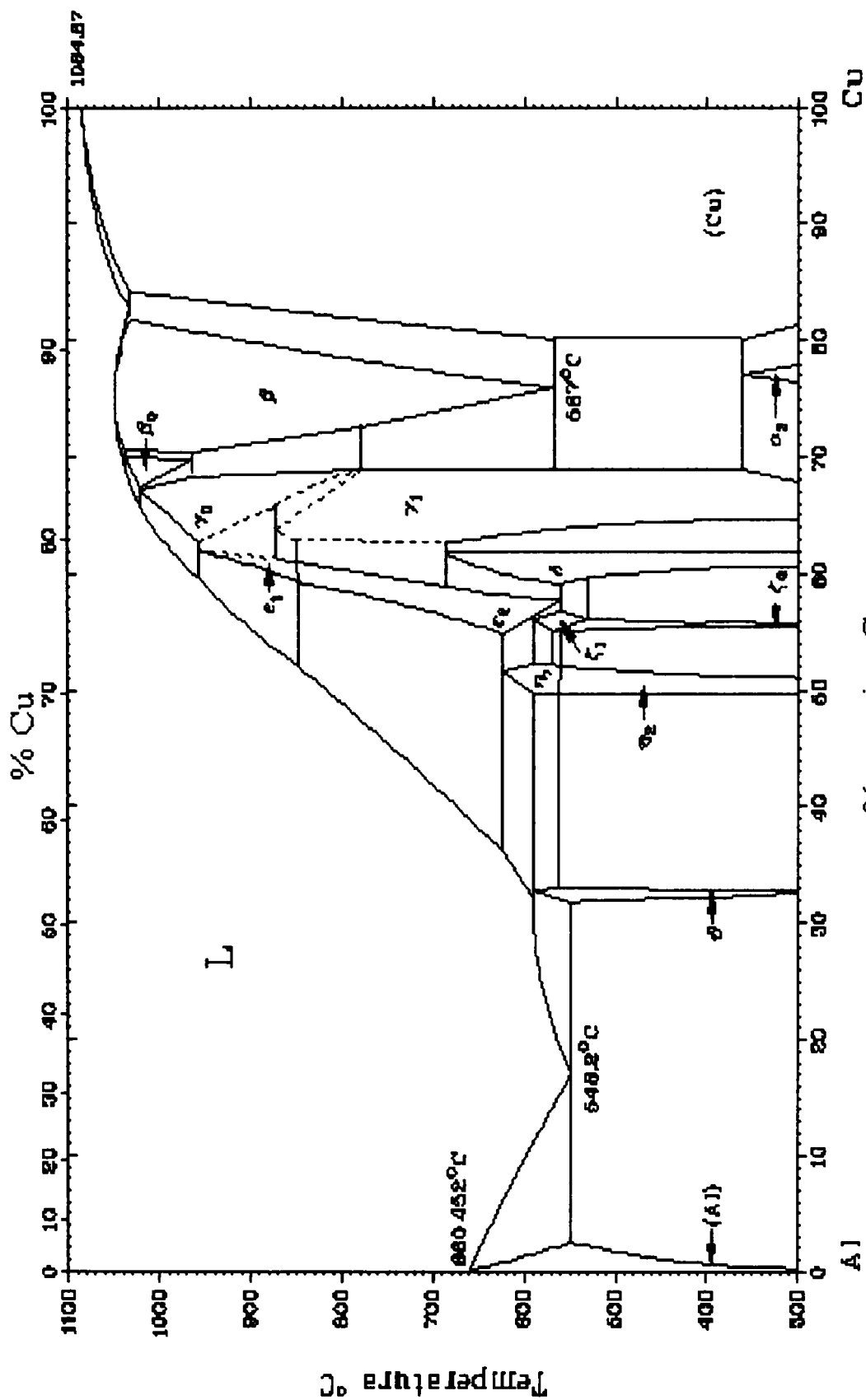


Fig. 3.4 Diagrama de echilibru fazic Al-Cu (J.L. Murray, 1985) [99].

Faza  $\theta$  cristalizează prin reacție peritectică la  $590\pm 1^\circ\text{C}$ , iar domeniul de stabilitate este cuprins între 31,9-32,9% Cu la temperatura eutectică. Soluția solidă suprasaturată (Al) se descompune pentru a forma precipitate metastabile, zone Guinier-Preston (GP),  $\theta''$  și  $\theta'$ . Parametrii tratamentelor de îmbătrânire se aleg de obicei cu ajutorul unor diagrame care redau variația durtății în funcție de compoziție, temperatură de îmbătrânire și timp de menținere [22], [58].

Există dovezi că formarea de zone GP sub  $130^\circ\text{C}$  începe printr-un mecanism spinodal. La temperatura camerei, descompunerea se realizează inițial prin formarea de zone bogate în element dizolvat și zone sărace în element dizolvat. Zonele GP se formează continuu din microstructura modulată [58]

În structura  $\theta''$  au fost depistate trei straturi (001) care constau din Cu pur. Structura este tetragonală datorită existenței legăturii coerente cu matricea. Structura este deci identică cu cea a zonelor GP, cu excepția grosimii precipitatului. Structura tetragonală a fazei  $\theta'$  se datorează distorsionării structurii fazei  $\text{CaF}_2$  [58].

Datorită reacției eutectoide lente  $\beta \leftrightarrow (\text{Cu}) + \gamma_1$ , faza  $\beta$  poate fi metastabilă. În timpul călirii, aliajele metastabile  $\beta$  suferă o transformare martensitică într-o fază  $\beta'$  la conținut scăzut de Al sau într-o fază  $\gamma'$  la un conținut mare de Al. Reacția de ordonare  $\beta \leftrightarrow \beta_1$  precede transformarea martensitică. Astfel apar trei faze martensitice:  $\beta$ ,  $\beta'$  și  $\gamma'$ . Există două echilibre metastabile trifazice: reacția eutectoidă  $\beta \leftrightarrow \beta_1 + (\text{Cu})$  și reacția peritectoidă  $\beta + \gamma_1 \leftrightarrow \beta_1$ . La viteze de răcire intermediare (călire în aer), separarea de fază în  $\beta + \beta_1$  apare înaintea transformării martensitice. Transformarea masivă  $\beta \leftrightarrow (\text{Cu})$  este inițiată atunci când un aliaj  $\beta$  este călit în domeniul monofazic (Cu). Odată cu creșterea conținutului în Al, transformarea masivă este întreruptă sau înlocuită cu transformarea martensitică și concentrația maximă la care se obține produsul masiv este 20,8% Al [22], [58]. Conform calculelor termodinamice, intervalul de temperatură între eutectic și minimumul curbei cfc/LT<sub>0</sub> este de doar  $40^\circ\text{C}$ . Din



acest motiv, formarea soluțiilor solide uniforme este mult mai probabilă decât menținerea stării amorfe [22], [23], [58].

### 3.3 Transformările de fază în sistemul Al – Cu

Transformările de fază (stare de agregare sau transformări polimorfe) ce au loc în sistemul binar Al-Cu aflat în echilibru și coordonatele celor mai importante puncte invariante ale acestui sistem sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2

Reacția (transformarea)	Compoziția (% atomice Cu)			Temperatura (°C)	Tipul reacției
$L \leftrightarrow Cu$		100		1084,87	Topire
$L \leftrightarrow (Cu) + \beta$	83	84,4	82,0	1032	Eutectic
$L + \beta \leftrightarrow \beta_0$	69,2	70,9	70,2	1037	Eutectoid Peritectic
$\beta_0 \leftrightarrow \beta + \gamma_0$	70,0	70,6	68,5	964	Eutectoid
$\gamma_1 + (Cu) \leftrightarrow \alpha_2$	69	80,3	77,25	363	Peritectoid
$L + \beta_0 \leftrightarrow \gamma_0$	66,1	67,6	67,6	1022	Peritectic
$L \leftrightarrow \beta$		75		1049	Congruent
$\gamma_0 \leftrightarrow \beta + \gamma_1$	69	72,8	69	780	Eutectoid
$\gamma_0 + L \leftrightarrow \varepsilon_1$	59,8	62,9	62,1	958	Peritectic
$\gamma_0 + \varepsilon_1 \leftrightarrow \gamma_1$	66,0	61,4	63,9	873	Peritectoid
$\gamma_1 + \varepsilon_2 \leftrightarrow \delta$	62,8	59,2	61,9	686	Peritectoid
$\varepsilon_1 + \gamma_1 \leftrightarrow \varepsilon_2$	61,1	62,5	61,1	850	Peritectoid
$\varepsilon_1 \leftrightarrow L + \varepsilon_2$	59,4	52,2	59,4	848	Monotectic
$L + \varepsilon_2 \leftrightarrow \eta_1$	36,3	55,0	51,8	624	Peritectic
$L + \eta_1 \leftrightarrow \zeta$	32,2	49,8	32,8	591	Peritectic
$\varepsilon_2 \leftrightarrow \zeta_1 + \delta$	57,9	56,9	59,3	560	Eutectoid
$\zeta_1 \leftrightarrow \zeta_2 + \delta$	59,8	56,3	59,8	530	Eutectoid
$\zeta_1 + \eta_1 \leftrightarrow \zeta_2$	55,2	52,3	55,2	570	Peritectoid
$L \leftrightarrow (Al) + \theta$	17,1	2,48	31,9	548	Eutectic
$\eta_1 + \theta \leftrightarrow \eta_2$	49,8	33,0	49,8	536	Peritectoid
$\varepsilon_2 + \eta_1 \leftrightarrow \zeta_1$	56,5	52,4	56,2	590	Peritectoid
$\eta_1 \leftrightarrow \eta_2 + \zeta_2$	52,3	52,3	55,25	590	Eutectoid
$L \leftrightarrow Al$		0		660,425	Topire

Aluminiul formează cu compusul definit  $Al_2Cu$  un eutectic la 33% Cu și temperatura de 548°C. Solubilitatea Cu în Al scade rapid cu coborârea temperaturii [72].

### 3.4 Prezentarea diagramei de echilibru fazic Cu – Al

Aliajele Cu-Al (diagrama de echilibru fazic, fig. 3.5) care conțin până la 9% Al sunt formate dintr-o singură soluție solidă  $\alpha$ . Aceasta este maleabilă și tenace și rezistența ei la rupere este aproximativ dublă față de cea a Cu [87]. Peste 9% Al se solidifică și o a doua fază,  $\beta$  dură și fragilă la temperatura ambiantă. Sub 930°C precipită faza  $\alpha$ , iar la temperatura eutectoidului (569°C) aceasta se descompune obținându-se eutectoidul lamelar cu fazele  $\alpha$  și  $\beta$ , (fig. 3.6) În structura aliajelor cu mai mult de 10% Al va apare eutecticul  $\alpha + \gamma$  format prin descompunerea fazei  $\beta$ , [87].

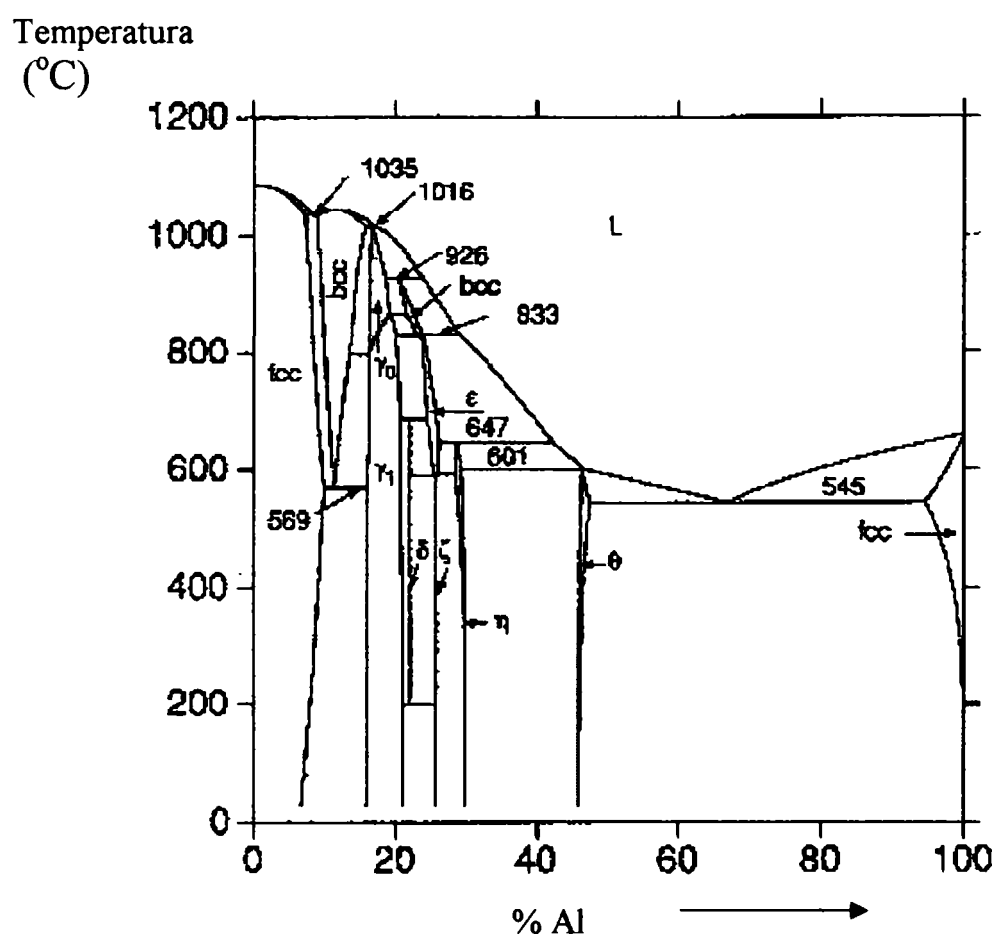


Fig. 3.5 Diagrama de echilibru fazic Cu-Al (N. Saunders, 1991) [99]

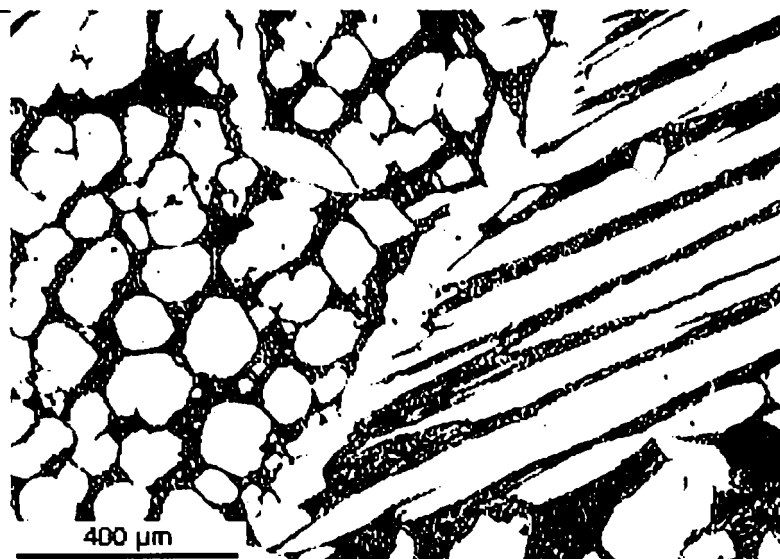


Fig. 3.6 Microstructura Cu-Al, cu 10%Al. (pentru obținerea unei structuri rafinate și pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice se adaugă o cantitate redusă de fier). La aliajele cu mai mult de 9% Al se solidifică faza  $\beta$ .

Bronzurile de aluminiu sunt materiale rezistente la coroziune, cu proprietăți bune la temperaturi până la 300-400°C [99].

### **3.5 Calculul curbei liquidus din diagrama de echilibru Al – Cu**

#### **3.5.1 Calculul termodinamic al curbei liquidus $T_{Al-E}$**

##### **1- Soluția lichidă este ideală [1]**

Faza solidă este aluminiu pur ; entalpia de topire  $\Delta H_{Al}$ , nu depinde de temperatură deoarece variația capacității calorice a aluminiului la trecerea din soluția lichidă, în faza solidă:

$$(\Delta C_p)_{Al} = (C_p^L - C_p^S)_{Al} = 0 \quad (3.1)$$

În acest caz ecuația curbei liquidus  $T_{Al-E}$  (fig.3.4) se scrie :

$$T = \frac{\Delta H_{Al}}{\Delta S_{Al} - R \ln(1 - x_{Cu}^L)} \quad (3.2)$$

unde  $\Delta H_{Al}$  și  $\Delta S_{Al}$  reprezintă entalpia, respectiv entropia de topire a aluminiului [121]. Pentru aluminiu caracteristicile termodinamice sunt [1], [83]:

$$T_{topAl} = 933,5K = 660,452^\circ C$$

$$\Delta H_{topAl} = 2570 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{\text{topAl}} = 2,754 \text{ cal/mol}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad}$$

$x_{\text{Cu}}^L$  = fracția atomică a Cu în soluția lichidă

Relația (3.2) devine (3.3) care reprezintă funcția G1

$$T = \frac{2570}{2,754 - 1,987 \cdot \ln(1 - x_{\text{Cu}}^L)} \quad (3.3)$$

Valorile calculate ale funcției G1 sunt prezentate în tabelul 3.3 .

Tabelul 3.3:

$x_{\text{Cu}}^L$	0,00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
T[K]	933.1	926,47	919,781	913,121	906,489	899,885	893,308
$x_{\text{Cu}}^L$	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13
T[K]	886,758	880,234	873,735	867,261	860,812	854,387	847,985
$x_{\text{Cu}}^L$	0,14	0,15	0,16	0,17	0,18	0,19	0,20
T[K]	841,606	835,249	828,915	822,601	816,308	810,035	803,788

Datele experimentale din literatură [58] Ex3 ale curbei liquidus  $T_{\text{Al-E}}$  (fig. 3.4), fața de care se compară modelul soluției ideale al funcției G1, se găsesc în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4:

$x_{\text{Cu}}^L$	0,00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06
T[K]	933.1	928	921	915	909	904	897
$x_{\text{Cu}}^L$	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.12	0.13
T[K]	890	883	876	870	863	857	850
$x_{\text{Cu}}^L$	0,14	0,15	0,16	0,17			
T[K]	843	835	828	818			

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției G1: T[K] respectiv  $x_{\text{Cu}}^L$  (tabelul 3.3), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale (tabelul 3.4) pentru T[K] respectiv  $x_{\text{Cu}}^L$  [58]. Graficul din figura 3.7 reprezintă curba funcției G1 și curba liquidus  $T_{\text{Al-E}}$  experimentală Ex3 [124].

data :=

	0	1	2	3	4
0	933.1	0	933	0	
1	926.47	0.01	928	0.01	
2	919.78	0.02	921	0.02	
3	913.12	0.03	915	0.03	
4	906.49	0.04	909	0.04	
5	899.89	0.05	904	0.05	
6	893.31	0.06	897	0.06	
7	886.76	0.07	890	0.07	
8	880.23	0.08	883	0.08	
9	873.74	0.09	876	0.09	
10	867.26	0.1	870	0.1	
11	860.81	0.11	863	0.11	
12	854.39	0.12	857	0.12	
13	847.99	0.13	850	0.13	
14	841.6	0.14	843	0.14	
15	835.25	0.15	835	0.15	
16	828.91	0.16	828	0.16	
17	822.6	0.17	818	0.17	

Y := data &lt;0&gt;

X := data &lt;1&gt;

Y1 := data &lt;2&gt;

X1 := data &lt;3&gt;

TemperaturaG1 := Y Fractia\_atmicaG1 := X TemperaturaEx3 := Y1 Fractia\_atmicaEx3 := X1

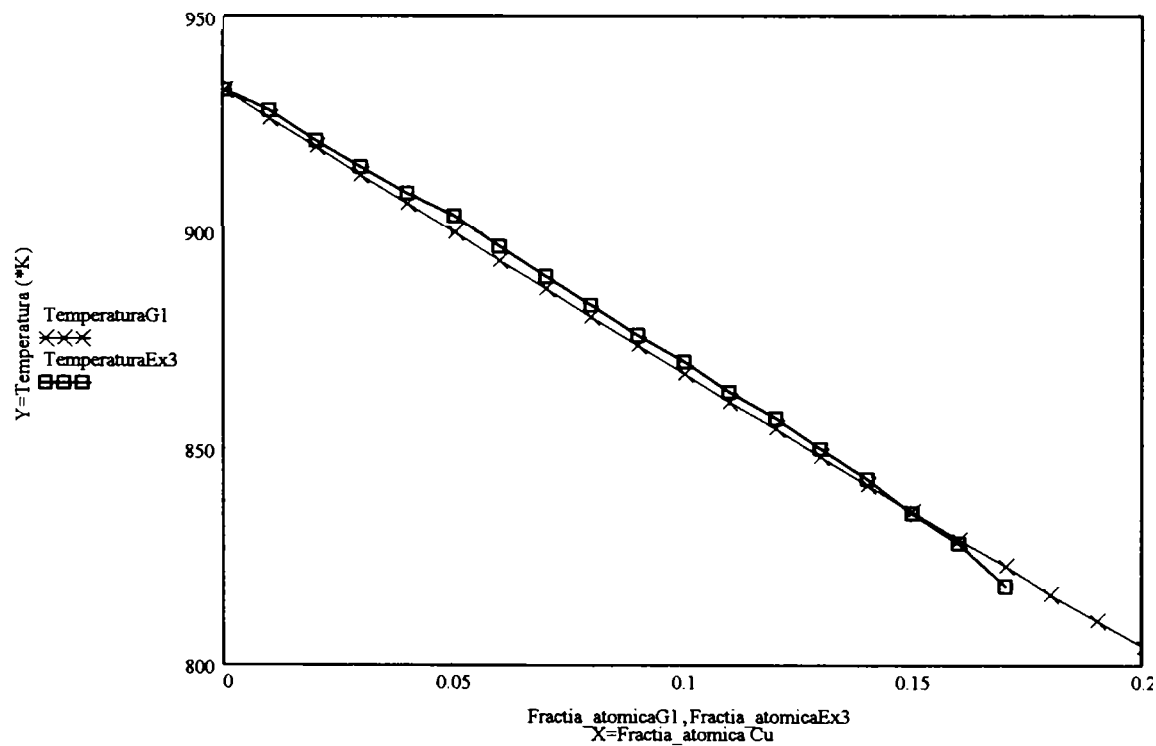


Fig. 3.7 Curba funcției G1, pentru cazul soluției ideale cu  $\Delta C_p=0$  și curba liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex3

## 2- Solutia lichidă este ideală

Faza solidă este componentul Al pur; entalpia de topire ( $\Delta H_{Al}$ ) și entropia de topire ( $\Delta S_{Al}$ ) depind de temperatură, iar  $\Delta C_{p,Al} \neq 0$

$$\Delta C_{p,Al} = C_{p,Al}^L - C_{p,Al}^S \neq 0 \quad (3.4)$$

Se consideră următoarele expresii polinomiale ale capacităților calorice ale fazelor în funcție de temperatură:

$$C_{p,Al}^S = a_{Al} + b_{Al}T + c_{Al}T^2 + d_{Al}T^{-2} \quad (3.5)$$

$$C_{p,Al}^L = (C_{p,Al}^S)_{T_{Al}} = a_{Al} + b_{Al}T_{Al} + c_{Al}T_{Al}^2 + d_{Al}T_{Al}^{-2} = \text{const.} \quad (3.6)$$

$$\Delta C_{p,Al} = C_{p,Al}^L - C_{p,Al}^S = b_{Al}T_{Al} + c_{Al}T_{Al}^2 + d_{Al}T_{Al}^{-2} - (b_{Al}T + c_{Al}T^2 + d_{Al}T^{-2}) \quad (3.7)$$

în care  $a_{Al}$ ,  $b_{Al}$ ,  $c_{Al}$ ,  $d_{Al}$  sunt constante caracteristice pentru Al [1], [103].

Variația căldurii de transformare în funcție de temperatură dată de ecuația Kirchhoff [1],[11] se exprimă prin relația (3.8):

$$(\Delta H_{Al})_T = \Delta H_{Al} + \int_{T_{Al}}^T \Delta C_p \cdot dT \quad (3.8)$$

care după înlocuirea datelor termice cunoscute pentru aluminiu:  $\Delta H_{Al}$  entalpia de topire,  $\Delta C_{p,Al}$  variația capacității calorice și  $T_{Al}$  temperatura de topire, devine:

$$\begin{aligned} (\Delta H_{tr,Al})_T = \Delta H_{tr,Al} + \int_{T_{Al}}^T \Delta C_{p,Al} \cdot dT = \Delta H_{Al} + (T - T_{Al}) (b_{Al}T_{Al} + c_{Al}T_{Al}^2 + d_{Al}T_{Al}^{-2}) - \\ - \left[ \frac{b_{Al}}{2} (T^2 - T_{Al}^2) + \frac{c_{Al}}{3} (T^3 - T_{Al}^3) + d_{Al} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

Entropia de transformare [31], dată de relația (3.10)

$$(\Delta S_{tr,Al})_T = \Delta S_{tr,Al} + \int_{T_{Al}}^T \frac{\Delta C_p}{T} \cdot dT \quad (3.10)$$

se exprimă detaliat prin ecuația:

$$\begin{aligned} (\Delta S_{tr,Al})_T &= \Delta S_{tr,Al} + \int_{T_{Al}}^T \frac{\Delta C_{p,Al}}{T} dT = \Delta S_{Al} + (b_{Al} T_{Al} + c_{Al} T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}) \ln \frac{T}{T_{Al}} - \\ &\left[ b_{Al} (T - T_{Al}) + \frac{c_{Al}}{2} (T^2 - T_{Al}^2) + \frac{d_{Al}}{2} \left( \frac{1}{T_{Al}^2} - \frac{1}{T^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.11)$$

Energia liberă Gibbs a transformării:

$$(\Delta G_{tr,Al})_T = (\Delta H_{tr,Al})_T - T(\Delta S_{tr,Al})_T \quad (3.12)$$

se calculează din relația (3.12) obținută prin înlocuirea datelor exprimate în ecuațiile (3.9) și (3.10), astfel:

$$\begin{aligned} (\Delta G_{tr,Al})_T &= \Delta H_{tr,Al} + (T - T_{Al}) (b_{Al} T_{Al} + c_{Al} T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}) - \\ &- \left[ \frac{b_{Al}}{2} (T^2 - T_{Al}^2) + \frac{c_{Al}}{3} (T^3 - T_{Al}^3) + d_{Al} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) \right] - \\ T &\left[ \Delta S_{tr,Al} + (b_{Al} T_{Al} + c_{Al} T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}) \ln \frac{T}{T_{Al}} - \left[ b_{Al} (T - T_{Al}) + \frac{c_{Al}}{2} (T^2 - T_{Al}^2) + d_{Al} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) \right] \right] \end{aligned} \quad (3.13)$$

Înlocuind termenul  $\Delta S_{tr,Al}$  conform relației (2.29), variația energiei libere Gibbs ca funcție de temperatură se exprimă prin ecuația (3.14):

$$\begin{aligned} (\Delta G_{tr,Al})_T &= \Delta H_{tr,Al} + (T - T_{Al}) (b_{Al} T_{Al} + c_{Al} T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}) - \\ &- \left[ \frac{b_{Al}}{2} (T^2 - T_{Al}^2) + \frac{c_{Al}}{3} (T^3 - T_{Al}^3) + d_{Al} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) \right] - \end{aligned}$$

(3.14)

sau într-o forma mai explicită:

$$\begin{aligned}
 (\Delta G_{tr,Al})_T = \Delta H_{tr,Al} \left(1 - \frac{T}{T_{Al}}\right) - T \left(b_{Al} T_{Al} + c_{Al} T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}\right) \cdot \left(\ln \frac{T}{T_{Al}} + \frac{T_{Al}}{T} - 1\right) + \frac{b_{Al}}{2} (T - T_{Al})^2 + \\
 + c_{Al} \cdot T \left(\frac{T^2}{6} + \frac{T_{Al}^3}{3T} - \frac{T_{Al}^2}{2}\right) + \frac{d_{Al} T}{2} \left(\frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T}\right)^2
 \end{aligned}
 \tag{3.15}$$

În ecuația (3.15) se notează cu  $M_{Al}$  expresia:

$$\begin{aligned}
 M_{Al} = \left(b_{Al} T_{Al} + c_{Al} T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}\right) \cdot \left(\ln \frac{T}{T_{Al}} + \frac{T_{Al}}{T} - 1\right) + \frac{b_{Al}}{2T} (T - T_{Al})^2 - \\
 c_{Al} \cdot \left(\frac{T^2}{6} + \frac{T_{Al}^3}{3T} - \frac{T_{Al}^2}{2}\right) + \frac{d_{Al}}{2} \left(\frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T}\right)^2
 \end{aligned}
 \tag{3.16}$$

astfel ecuația de variație a energiei libere Gibbs (3.15) devine:

$$(\Delta G_{Al})_T = \Delta H_{Al} \left(1 - \frac{T}{T_{Al}}\right) - T \cdot M_{Al}
 \tag{3.17}$$

În cazul general ecuația curbei de separare a componentului  $i$  din soluția ideală este ecuația van Laar [1]:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{tr,i}}{R} \left(\frac{1}{T_{tr,i}} - \frac{1}{T}\right)
 \tag{3.18}$$

de unde:

$$x_i = \exp\left(-\frac{\Delta H_{tr,i}}{RT} + \frac{\Delta S_{tr,i}}{T}\right)
 \tag{3.19}$$

sau:



$$T = \frac{\Delta H_{tr,i}}{\Delta S_{tr,i} - R \ln x_i} \quad (3.20)$$

Dacă  $\Delta H_{tr,i}$  și  $\Delta S_{tr,i}$  depind de temperatură relația (3.18) devine:

$$\ln x_{Al} = \frac{\Delta H_{tr,Al}}{R} \left( \frac{1}{T_{trAl}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{M_{Al}}{R} \quad (3.21)$$

unde  $M_{Al}$  este exprimat analitic prin ecuația (3.16)

Aplicând ecuația (3.21) la calculul funcției curbei  $T_{Al} - E$ , se obține:

$$\ln x_{Al}^L = \frac{\Delta H_{tr,Al}}{R} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{M_{Al}}{R} = \ln(1 - x_{Cu}^L) \quad (3.22)$$

de unde:

$$x_{Cu}^L = 1 - \exp \left[ \frac{\Delta H_{Al}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{M_{Al}}{R} \right] \quad (3.23)$$

Acest rezultat se poate obține și din [12]:

$$(\Delta G_{Al})_T = -RT \ln x_{Al}^L = -RT \ln(1 - x_{Cu}^L) \quad (3.24)$$

Ecuația curbei liquidus se determină înlocuind în (3.23) relațiile capacităților calorice (3.5), (3.6), (3.7):

$$x_{Cu}^L = 1 - \exp \left\{ \frac{\Delta H_{Al}}{R} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{R} \left[ \begin{aligned} & (b_{Al} \cdot T_{Al} + c_{Al} \cdot T_{Al}^2 + d_{Al} T_{Al}^{-2}) \cdot \left( \ln \frac{T}{T_{Al}} + \frac{T_{Al}}{T} - 1 \right) \\ & - \frac{b_{Al}}{2T} \cdot (T - T_{Al})^2 - c_{Al} \left( \frac{T^2}{6} + \frac{T_{Al}^3}{3T} - \frac{T_{Al}^2}{2} \right) - \frac{d_{Al}}{2} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right)^2 \end{aligned} \right] \right\} \quad (3.25)$$

Capacitatea calorică a aluminiului solid în intervalul de temperatură 298-933°K variază conform relației [1]:

$$C_{p,Al}^S = a_{Al} + b_{Al} T = 4.94 + 2.96 \cdot 10^{-3} T, \left[ \frac{cal}{mol \cdot grad} \right] \quad (3.26)$$

Înlocuind în (3.25) valorile numerice din literatură [1]:

$$\Delta H_{Al} = 2570 \text{ cal/mol}$$

$$T_{Al} = 933 \text{ K} = 660^\circ \text{C}$$

$$a_{Al} = 4,94$$

$$b_{Al} = 2,96 \cdot 10^{-3}$$

se obține fracția atomică a cuprului în soluția lichidă prin ecuația:

$$x_{Cu}^L = 1 - \exp \left\{ \frac{\Delta H_{Al}}{R} \left( \frac{1}{T_{Al}} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{R} \left[ (b_{Al} \cdot T_{Al}) \cdot \left( \ln \frac{T}{T_{Al}} + \frac{T_{Al}}{T} - 1 \right) - \frac{b_{Al}}{2T} \cdot (T - T_{Al})^2 \right] \right\} \quad (3.27)$$

care, prin înlocuirea termenilor cu valorile numerice date, devine:

$$x_{Cu}^L = 1 - \exp \left\{ \frac{2570}{1.987} \left( \frac{1}{933} - \frac{1}{T} \right) + \frac{1}{1.987} \left[ (2.96 \cdot 10^{-3} \cdot 933) \cdot \left( \ln \frac{T}{933} + \frac{933}{T} - 1 \right) - \frac{2.96 \cdot 10^{-3}}{2T} \cdot (T - 933)^2 \right] \right\} \quad (3.28)$$

Ecuația (3.28) reprezintă funcția G2, ale cărei valori sunt date în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5

$x_{Cu}^L$	0	0.004	0.019	0.05	0.065	0.08
T[K]	933	930	920	900	890	880
$x_{Cu}^L$	0.095	0.111	0.126	0.142	0.158	0.173
T[K]	870	860	850	840	830	820

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției G2: T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$  (tabelul 3.5), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale din literatură [58] (tabelul 3.4) pentru T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$ . Graficul din figura 3.8 reprezintă curba funcției G2 și curba liquidus  $T_{Al}$ -E experimentală Ex3 [124].

data :=

	0	1	2	3
0	933	0	933	0
1	926	0.01	928	0.01
2	920	0.02	921	0.02
3	900	0.05	915	0.03
4	890	0.07	909	0.04
5	880	0.08	904	0.05
6	870	0.1	897	0.06
7	860	0.11	890	0.07
8	850	0.13	883	0.08
9	840	0.14	876	0.09
10	830	0.16	870	0.1
11	820	0.17	863	0.11
12	820	0.17	857	0.12

Y := data <sup>(0)</sup>X := data <sup>(1)</sup>Y1 := data <sup>(2)</sup>X1 := data <sup>(3)</sup>

TemperaturaG2 := Y Fractia\_atmicaG2 := X TemperaturaEx3 := Y Fractia\_atmicaEx3 := X1

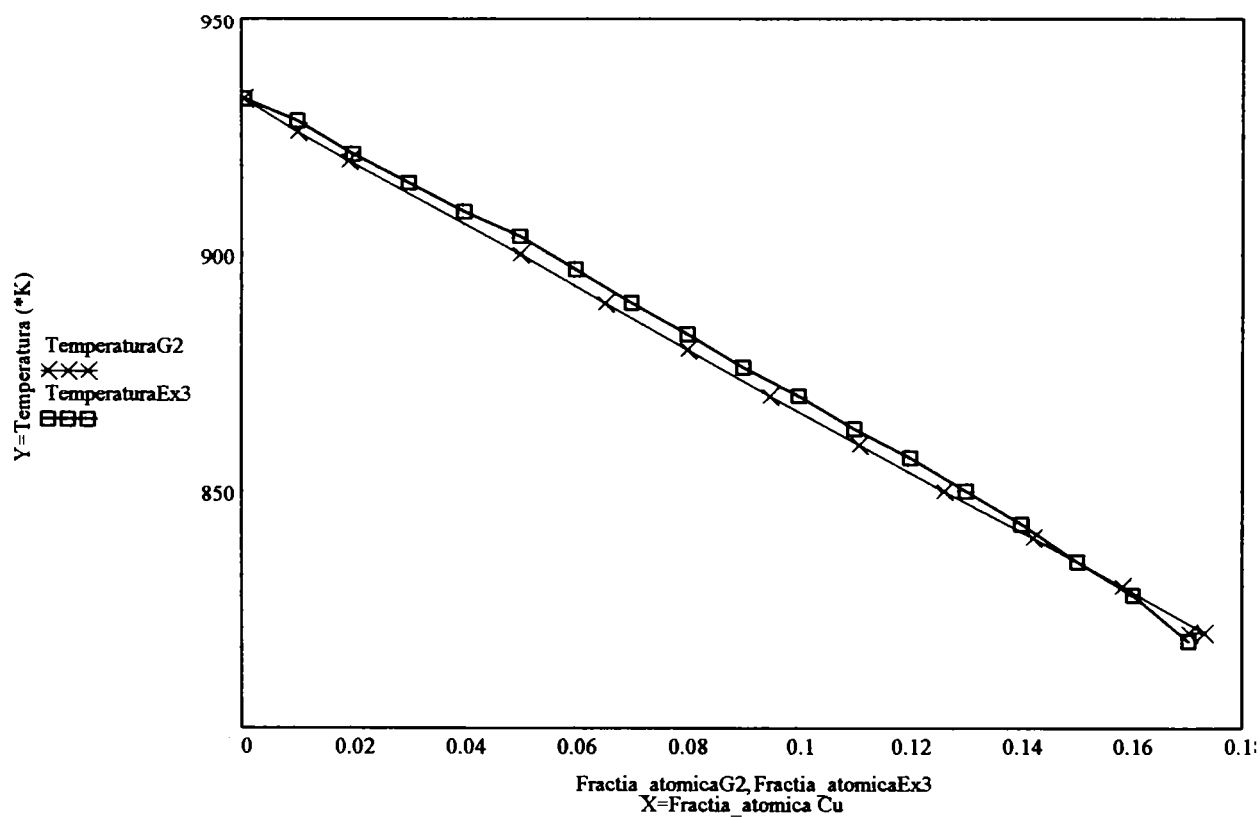


Fig. 3.8 Curba funcției G2 pentru cazul soluției ideale cu  $\Delta C_p \neq 0$  și curba liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex3.

3- Soluția lichidă este regulată; relația de dependență a entalpiei parțial molare de exces a soluției lichide  $\bar{H}_{Al,ex}^L$  de compoziție este următoarea:

$$\bar{H}_{Al,ex}^L = \omega(1 - x_{Al}^L)^2 = \omega(x_{Cu}^L)^2 \quad (3.29)$$

Faza solidă este componentul Al pur, entalpia de topire  $\Delta H_{Al}$  nu depinde de temperatură:

$$T_{Al}^L = \frac{\Delta H_{Al} - \bar{H}_{Al,ex}^L}{\Delta S_{Al} - R \cdot \ln x_{Al}^L} = \frac{\Delta H_{Al} + \omega(x_{Cu}^L)^2}{\Delta S_{Al} - R \cdot \ln(1 - x_{Cu}^L)} \quad (3.30)$$

$$\Delta H_{Al} = 2570 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{Al} = 2,754 \text{ cal/mol}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

Mărimea  $\omega$  pentru o soluție binară se calculează cu formula [4]:

$$\omega = -23060 \cdot \frac{NC^L}{2} \cdot (X_A - X_B)^2 + 0.3 \cdot (V_A + V_B) \cdot \left[ \left( \frac{-H_A}{V_A} \right)^{1/2} - \left( \frac{-H_B}{V_B} \right) \right]^2 \quad (3.31)$$

unde:

$\omega$  - parametru de interacțiune în soluția lichidă, A - B (cal/mol)

23060 – factor de transformare a unităților de măsură ( $1\text{eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 23060 \text{ cal/atom gram}$ );

$NC^L$  – numărul de coordinație în soluția lichidă A-B;

$X_A, X_B$  – electronegativitățile componentelor;

$V_A, V_B$  [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] – volumele atomice ale componentelor;

$H_A, H_B$  [cal/mol] – entalpiile de vaporizare ale componentelor.

Pentru elementele chimice Al și Cu, datele termice și termodinamice necesare calculului parametrului  $\omega$ , se găsesc în tabelul 3.6

Tabelul 3.6

	Cu	Al
Entalpia vaporizare	300,3 kJ/mol 71,84 kcal/mol	293,4 kJ/mol 70,19 kcal/mol
Volumul atomic	7,1 cm <sup>3</sup> /mol	10 cm <sup>3</sup> /mol
Electronegativitatea pe scara Pauling	1,9	1,61
Număr coordinație, NC <sup>L</sup>	6	6

Parametrul de interacțiune  $\omega$  calculat cu relația (3.31) pentru soluția binară Al-Cu este:

$$\omega_{Al-Cu} = -7,268 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} = -7,268 \text{ kcal/mol} = -30,38 \text{ kJ/mol}$$

Ecuția (3.30) devine:

$$T_{Al}^L = \frac{2570 - 7268(x_{Cu}^L)^2}{2.754 - 1.987 \cdot \ln(1 - x_{Cu}^L)} \quad (3.32)$$

relație ce reprezintă funcția G3, a cărei valori sunt date în tabelul 3.7

Tabelul 3.7

$x_{Cu}^L$	0	0,05	0,1	0,15	0,2
T[K]	933,18	893,523	842,735	782,102	712,857

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției G3: T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$  (tabelul 3.7), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale (tabelul 3.4) pentru T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$  [58]. Graficul din figura 3.9 reprezintă curba funcției G2 și curba liquidus T<sub>Al-E</sub> experimentală Ex3 [124].

data :=

	0	1	2	3
0	933	0	933	0
1	893.5	0.05	904	0.05
2	842.7	0.1	870	0.1
3	782.1	0.15	835	0.15
4	712.9	0.2	818	0.17

Y := data &lt;0&gt;

X := data &lt;1&gt;

Y1 := data &lt;2&gt;

X1 := data &lt;3&gt;

TemperaturaG3 := Y Fractia\_atomicaG3 := X TemperaturaEx3 := Y Fractia\_atomicaEx3 := X1

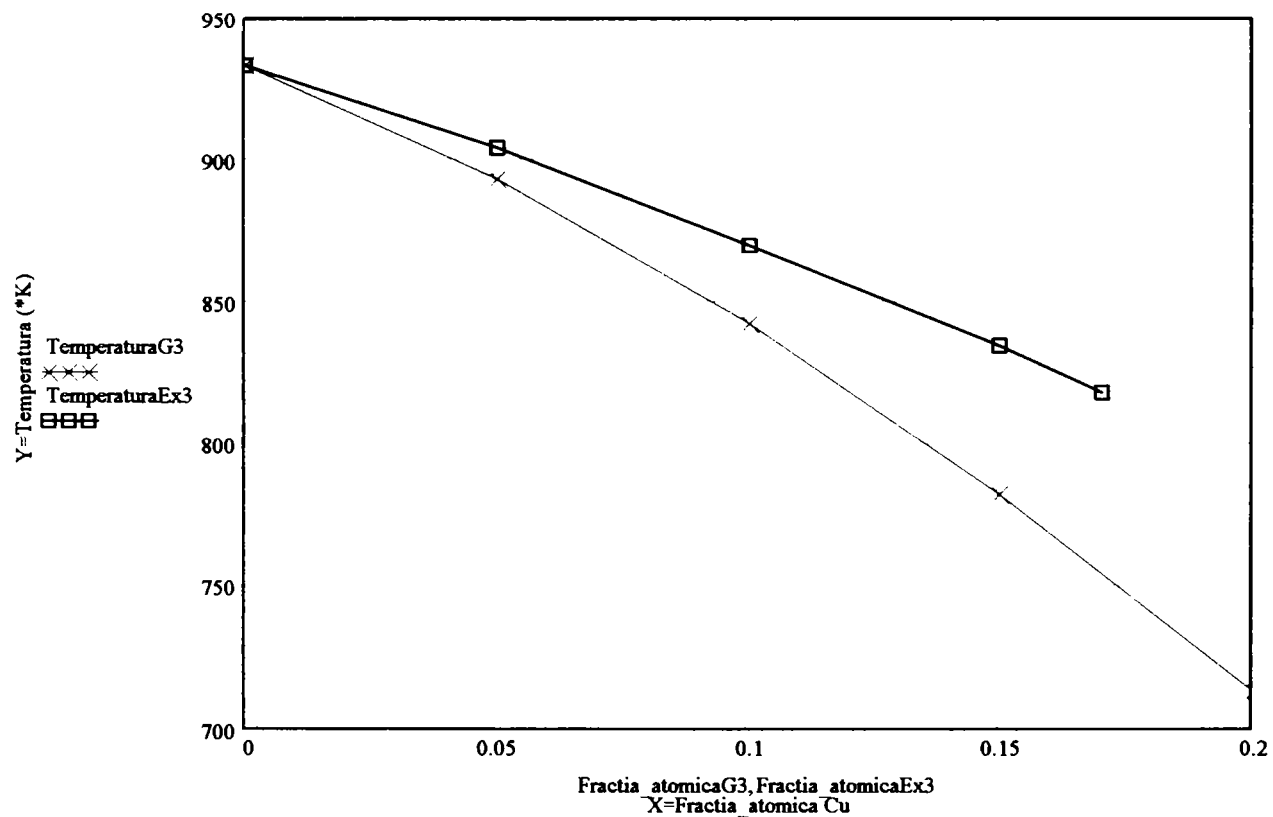


Fig. 3.9 Curba funcției G3 pentru cazul soluției neideale de tip regular și curba liquidus  $T_{AI-E}$  experimentală Ex3.

### **3.5.2 Ecuțiile empirice ale curbelor liquidus din diagrama de echilibru fazic Al-Cu**

În cazurile când nu se cunosc datele termice și termodinamice ale fazelor solide, domeniul de compoziție al diagramei nu este accesibil modelării termodinamice. *Stabilirea ecuațiilor optime ale curbelor de echilibru în aceste situații se realizează prin prelucrarea statistico-matematică a datelor experimentale.*

Selecția ecuațiilor empirice pentru curbele de echilibru termodinamic din diagrama de echilibru fazic Al-Cu s-a efectuat în funcție de valoarea erorii standard estimată,  $S$  și a coeficientului de corelare  $r$ , indici calculați computerizat, cu programul de optimizare a curbelor, CurveExpert 1.3 Copyright © 1995-2001, Daniel Hyams, Microsoft Corporation, 1993 [106], utilitar sub Windows. Variabilele de program  $x, y$ , se prelucrează printr-o gamă largă de modele de regresie liniară, modele de regresie neliniară, interpolări sau curbe spline (mai mult de 35 de modele). În scopul optimizării curbei, programul CurveExpert 1.3 compară automat modelele incluse cu datele experimentale, scopul elaborării acestui program, fiind obținerea unui model matematic al curbei optimizate într-un mod rapid și ușor [106].

Pentru o corelație perfectă a naturii curbei modelate cu datele experimentale, eroarea standard tinde spre zero  $S_r=0$  și coeficientul de corelație spre valoarea unitară  $r=1$ .

***Eroarea standard estimată,  $S$ , se definește prin relația [106]:***

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n, \text{ puncte}} (y_i - f(x_i))^2}{n_{\text{puncte}} - n_{\text{param}}}} \quad (3.33)$$

unde: -  $y_i$  reprezintă valoarea parametrului  $y$ , ( $y=f(x)$ ) în experimentul cu numărul  $i$  reprezentat printr-un punct pe sistemul rectangular de coordonate:  $x$ (în cazul de față, fracție atomică Cu) și  $y$ (temperatură);

- $f(x_i)$  este valoarea parametrului  $y$ , calculată cu modelul matematic;
- $n_{puncte}$ , numărul de puncte experimentale  $y = f(x)$ ;
- $n_{param}$ , numărul de variabile independente după care se modifică variabila  $y$  (în cazul de față, o singură variabilă,  $x$ );

O altă măsură în alegerea modelului optim de curbă, este **coeficientul de corelație  $r$** , definit de relația:

$$r \equiv \sqrt{\frac{S_t - S_r}{S_t}} \quad (3.34)$$

în care  $S_t$  se numește *deviația standard* ce cuantifică împrăștierea datelor în jurul valorii medii  $\bar{y}$ , după relația:

$$S_t = \sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2 \quad (3.35)$$

Media aritmetică punctelor  $\bar{y}$  este dată de ecuația:

$$\bar{y} = \frac{1}{n_{puncte}} \sum_{i=1}^{n_{puncte}} y_i \quad (3.36)$$

$S_r$  - se definește ca *deviația (abaterea) curbei modelate față de experiment*:

$$S_r = \sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 \quad (3.37)$$

Datele experimentale preluate din literatura de specialitate [58], sunt prezentate sub formă de tabel pentru fiecare curbă, cu pas constant pentru concentrație de 0.01 fracție atomică Cu. Coeficienții tuturor ecuațiilor empirice au fost determinați prin metoda celor mai mici pătrate. Stabilirea ecuațiilor empirice ale curbelor de echilibru permite determinarea ulterioară cu precizie a temperaturilor critice (de transformare de fază) pentru aliaje cu orice compoziție. Curba liquidus pe diagrama Al-Cu (fig.3.10), delimitează domeniul monofazic lichid de domeniile bifazice lichid-solid. După natura solidului ce se separă din soluția lichidă, s-a notat curba (1-2) –curba delimitată de punctele 1 și 2- a funcției G4, curba (2-3) a funcției G5, curba (3-4) a funcției G6, curba (4-5) a funcției G7, curba (5-6) a funcției G8, curba (6-7) a funcției G9, curba (7-8) a funcției G10 și curba (8-9) a funcției G11.



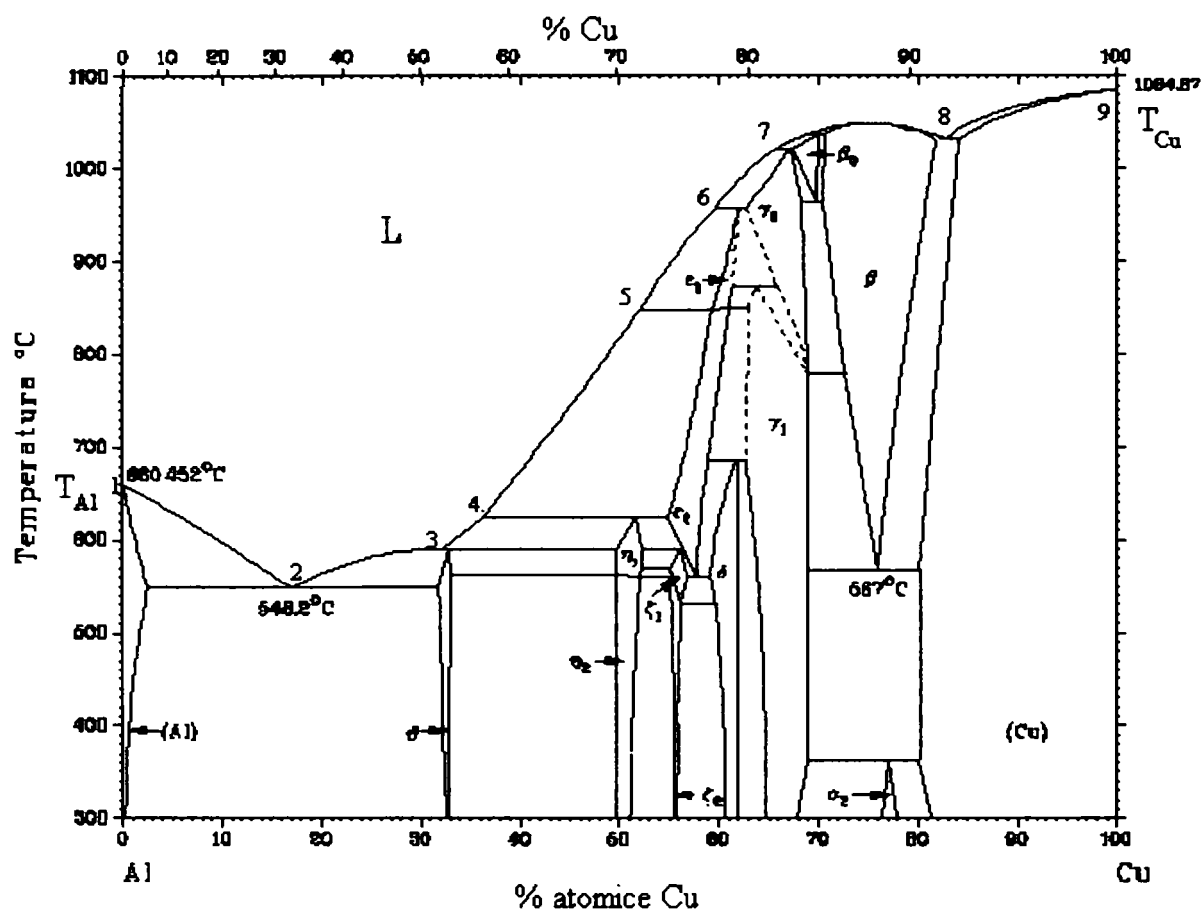


Fig. 3.10 Diagrama Al-Cu (fig. 3.4) Curba liquidus : (1-2-3-4-5-6-7-8-9)

### 1. Curba liquidus $T_{Al-E}$ , (1-2)

Punctele experimentale [58] de pe curba liquidus  $T_{Al-E}$ , a fazei solide (Al), fragmentul de curbă (1-2), cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.8.

Tabelul 3.8

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0	660	933
2	0,01	655	928
3	0,02	648	921
4	0,03	648	915
5	0,04	636	909
6	0,05	631	904
7	0,06	624	897
8	0,07	617	890

9	0,08	610	883
10	0,09	603	876
11	0,1	597	870
12	0,11	590	863
13	0,12	584	857
14	0,13	577	850
15	0,14	570	843
16	0,15	562	835
17	0,16	555	828
18	0,17	545	818

Curba de tip polinom de gradul 3 s-a ales pe baza valorii erorii standard  $S$  și a coeficientului de corelație  $r$ . Ecuația curbei este de forma:

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 \quad (3.38)$$

$$a = 933.54386$$

$$b = -612.93$$

$$c = 58.049536$$

$$d = -2407.9807$$

reprezentând funcția  $G4$ , cu coeficienții:

Reprezentarea grafică a ecuației (3.38), funcția  $G4$ , este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.11.

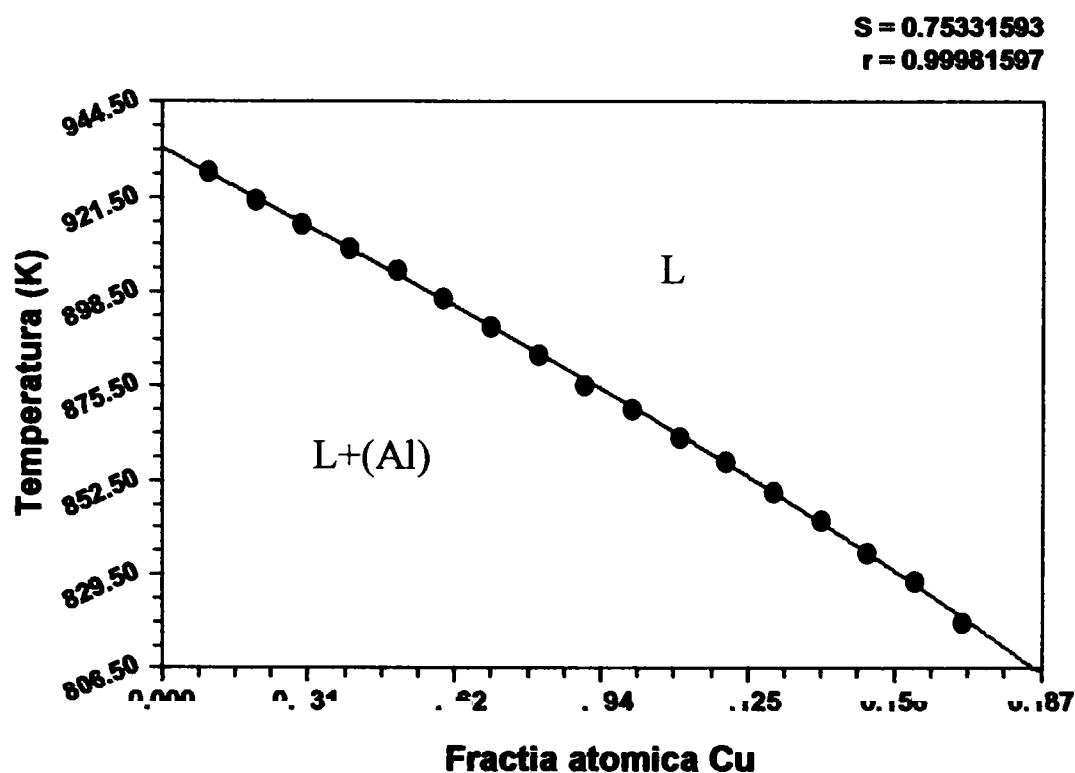


Fig. 3.11 Curba liquidus  $T_{Al-E}$ , (1-2), graficul funcției  $G4$ .

## 2. Curba liquidus (2-3)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (2-3) a fazei  $\theta$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.9.

Tabelul 3.9

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,17	548,2	821,2
2	0,18	555	828
3	0,19	560	833
4	0,2	565	838
5	0,21	570	843
6	0,22	573	846
7	0,23	575	848
8	0,24	580	853
9	0,25	583	856
10	0,26	585	858
11	0,27	586	859
12	0,28	587	860
13	0,29	588	861
14	0,30	589	862
15	0,31	590	863
16	0,32	591	864

Curba de tip polinom de gradul 3 s-a ales pe baza valorii erorii standard  $S$  și a coeficientului de corelație  $r$ . Ecuația curbei este de forma (3.38):

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$$

reprezentând funcția G5, cu coeficienții:

$$a = 582.7285$$

$$b = 2329.2222$$

$$c = -6472.7855$$

$$d = 6053.0285$$

Reprezentarea grafică a ecuației (3.38), funcția G5, este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.12.

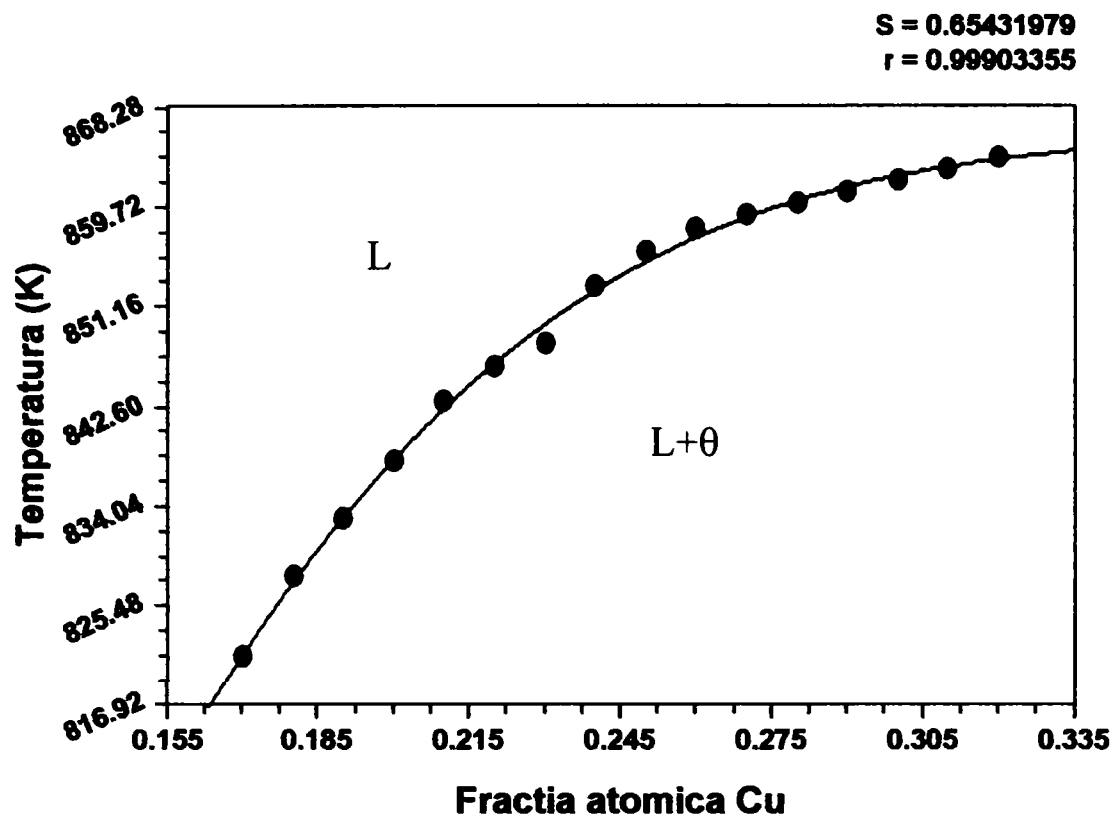


Fig. 3.12 Curba liquidus (2-3), graficul funcției G5.

### 3. Curba liquidus (3-4)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (3-4) a fazei  $\eta_1$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.10.

Tabelul 3.10

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,32	591	864
2	0,33	595	868
3	0,34	605	878
4	0,35	615	888
5	0,36	625	898

Curba de tip polinom de gradul 3 s-a ales pe baza valorii erorii standard  $S$  și a coeficientului de corelație  $r$ . Ecuația curbei este de forma (3.38):

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$$

reprezentând funcția G6, cu coeficienții:

$$a = 21163.327$$

$$b = -178178.43$$

$$c = 518571.02$$

$$d = -499999.6$$

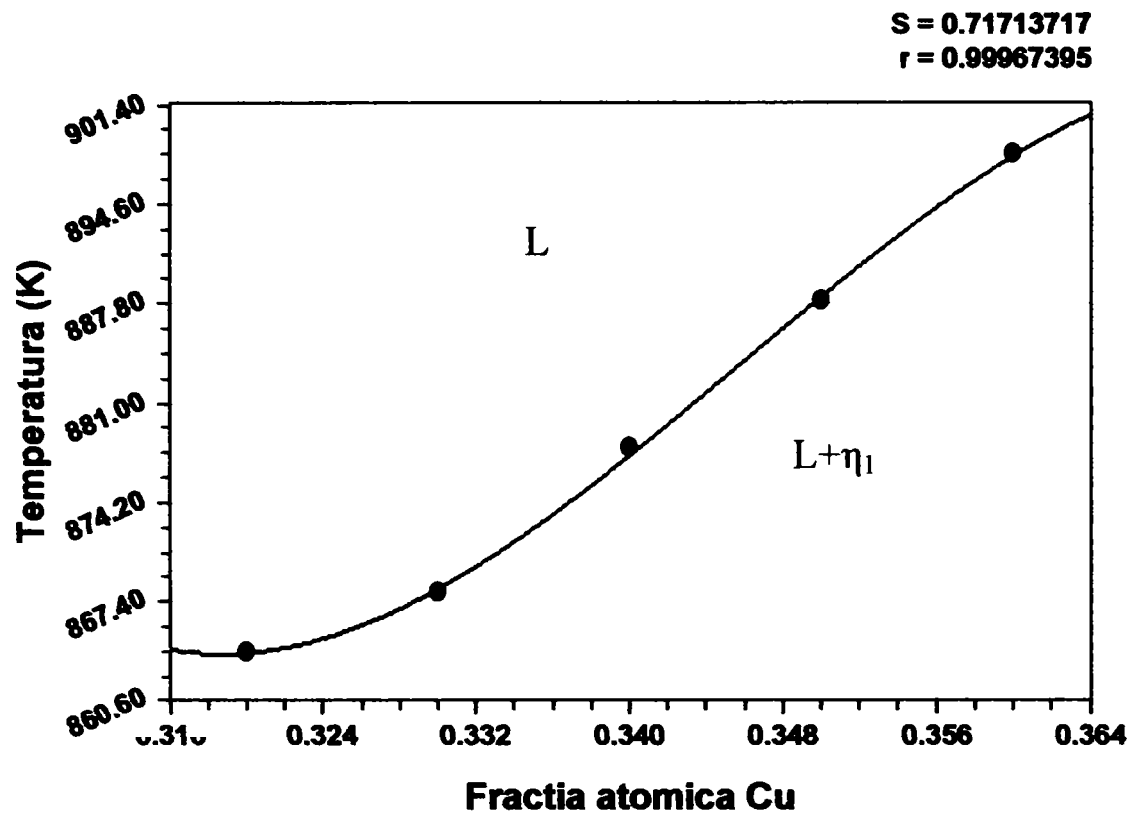


Fig. 3.13 Curba liquidus (3-4), graficul funcției G6.

Reprezentarea grafică a ecuației (3.38), funcția G6, este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.13.

#### 4. Curba liquidus (4-5)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (4-5) a fazei  $\epsilon_2$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,36	625	898
2	0,37	630	903
3	0,38	650	923
4	0,39	655	928
5	0,4	675	948
6	0,41	685	958

7	0,42	700	973
8	0,43	715	988
9	0,44	730	1003
10	0,45	748	1012
11	0,46	760	1033
12	0,47	770	1043
13	0,48	785	1058
14	0,49	800	1073
15	0,5	815	1088
16	0,51	830	1103
17	0,52	850	1123

Curba de tip polinom de gradul 3 s-a ales pe baza valorii erorii standard  $S$  și a coeficientului de corelație  $r$ . Ecuația curbei este de forma (3.38):

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$$

reprezentând funcția  $G7$ , cu coeficienții:

$a =$	607.53922
$b =$	350.58049
$c =$	1289.9897
$d =$	-128.99897

Reprezentarea grafică a ecuației (3.38), funcția  $G7$ , este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.14.

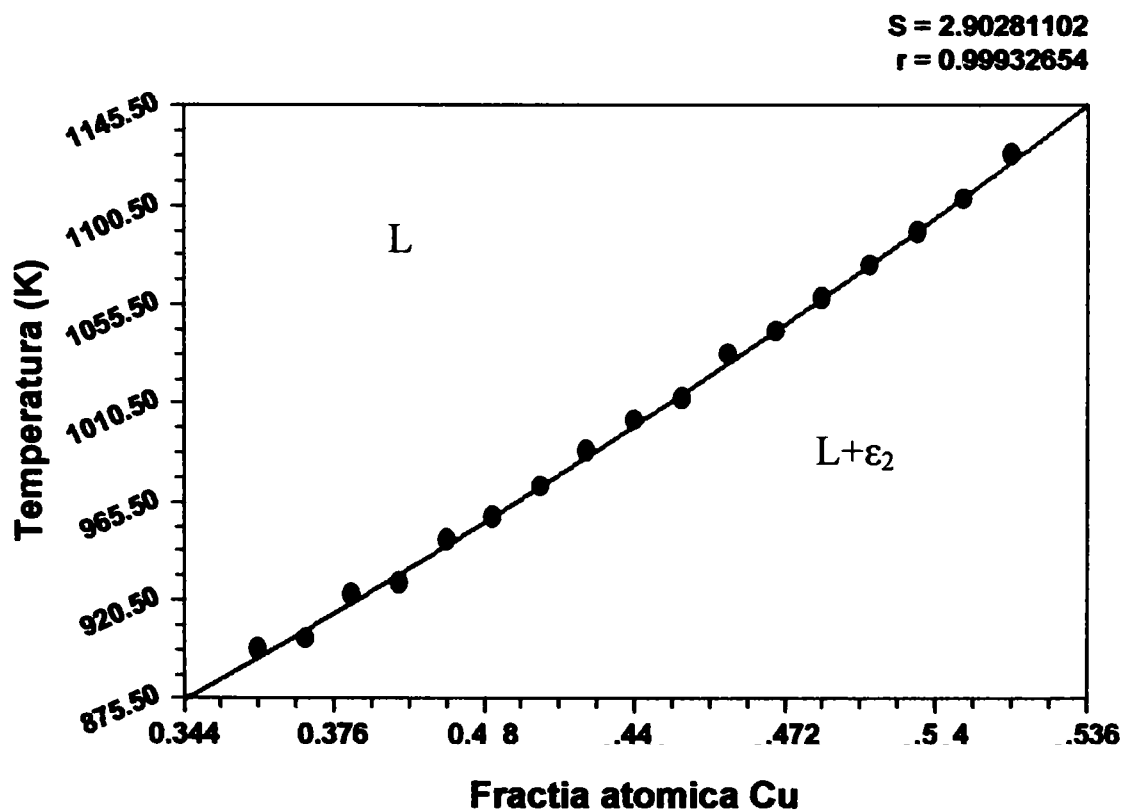


Fig. 3.14 Curba liquidus (4-5), graficul funcției  $G7$ .

## 5. Curba liquidus (5-6)

Punctele experimentale de pe curba liquidus a fazei  $\epsilon_1$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu}=0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.12.

Curba de tip polinom de gradul 3 s-a ales pe baza valorii erorii standard S și a coeficientului de corelație r. Ecuația curbei este de forma (3.38):

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$$

reprezentând funcția G8, cu coeficienții:

a = 10908.29  
b = -57118.803  
c = 108281.59  
d = -66600.059

Tabelul 3.12

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0.52	850	1123
2	0.53	860	1133
3	0.54	880	1153
4	0.55	895	1168
5	0.56	910	1183
6	0.57	925	1198
7	0.58	940	1213
8	0.59	945	1218
9	0.6	960	1233

Reprezentarea grafică a ecuației (3.38), funcția G8, este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.15.

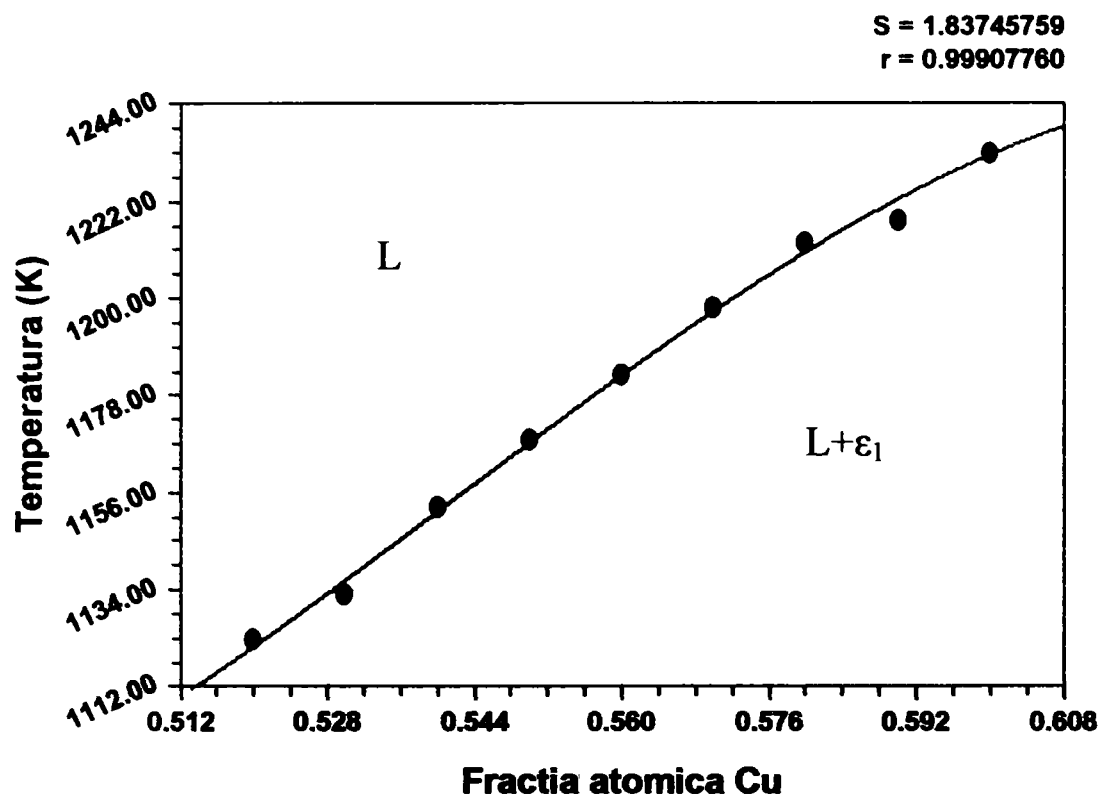


Fig. 3.15 Curba liquidus(5-6), funcția G8

6. Curba liquidus (6-7)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (6-7) a fazei  $\gamma_0$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.13.

Tabelul 3.13

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,6	960	1233
2	0,61	975	1248
3	0,62	990	1263
4	0,63	1000	1273
5	0,64	1010	1283
6	0,65	1020	1293
7	0,66	1025	1295

Curba de tip polinom de gradul 3 s-a ales pe baza valorii erorii standard S și a coeficientului de corelație r. Ecuația curbei este de forma (3.38):

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$$



reprezentând funcția G9, cu coeficienții:

$$a = 17156.008$$

$$b = -84609.564$$

$$c = 146785.78$$

$$d = -83333.367$$

Reprezentarea grafică a ecuației (3.38), funcția G9, este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.16.

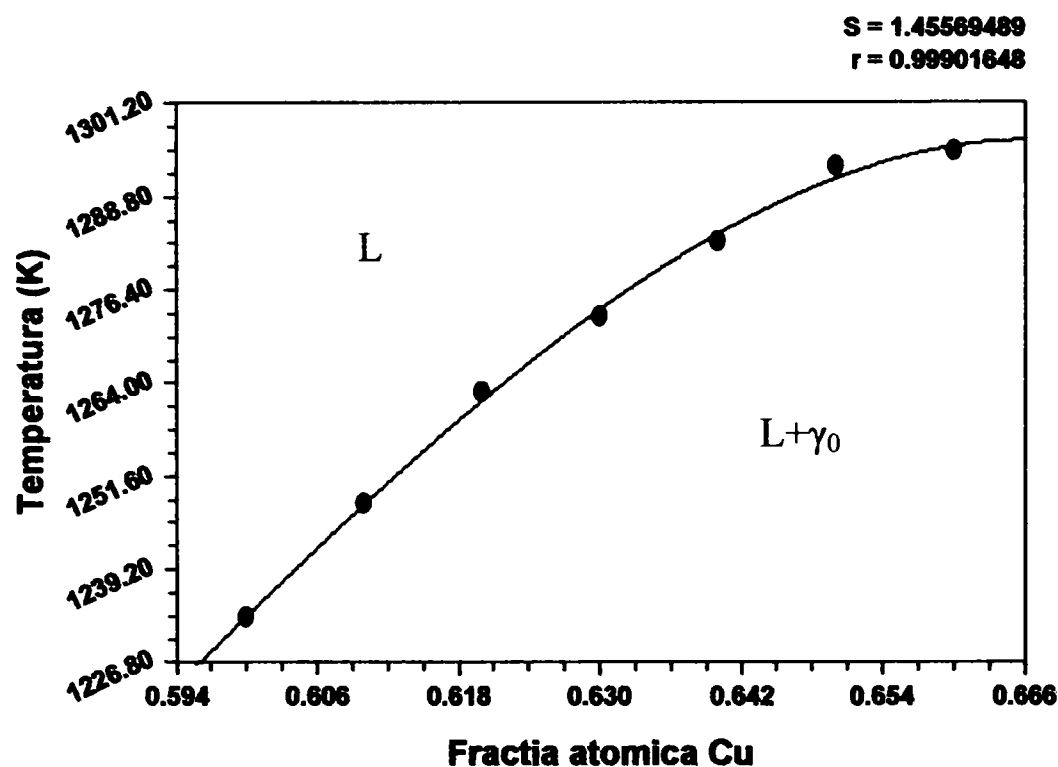


Fig. 3.16 Curba liquidus (6-7), funcția G9

### 7. Curba liquidus (7-8)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (7-8) a fazei  $\beta$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.14.

Tabelul 3.14

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,66	1025	1295
2	0,67	1030	1303
3	0,68	1035	1305
4	0,69	1040	1313
5	0,7	1043	1316

6	0,71	1045	1318
7	0,72	1048	1321
8	0,73	1050	1323
9	0,74	1051	1324
10	0,75	1050	1323
11	0,76	1050	1323
12	0,77	1049	1322
13	0,78	1048	1321
14	0,79	1045	1318
15	0,8	1040	1313
16	0,81	1035	1308
17	0,82	1033	1306
18	0,83	1030	1303

Curba de tip sinusoidal s-a ales pe baza valorii erorii standard  $S$  și a coeficientului de corelație  $r$ . Ecuația curbei este de forma:

$$y = a + b \cdot \cos(c \cdot x + d) \quad (3.39)$$

$$a = 1301.3147$$

reprezentând funcția G10, cu coeficienții:

$$b = 22.765299$$

$$c = 19.183136$$

$$d = -1.7903553$$

Reprezentarea grafică a ecuației (3.39), funcția G10, este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.17.

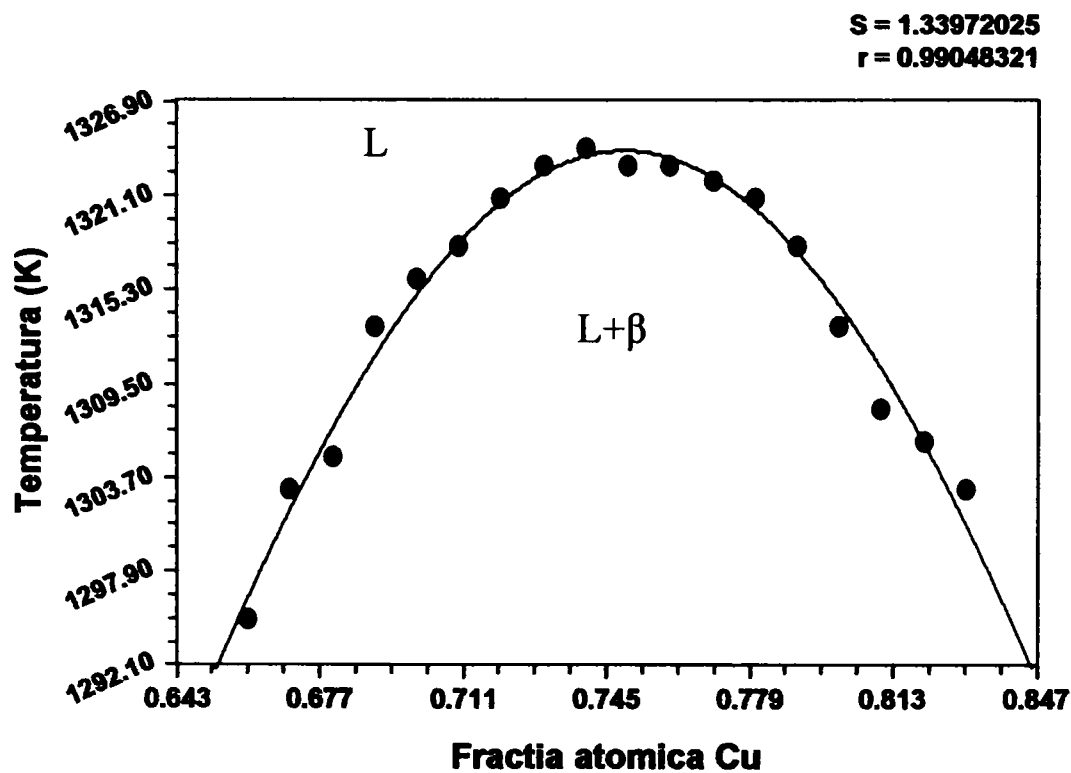


Fig. 3.17 Curba liquidus (7-8), graficul funcției G10

## 8. Curba liquidus (8-9)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (8-9) a fazei solide (Cu), cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,01$  sunt prezentate în tabelul 3.15.

Curba de tip polinom de gradul 3 s-a ales pe baza valorii erorii standard  $S$  și a coeficientului de corelație  $r$ . Ecuația curbei este de forma (3.38):

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3$$

$$a = -7916.6496$$

$$b = 28158.738$$

$$c = -28631.32$$

$$d = 9746.5882$$

reprezentând funcția G11, cu coeficienții:

Reprezentarea grafică a ecuației (3.38), funcția G11, este suprapusă peste punctele experimentale [58] din fig. 3.18.

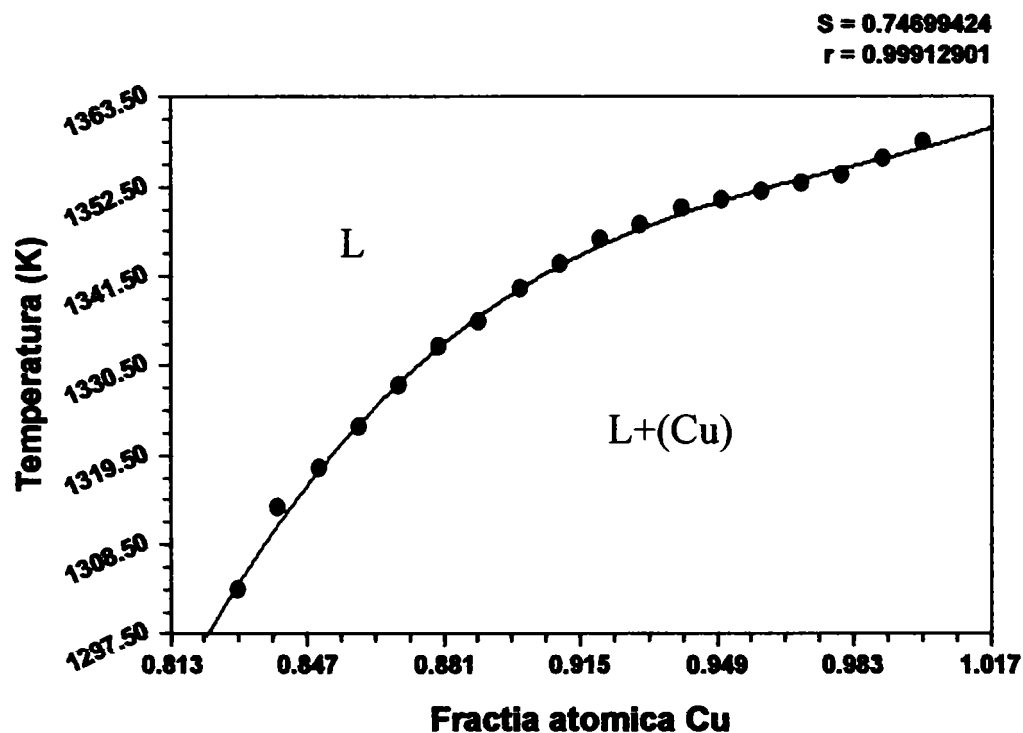


Fig. 3.18 Curba liquidus (8-9), graficul funcției G11.

Tabelul 3.15

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0.83	1030	1303
2	0.84	1040	1313
3	0.85	1045	1318
4	0.86	1050	1323

5	0.87	1055	1328
6	0.88	1060	1333
7	0.89	1063	1336
8	0.9	1067	1340
9	0.91	1070	1343
10	0.92	1073	1346
11	0.93	1075	1348
12	0.94	1077	1350
13	0.95	1078	1351
14	0.96	1079	1352
15	0.97	1080	1353
16	0.98	1081	1354
17	0.99	1083	1356
18	1.00	1085	1358

### 9. Curba liquidus din diagrama de echilibru fazic Al-Cu

Curba liquidus s-a realizat prin însumarea perechilor de valori *temperatură-fracția atomică Cu* calculate analitic și statistic pe baza datelor experimentale din literatură[58].

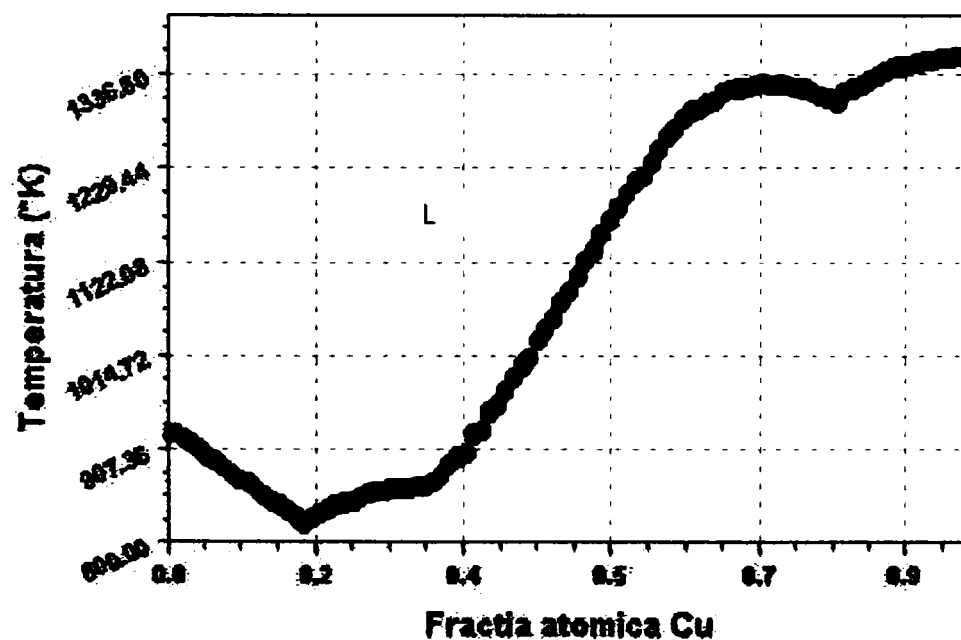


Fig. 3.19 Curba liquidus calculată teoretic pe baza datelor experimentale [58], din diagrama Al-Cu (fig. 3.10)

Daca se utilizează toate perechile de valori temperatură-concentrație, a întregii curbe liquidus Al-Cu, cu programul STATISTICA se obține graficul unui polinom de gradul 19, funcția G12 (fig. 3.20) cu ecuația dată de relația 3.40:

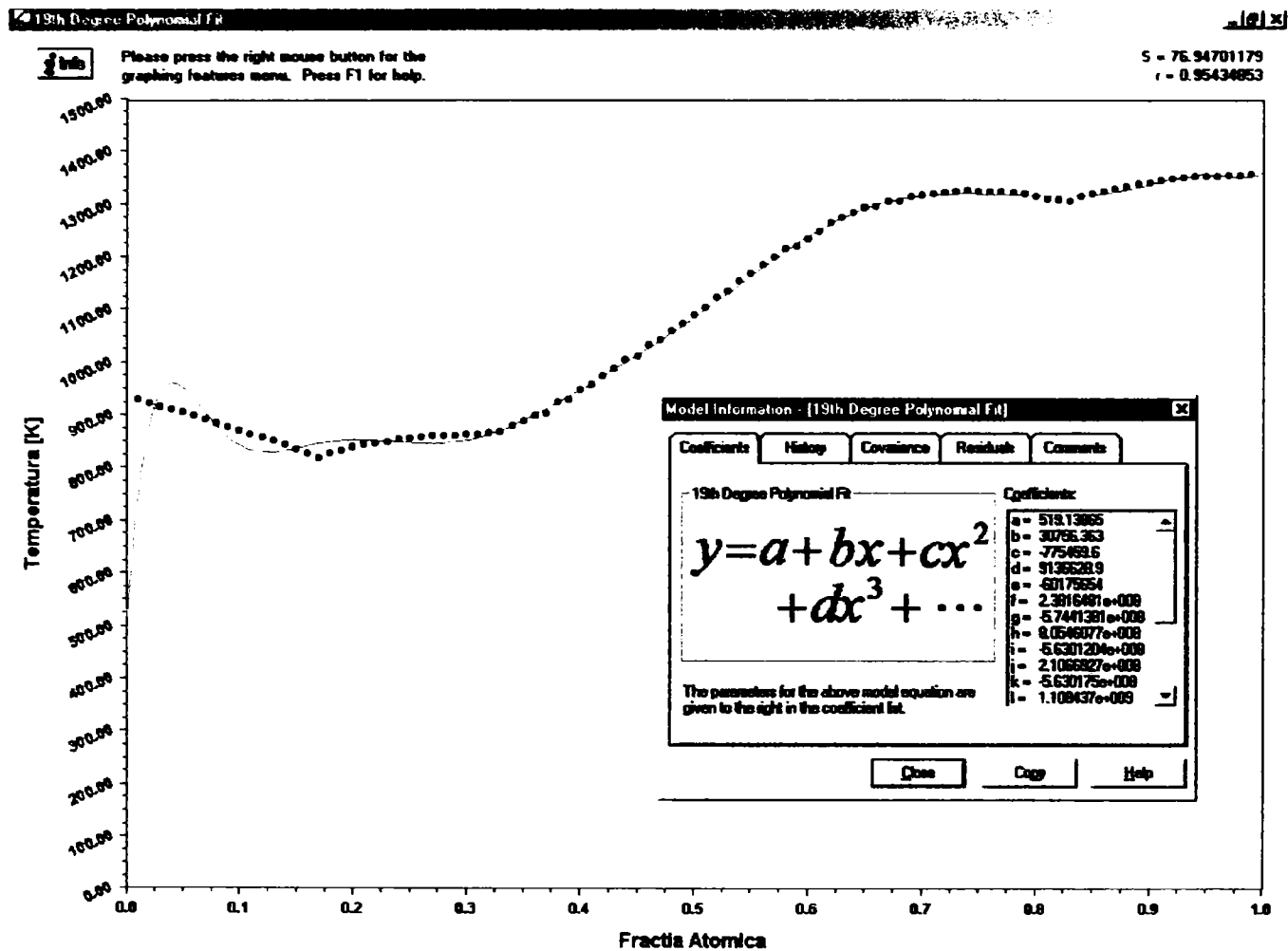


Fig. 3.20 Curba liquidus Al-Cu , reprezentarea grafică a polinomului de grad 19 (linia roșie) , funcția G12, suprapusă peste punctele experimentale (puncte albastre) [58].

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + \dots + t \cdot x^{19} \quad (3.40)$$

cu coeficienții:

a= 519,13865	f= 2,3816481·10 <sup>8</sup>	k= -5,630175·10 <sup>8</sup>	p= 7,7713875·10 <sup>8</sup>
b= 30756,363	g= -5,744138·10 <sup>8</sup>	l= 1,108437·10 <sup>9</sup>	q= 4,4823712·10 <sup>8</sup>
c= -775459,6	h= 8,0546077·10 <sup>8</sup>	m= -6,99149·10 <sup>8</sup>	r= -1,216155·10 <sup>9</sup>
d= 9136628,9	i= -5,630120·10 <sup>8</sup>	n= 2,007132·10 <sup>8</sup>	s= 7,457102·10 <sup>8</sup>
e= -60175654	j= 2,1066927·10 <sup>8</sup>	o= -7,109012·10 <sup>8</sup>	t= -1,561542·10 <sup>8</sup>

Acest polinom cu eroarea standard S= 76,9470118 și coeficientul de corelație r= 0,954385 (Anexa Poze.bmp), nu apreciază corect forma curbei liquidus, de aceea în prelucrarea matematică a rezultatelor s-a recurs la concatenarea funcțiilor G4, G5,...G11 (cap. V).

### 3.6 Concluzii

Prin analiza comparativă a rezultatelor obținute între modelele matematice propuse (cap 3.5.1) și datele experimentale din literatură [58] se desprind următoarele concluzii:

- modelul soluției ideale, în care se consideră că *faza solidă (Al)*, este un component pur, entalpia de topire  $\Delta H_{Al}$  fiind independentă de temperatură deoarece variația capacității calorice a aluminiului la trecerea din soluția lichidă în faza solidă este nulă ( $\Delta C_{p,Al} = 0$ ) (3.1), se poate aplica sistemului Al-Cu, la calculul funcției curbei liquidus  $T_{Al-E}$  (funcția G1).
- modelul soluției ideale, ce consideră *faza solidă (Al)* un component pur, cu entalpia de topire ( $\Delta H_{Al}$ ) și entropia de topire ( $\Delta S_{Al}$ ) dependente de temperatură și  $\Delta C_{p,Al} \neq 0$ , (3.4), prezintă de asemenea concordanță cu datele experimentale (funcția G2).
- modelul matematic al soluției lichide neideale, considerată regulară, ce impune relația de dependență (3.29) a entalpiei parțial molare de exces a soluției lichide  $\bar{H}_{Al,ex}^L$  de compoziție și parametrul de interacțiune  $\omega$ , nu este adecvat pentru calculul funcției curbei liquidus  $T_{Al-E}$ , (funcția G3).
- ecuațiile empirice ale curbelor liquidus pentru diferite faze solide din diagrama de echilibru fazic a sistemului Al-Cu, s-au selectat cu programul de optimizare a curbelor, Curve Expert 1.3 [106], pe baza criteriilor de selecție: eroarea standard estimată  $S$  (3.33) și coeficientul de corelație  $r$  (3.34), obținându-se funcțiile G4, G5,...G11. Prin concatenarea acestor funcții (cap. V) se obține o curbă ce respectă forma și continuitatea curbei liquidus determinată experimental [58].
- funcția polinomială G12 (3.40), nu se poate utiliza deoarece nu apreciază corect curba liquidus Al-Cu experimentală (fig.3.20).

## CAPITOLUL IV

### DIAGRAMA DE ECHILIBRU FAZIC Si-Cu

În capitolul IV se analizează sistemul binar Si-Cu, prezentând diagrama de echilibru fazic Si-Cu (cap. 4.1), calculul curbei liquidus  $T_{Si-E}$  (cap. 4.2) prin modelare termodinamică (cap. 4.2.1) și selectarea ecuațiilor empirice ale curbelor liquidus în cazurile când nu se pot aplica modelele matematice bazate pe datele termodinamice ale fazei solide (4.2.2). Modelarea termodinamică s-a aplicat doar curbei liquidus de separare a domeniilor : monofazic (L) și bifazic (L+(Si)), prin analiza soluției ideale și neideale de tip regulat. Pentru curbele liquidus ale solidului la care nu se cunosc caracteristicile termodinamice s-au selectat ecuațiile empirice prin prelucrarea statistico-matematică a datelor experimentale din literatură [61]. Concluziile referitoare la modelul matematic al curbei liquidus determinat în lucrare comparativ cu valorile experimentale [61] sunt exprimate în capitolul 4.3.

#### 4.1 Diagrama de echilibru fazic a sistemului binar Si-Cu

Diagrama de echilibru fazic Si-Cu (fig. 4.1) prezintă domenii de solubilitate totală a componentilor în stare lichidă, solubilitate parțială în stare solidă, un punct eutectic ( $T_E=802^\circ\text{C}$  și  $c_E=84\%$  Cu), compuși cu topire congruentă ( $\eta$ ,  $T_{top}=859^\circ\text{C}$ ) și incongruentă [21], [61]. Temperaturile de topire și funcțiile termodinamice a celor doi componenți puri (Si), (Cu) sunt, [1]:

$$T_{top,Si}=1414^\circ\text{C}=1687\text{K}$$

$$T_{top,Cu}=1084,87^\circ\text{C}=1357,87\text{K}$$

$$\Delta H_{top,Si} = 12000 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{top,Cu} = 3110 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{top,Si}=7,189 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad}$$

$$\Delta S_{top,Cu} = 43,9 \text{ cal/mol}\cdot\text{grad}$$

Pentru faza solidă  $\eta$  ( $\text{Cu}_3\text{Si}$ ) literatura de specialitate [25], [13], [14] indică valoarea entalpiei măsurate  $\Delta H_{(\text{Cu}_3\text{Si})}=-13,6 \pm 0,3 \text{ KJ/mol}$  iar pentru faza solidă  $\gamma$  ( $\text{Cu}_5\text{Si}$ ) entalpia  $\Delta H_{(\text{Cu}_5\text{Si})}=-10,5 \pm 0,6 \text{ KJ/mol}$ .

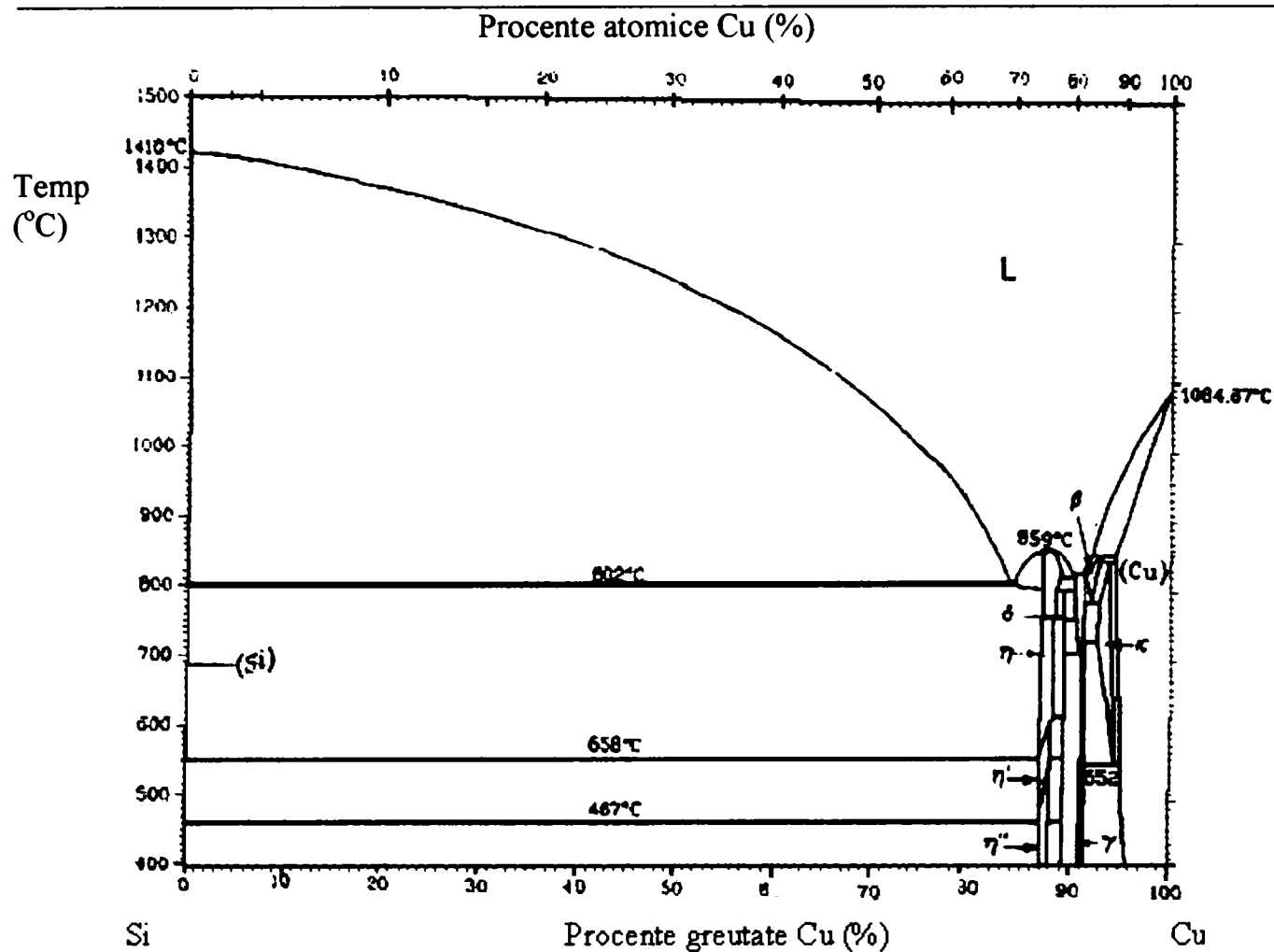


Fig. 4.1 Diagrama de echilibru fazic Si-Cu (R.W. Olesinski and G.J. Abbaschian, 1986) [61].

Fazele din sistemul de aliaje Si-Cu [2], sunt prezentate în domeniul lor de existență și caracterizate după simbolul Pearson și grupul spațial, în tabelul 4.1:

Tabelul 4.1

Simbolul fazei	Domeniul de omogenitate % Cu	Simbolul Pearson	Grupul spațial
(Si)	0	cF8	Fd $\bar{3}m$
SiII(PR)	0	tI4	I4 $_1$ /amd
$\eta''$ (Cu $_3$ Si)	87,2-88,16	o	-
$\eta'$ (Cu $_3$ Si)	87-88,22	hR	R $\bar{3}$
$\eta$ (Cu $_3$ Si)	87,2-88,8	hR	R $\bar{3}m$
$\epsilon$ (Cu $_{15}$ Si $_4$ )	89,3-89,4	c	-
$\delta$	90,3-91,4	t	-
$\gamma$ (Cu $_5$ Si)	91,4-91,62	cP20	P4 $_1$ 32
$\beta$	91,6-93,2	cI2	Im $\bar{3}m$
$\kappa$ (Cu $_7$ Si)	93-94,8	hP2	P6 $_3$ /mmc
(Cu)	94,6-100	cF4	Fm $\bar{3}m$



Semnificațiile Simbolului Pearson a fazelor (tabelul 4.1), după denumirea sistemului cristalografic din care fac parte, sunt [88]:

c, cP, cI, cF - cubic; hP, hR – romboedric (trigonal); o - rombic (ortorombic)  
t – tetragonal (pătratic); (I, F, P, R – sunt simboluri Bravais)

#### 4.2 Calculul curbei liquidus din diagrama Si-Cu

Calculul curbei liquidus a sistemului Si-Cu, s-a efectuat analitic doar pe porțiunea pentru care s-a dispus de datele termice și termodinamice ale solidului, curba  $T_{Si-E}$  (curba 1-2 din fig. 4.2). Pentru restul fracțiunilor de curbă, 2-3, 3-4, 4-5, 5-6, din lipsa datelor termodinamice ale solidului, s-au determinat ecuațiile empirice, utilizându-se valorile experimentale din literatura de specialitate [61].

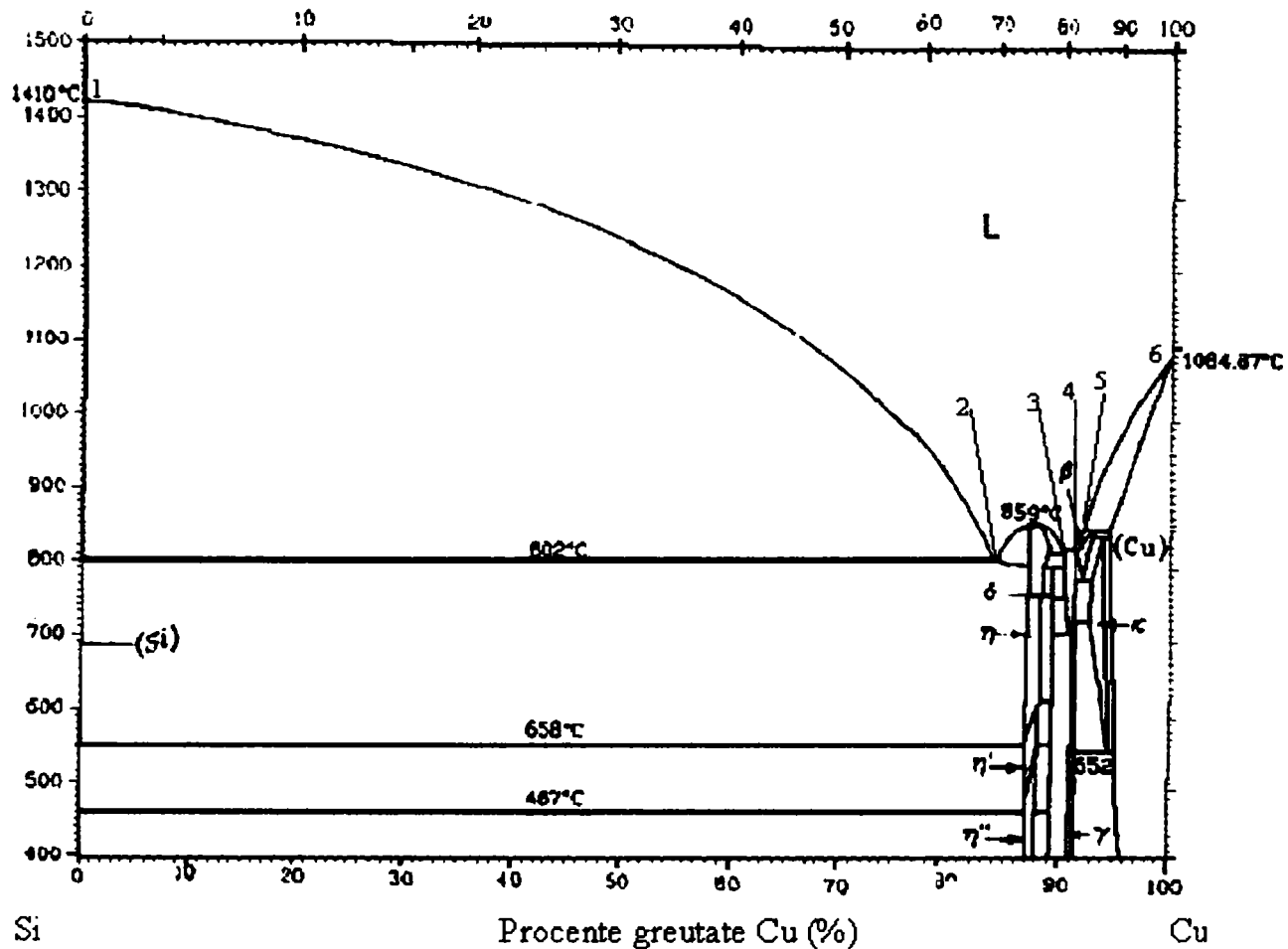


Fig. 4.2 Diagrama de echilibru fazic (fig. 4.1), curba liquidus delimitată de punctele 1, 2, 3, 4, 5, 6.

### **4.2.1 Calculul termodinamic, analitic, al curbei liquidus T<sub>Si</sub>- E, cu modelele soluției lichide ideale și neideale, regulare**

1- Cazul când soluția lichidă este ideală; faza solidă constituie un component pur; entalpia de topire  $\Delta H_{Si}$  nu depinde de temperatură deoarece  $\Delta C_{P,Si} = C_{P,Si}^L - C_{P,Si}^S = 0$ .

Ecuția curbei liquidus se scrie:

$$T = \frac{\Delta H_{Si}}{\Delta S_{Si} - R \cdot \ln(1 - x_{Cu}^L)} \quad (4.1)$$

unde,  $\Delta S_{Si}$  este entropia de topire a componentului solid Si, egală cu raportul dintre entalpia de topire și temperatura de topire:

$$\Delta S_{top,Si} = \frac{\Delta H_{top,Si}}{T_{Si}} \quad (4.2)$$

Pentru siliciu caracteristicile termice și termodinamice ale topirii sunt [1]:

$$T_{Si} = 1683K = 1410^\circ C;$$

$$\Delta H_{top,Si} = 12100 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta S_{top,Si} = 7,189 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$$

Ecuția (4.1) devine:

$$T = \frac{12100}{7.189 - 1.987 \cdot \ln(1 - x_{Cu}^L)} \quad (4.3)$$

Relația (4.3) reprezintă funcția H1 fiind calculată cu programul MathCAD 2000 Professional, ale cărei valori sunt date în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2

$x_{Cu}^L$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6
T[K]	1683,0	1635,4	1585,3	1532,0	1474,8	1412,5	1343,0
$x_{Cu}^L$	0,7	0,8	0,85	0,9	0,95	0,97	0,98
T[K]	1262,8	1164,9	1104,1	1028,5	920,7	854,7	808,7

Datele experimentale ale curbei liquidus T<sub>Si</sub>-E, Ex4 [61], fața de care se compară modelul soluției ideale, funcția H1, se găsesc în tabelul 4.3.

Tabelul 4.3

$x_{Cu}^L$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
T[K]	1683	1643	1583	1523	1443	1353	1243	1075

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției H1: T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$  (tabelul 4.2), iar pe coloanele 2 și 3 datele experimentale (tabelul 4.3) pentru T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$  [61].

Reprezentarea grafică din figura 4.3 conține curba funcției H1 și curba liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex4 .

data :=

	0	1	2	3	
0	1683	0	1683	0	
1	1635.4	0.1	1643	0.1	
2	1585.3	0.2	1583	0.2	
3	1532	0.3	1523	0.3	
4	1474.8	0.4	1443	0.4	
5	1412.5	0.5	1353	0.5	
6	1343	0.6	1243	0.6	
7	1262.8	0.7	1075	0.7	

Y := data <0>

X := data <1>

Y1 := data <2>

X1 := data <3>

TemperaturaH1 := Y Fractia\_atomicaH1    X := X Fractia\_atomicaCu    TemperaturaEx4 := Y1 Fractia\_atomicaEx4 := X1

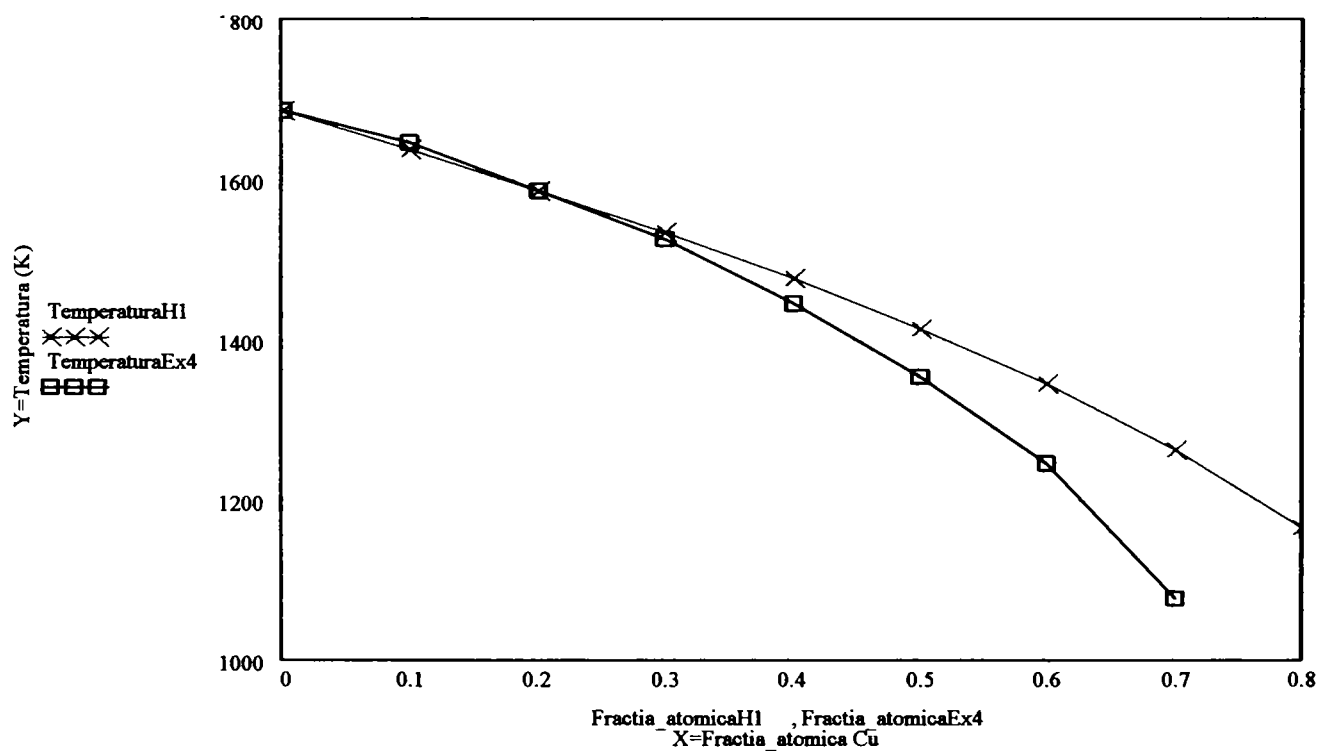


Fig. 4.3 Curba funcției H1 pentru cazul soluției ideale cu  $\Delta C_p=0$  și curba liquidus  $T_{Si-E}$  experimentală Ex4.

2- Soluția lichidă este regulată; relația de dependență a entalpiei parțial molare de exces a soluției lichide  $\bar{H}_{Si,ex}^L$  de compoziție este următoarea:

$$\bar{H}_{Si,ex}^L = \omega(1 - x_{Si}^L)^2 = \omega(x_{Cu}^L)^2 \quad (4.4)$$

Faza solidă este componentul Si pur, entalpia de topire  $\Delta H_{Si}$  nu depinde de temperatură:

$$T_{Si}^L = \frac{\Delta H_{Si} - \bar{H}_{Si,ex}^L}{\Delta S_{Si} - R \cdot \ln x_{Si}^L} = \frac{\Delta H_{Si} + \omega(x_{Cu}^L)^2}{\Delta S_{Si} - R \cdot \ln(1 - x_{Cu}^L)} \quad (4.5)$$

în care funcțiile termodinamice  $\Delta H_{Si}$ ,  $\Delta S_{Si}$  la topire, pentru siliciu, au valorile [1]:

$$\Delta H_{Si} = 12000 \text{ cal/mol},$$

$$\Delta S_{Si} = 7,189 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot \text{grad} \text{ (constanta generală a gazelor)}$$

Parametrul de interacțiune,  $\omega$ , în soluția lichidă pentru un sistem binar se calculează cu formula (3.31):

$$\omega = -23060 \cdot \frac{NC^L}{2} \cdot (X_A - X_B)^2 + 0.3 \cdot (V_A + V_B) \cdot \left[ \left( \frac{-H_A}{V_A} \right)^{1/2} - \left( \frac{-H_B}{V_B} \right)^{1/2} \right]^2$$

Proprietățile termice și termodinamice ale elementelor Cu și Si necesare determinării parametrului  $\omega$ , sunt date în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4

	Cu	Si
Entalpia vaporizare	300,3 kJ/mol	384,22 kJ/mol
	71,84 kcal/mol	91,9 kcal/mol
Volumul atomic	7,1 cm <sup>3</sup> /mol	12,1 cm <sup>3</sup> /mol
Electronegativitatea pe scara Pauling	1,9	1,9
Număr coordinație, NC <sup>L</sup>	6	6

Pentru soluția binară Si-Cu, parametrul  $\omega$  calculat, este:

$$\omega_{Si-Cu} = -1,04 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} = -1,04 \text{ kcal/mol} = -4,35 \text{ kJ/mol}$$

Ecuția curbei liquidus (4.6) devine astfel:

$$T_{Si}^L = \frac{12100 - 1040(x_{Cu}^L)^2}{7,189 - 1,987 \cdot \ln(1 - x_{Cu}^L)} \quad (4.6)$$

Relația (4.6) reprezintă funcția H2 a cărei valori sunt date în tabelul 4.5.

data :=

	0	1	2	3
0	1683	0	1683	0
1	1634	0.1	1643	0.1
2	1580	0.2	1583	0.2
3	1520	0.3	1523	0.3
4	1455	0.4	1443	0.4
5	1382	0.5	1353	0.5
6	1301	0.6	1243	0.6
7	1210	0.7	1075	0.7
8	1101	0.8	1075	0.7

Y := data <0>      X := data <1>      Y1 := data <2>      X1 := data <3>

TemperaturaH2 := Y    Fractia\_atomicaH2 := X    TemperaturaEx4 := Y1    Fractia\_atomicaEx4 := X1

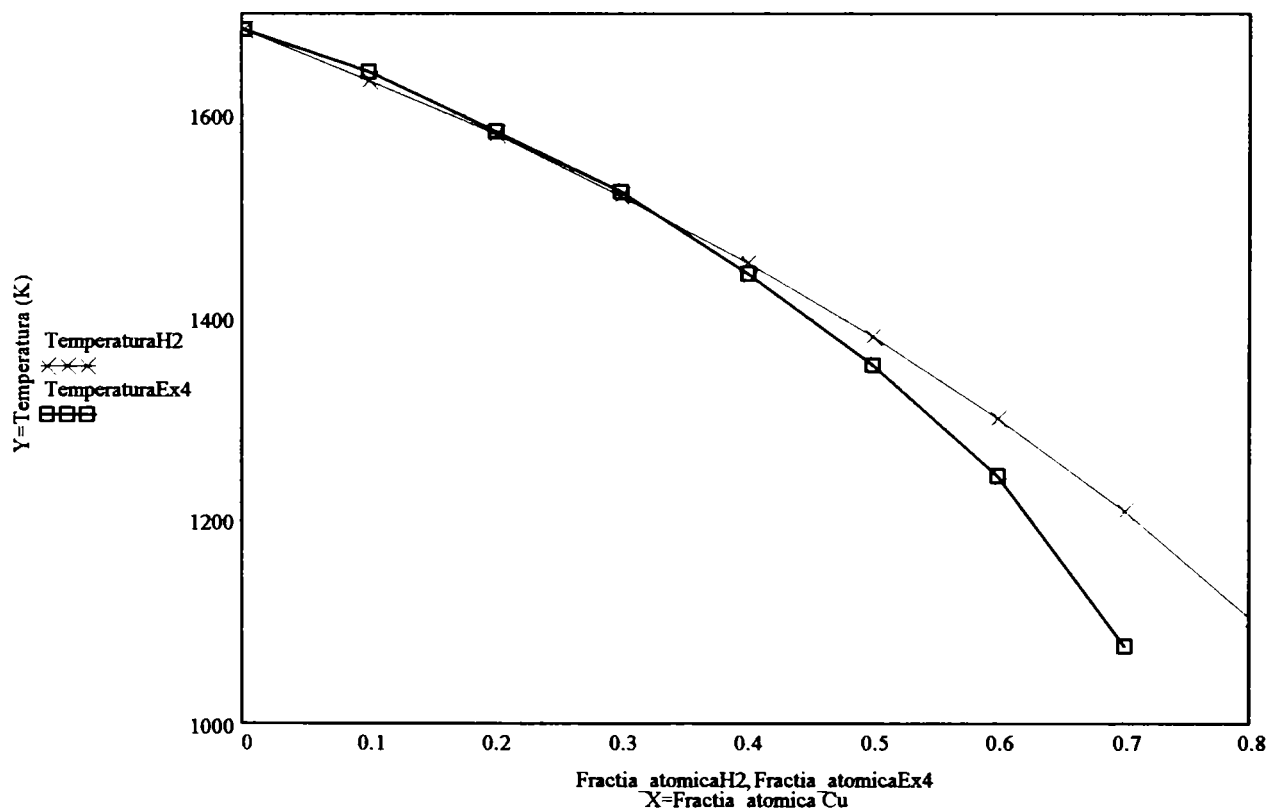


Fig. 4.4 Curba funcției H2 pentru cazul soluției neideale regulate și curba liquidus  $T_{Si-E}$  experimentală Ex4.

Tabelul din MathCAD conține pe coloanele 0 și 1 valorile funcției H2: T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$  (tabelul 4.5), iar pe coloanele 2 și 3 coordonatele punctelor curbei Ex4 (tabelul 4.3) pentru T[K] respectiv  $x_{Cu}^L$ . Graficul din figura 4.4 reprezintă curba funcției H2 și curba liquidus  $T_{Al-E}$  experimentală Ex4.

Tabelul 4.5

$x_{Cu}^L$	0	0,1	0,2	0,3	0,4
T[K]	1683,0	1634	1580	1520	1455
$x_{Cu}^L$	0,5	0,6	0,7	0,8	
T[K]	1382	1301	1210	1101	

#### **4.2.2 Ecuțiile empirice ale curbelor liquidus din diagrama de echilibru fazic Si-Cu**

Selecția ecuațiilor empirice pentru curbele de echilibru termodinamic din diagrama de echilibru fazic Si-Cu s-a efectuat cu programul de optimizare a curbelor, CurveExpert 1.3 Copyright © 1995-2001, Daniel Hyams, Microsoft Corporation, 1993 [106].

##### 1. Curba liquidus $T_{Si-E}$ , (1-2)

Punctele experimentale [61] de pe curba liquidus  $T_{Si-E}$  a fazei solide (Si), cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu}=0,1$  sunt prezentate în tabelul 4.6

Tabelul 4.6

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0	1410	1683
2	0.1	1370	1643
3	0.2	1310	1583
4	0.3	1250	1523
5	0.4	1170	1443
6	0.5	1080	1353
7	0.6	970	1243
8	0.7	802	1075

Curba de tip polinom de gradul 4 s-a ales pe baza valorii erorii standard  $S$  și a coeficientului de corelație  $r$ . Ecuația curbei este de forma:

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + e \cdot x^4 \quad (4.7)$$

$$a = 1682.8106$$

$$b = -262.72908$$

reprezentând funcția H3 cu coeficienții:

$$c = -1658.5227$$

$$d = 3296.7172$$

$$e = -3087.1212$$

Reprezentarea grafică a ecuației (4.7), funcția H3, este suprapusă peste punctele experimentale [61] în fig. 4.5.

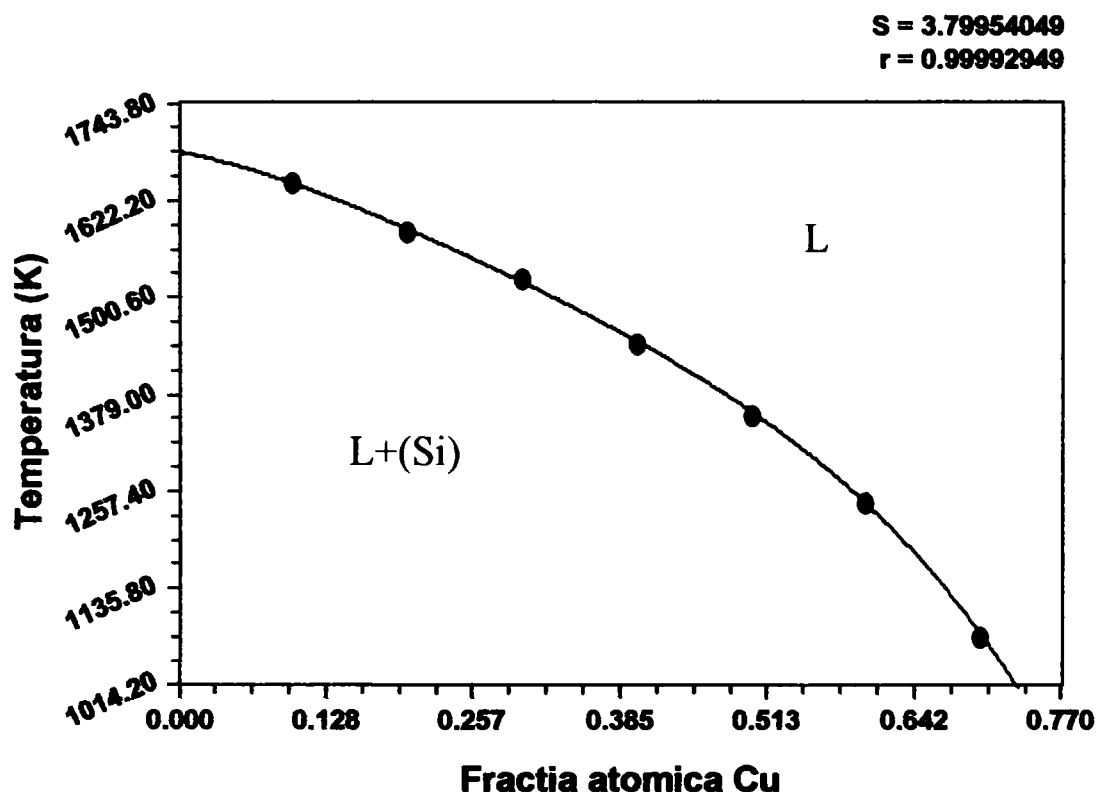


Fig. 4.5 Curba liquidus  $T_{Si-E}$ , funcția H3 și punctele experimentale [61]

Reprezentarea grafică a ecuației (4.7), funcția H3, este suprapusă peste punctele experimentale [61] în fig. 4.5.

## 2. Curba liquidus (2-3)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (2-3) a fazei  $\eta$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,02$  sunt prezentate în tabelul 4.7

Tabelul 4.7

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,7	802	1075
2	0,72	820	1093
3	0,74	850	1123
4	0,76	859	1132
5	0,78	850	1123
6	0,8	825	1098

Ecuția curbei selectată, este de forma:

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 \quad (4.8)$$

cu coeficienții:

$$a = -8649.5116$$

$$b = 25778.253$$

$$c = -16990.83$$

reprezentând funcția H4.

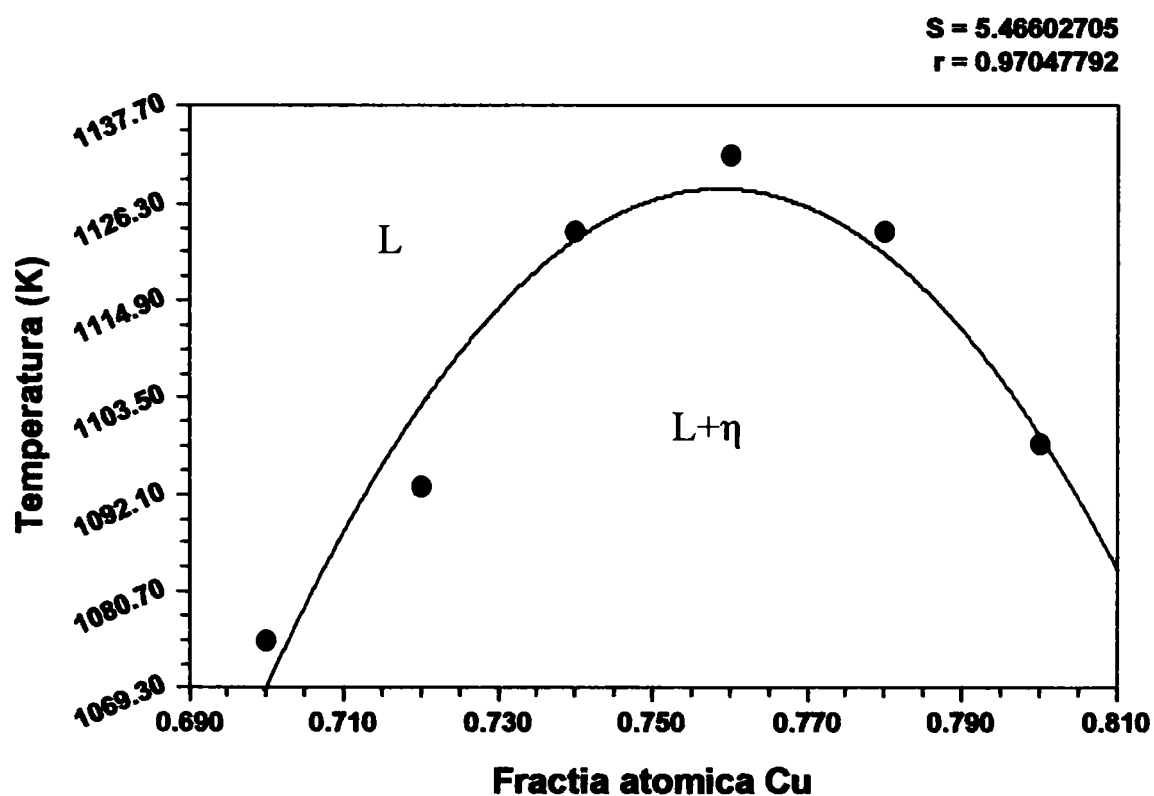


Fig. 4.6 Curba liquidus (2-3). Graficul funcției H4.

Reprezentarea grafică a ecuației (4.8), funcția H4, este suprapusă peste punctele experimentale [61] în fig. 4.6.



## 3. Curba liquidus (3-4)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (3-4) a fazei  $\delta$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu}=0,01$  sunt prezentate în tabelul 4.8

Tabelul 4.8

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,8	825	1098
2	0,81	827	1100
3	0,82	830	1103

Ecuția curbei (model Harris), sau funcția H5 este de forma:

$$y = \frac{1}{a + bx^c} \quad (4.9)$$

$$a = 0.0010221998$$

cu coeficienții:  $b = -0.00015476495$

$$c = 1.4769895$$

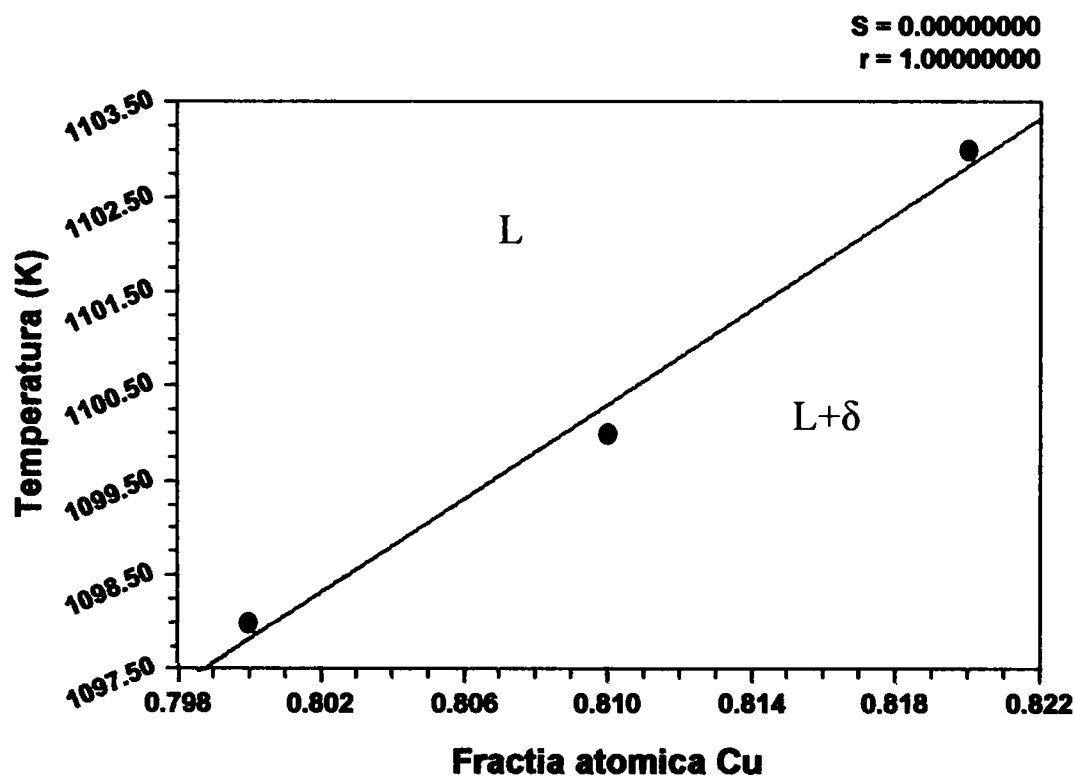


Fig. 4.7 Curba liquidus (3-4). Graficul funcției H5.

Reprezentarea grafică a ecuației (4.9), funcția H5, este suprapusă peste punctele experimentale [61] în fig. 4.7.

## 4. Curba liquidus (4-5)

Punctele experimentale de pe curba liquidus (4-5) a fazei  $\beta$ , cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu} = 0,02$  sunt prezentate în tabelul 4.9

Tabelul 4.9

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,82	830	1103
2	0,84	840	1113
3	0,86	850	1123

Curba selectată reprezintă graficul unei ecuații de gradul întâi, funcția H6:

$$y = ax + b \quad (4.10)$$

cu coeficienții:  
 $a = 693$   
 $b = 500$

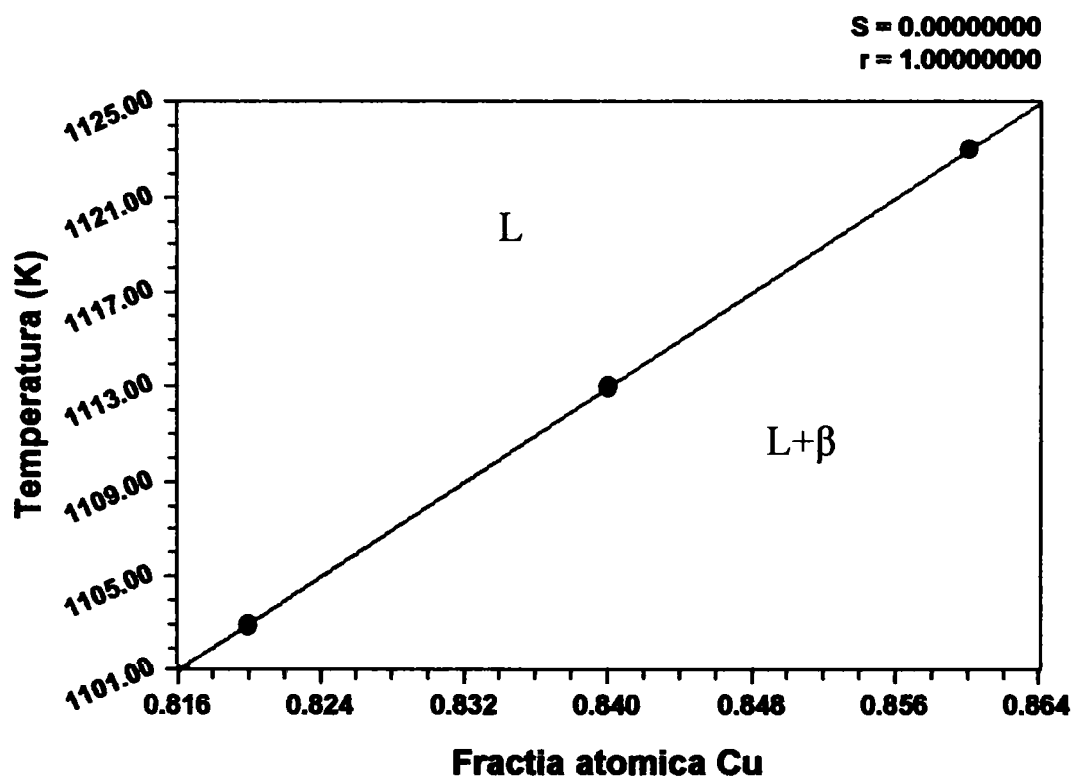


Fig. 4.8 Curba liquidus (4-5) Graficul funcției H6

Reprezentarea grafică a ecuației (4.10), funcția H6, este suprapusă peste punctele experimentale [61] în fig. 4.8.

Punctele experimentale de pe curba liquidus  $e_1-T_{Cu}$  a fazei (Cu), cu pas constant pentru concentrație  $\delta x_{Cu}=0,02$  sunt prezentate în tabelul 4.9

Tabelul 4.9

	Concentrație $x_{Cu}$ , fracție atomică	Temperatura (°C)	Temperatura (K)
1	0,86	850	1123
2	0,88	960	1233
3	0,9	980	1253
4	0,92	1015	1288
5	0,94	1030	1303
6	0,96	1050	1323
7	0,98	1075	1348
8	1	1085	1358

Curba selectată reprezintă graficul unei funcții model Logistic, notată H7 de forma:

$$y = \frac{a}{1 + b \cdot e^{-cx}} \quad (4.11)$$

cu coeficienții:

$$a = 1376.8063$$

$$b = 1038913.7$$

$$c = 17.978334$$

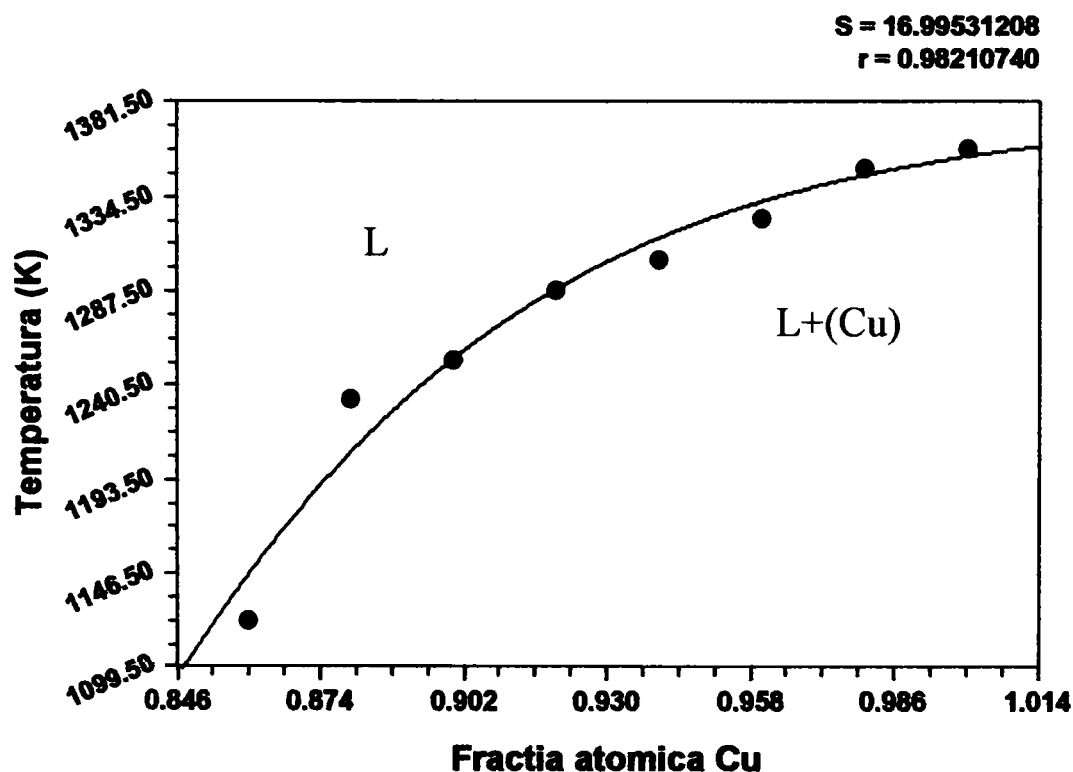


Fig. 4.9 Curba liquidus (5-6). Graficul funcției H7

Curba liquidus din diagrama Si-Cu, obținută prin însumarea perechilor de valori temperatură-fracție atomică Cu, a fracțiunilor de curbă cuprinse între punctele 1÷6, trasată computerizat prin punctele experimentale [61] utilizând programul Curve Expert 1.3 este prezentată în figura 4.10

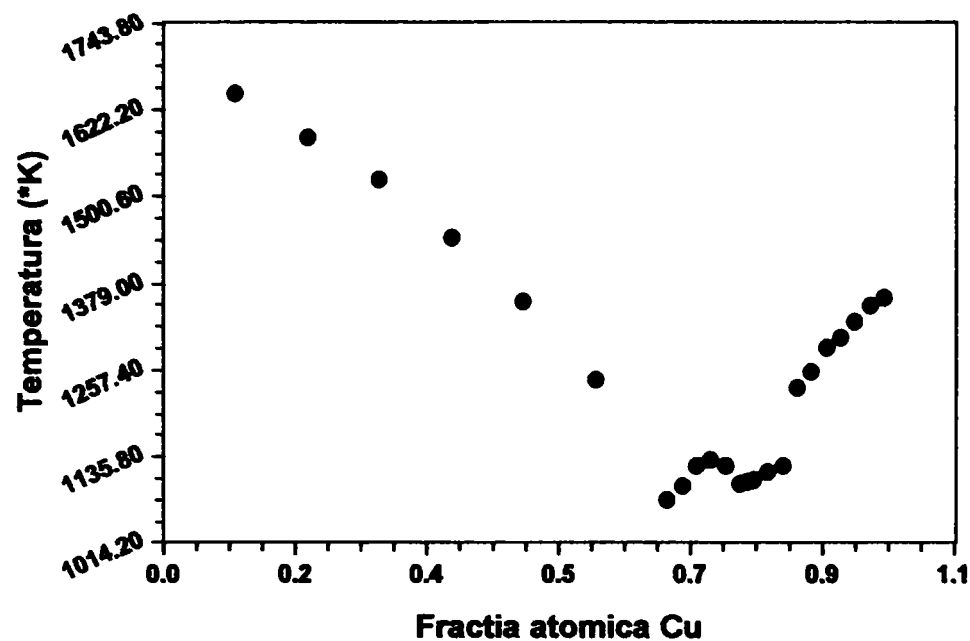


Fig. 4.10 Curba liquidus a sistemului Si-Cu

Daca se utilizează toate perechile de valori temperatură-concentrație, a întregii curbe liquidus Al-Cu, cu programul STATISTICA se obține graficul unui polinom de gradul 19, funcția H8 (fig. 4.11) cu ecuația dată de relația 4.12:

$$y = a + b \cdot x + c \cdot x^2 + d \cdot x^3 + \dots + t \cdot x^{19} \quad (4.12)$$

cu coeficienții:

a= 530,29996	f= 83508715	k= -6,454815·10 <sup>8</sup>	p= -1,305362·10 <sup>9</sup>
b= 26563,098	g= -1,096600·10 <sup>8</sup>	l= 8,1421395·10 <sup>8</sup>	q= -3,57200·10 <sup>9</sup>
c= -583947,76	h= 12118577	m= -6,62357·10 <sup>8</sup>	r= 2,885318·10 <sup>9</sup>
d= 5757161,3	i= 69122960	n= -1,398180·10 <sup>8</sup>	s= -1,824349·10 <sup>9</sup>
e= -29587530	j= 1,9467535·10 <sup>8</sup>	o= 1,537682·10 <sup>9</sup>	t= 4,062744·10 <sup>8</sup>

Acest polinom nu apreciază corect forma curbei liquidus Si-Cu, de aceea în prelucrarea matematică a rezultatelor s-a recurs la concatenarea funcțiilor H3, H4,...H7 (cap. V)

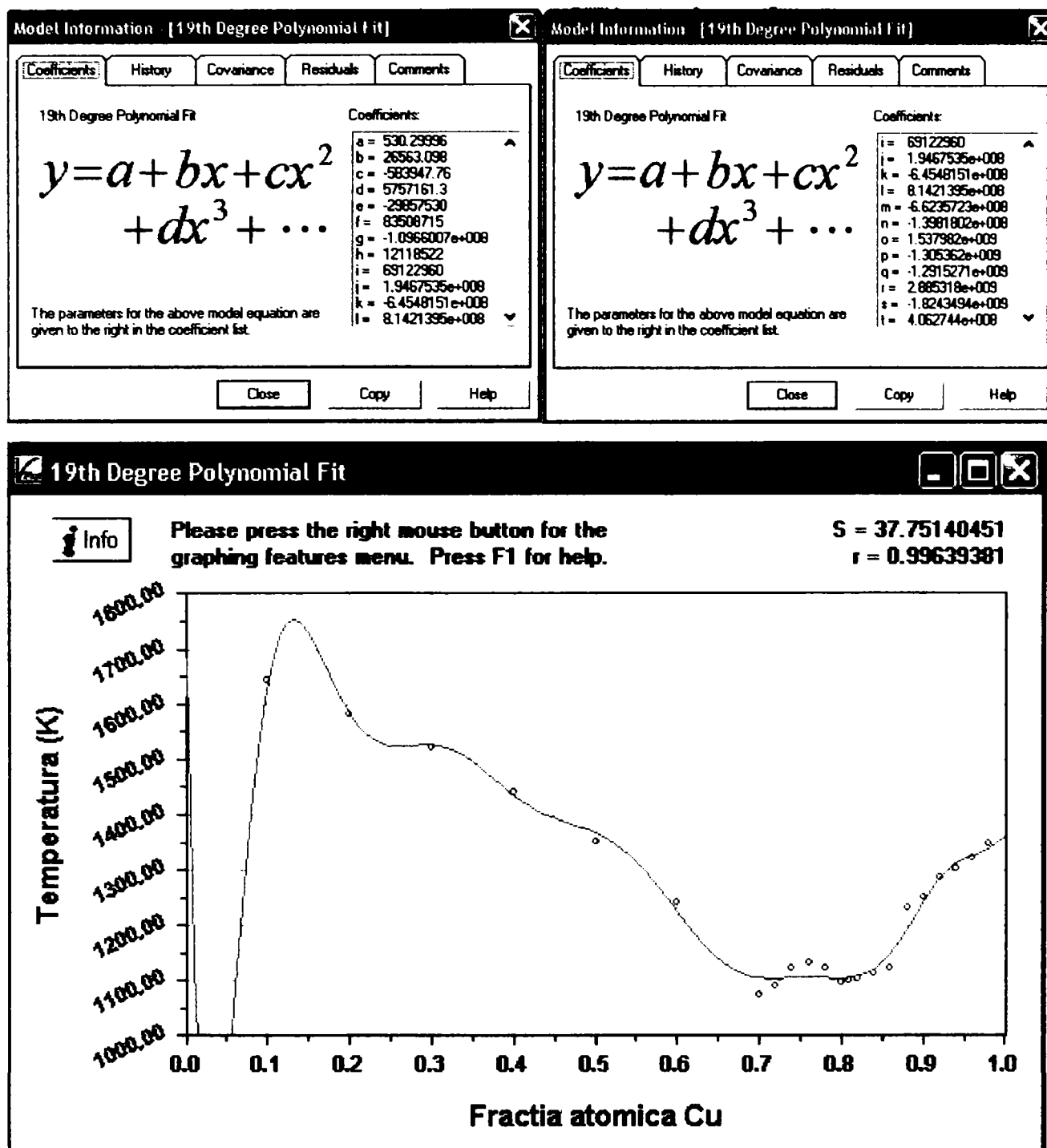


Fig. 4.11 Curba liquidus Si-Cu și reprezentarea grafică a polinomului de grad 19, funcția H8, suprapusă peste punctele experimentale [61].

### 4.3- Concluzii

Prin analiza comparativă a rezultatelor obținute între modelele matematice propuse (cap 4.2.1) și datele experimentale din literatura de specialitate [61], se desprind următoarele concluzii:

- modelul soluției ideale, care consideră faza solidă (Si) un component pur cu entalpia de topire  $\Delta H_{Si}$  independentă de temperatură deoarece variația capacității calorice a siliciului la trecerea din soluția lichidă în faza solidă,  $\Delta C_{p,Si} = 0$ , nu este adecvat pentru sistemului Si-Cu, la calculul funcției curbei liquidus  $T_{Si-E}$  (funcția H1).
- modelul matematic al soluției lichide neideale, considerată regulară, ce impune relația de dependență (4.4) a entalpiei parțial molare de exces a soluției lichide  $\bar{H}_{Si,ex}^L$  de compoziție și parametrul de interacțiune  $\omega$ , este indicat a se aplica sistemului pentru calculul funcției curbei liquidus  $T_{Si-E}$ , (funcția H2).
- ecuațiile empirice ale curbelor liquidus pentru diferite faze solide din diagrama de echilibru fazic a sistemului Si-Cu, s-au selectat cu programul de optimizare a curbelor, Curve Expert 1.3 [106], pe baza criteriilor de selecție: eroarea standard estimată  $S$  (3.33) și coeficientul de corelație  $r$  (3.34), obținându-se funcțiile H3, H4,...H7. Prin concatenarea acestor funcții (cap. V) se obține o curbă ce respectă forma și continuitatea curbei liquidus Si-Cu determinată experimental [61].
- funcția polinomială H8 (4.12), nu se poate utiliza deoarece nu apreciază corect curba liquidus Al-Cu experimentală (fig. 4.11).

## CAPITOLUL V

### CONSTRUIREA MODELULUI MATEMATIC AL DIAGrameI DE ECHILIBRU FAZIC ÎN SISTEMUL TERNAR Al-Cu-Si

Capitolul V prezintă modalitatea de utilizare a funcțiilor curbelor liquidus și solidus Si-Al, Al-Cu, Cu-Si, determinate în cap.II, III, IV, ca și curbe spline (cap. 5.1), la generarea suprafețelor liquidus (cap. 5.2) și solidus (cap. 5.3) din sistemul ternar Al-Cu-Si, obținându-se astfel modelul matematic al diagramei ternare de echilibru fazic, Al-Cu-Si. Caracterizarea termodinamică a sistemelor ternare după modelul soluției ideale și regulare (cap.5.4) duce la calculul energiei libere Gibbs de exces în sistemul ternar Al-Cu-Si (cap. 5.5). Concluziile parțiale se vor exprima în cap. 5.6.

Aliajele de tipul Al-Cu-Si sunt aliaje cu baza aluminiu, plasticizabile, care se pretează la deformare plastică și la turnare. Turnarea în nisip, pentru silumin (Al-Si, Al-Si-Cu), se utilizează pentru piese de vehicule și de avioane; turnarea în cochilie, se utilizează pentru confecționarea pieselor necesare industriei constructoare de mașini,[83].

#### **5.1 Funcții concatenate și funcții spline**

Diagrama ternară spațială a sistemului Al-Cu-Si a fost obținută din cele trei diagrame binare de faze: Si-Al (cap.II), Al-Cu (cap.III), Cu-Si (cap.IV).

Imaginea desfășurată a diagramei ternare este prezentată în fig. 5.1

Utilizând tehnica de calcul, softul programului de grafică 3D StudioMax Version 5.0 [107], s-au generat suprafețele liquidus și solidus prin prelucrarea matematică a curbelor liquidus respectiv solidus calculate în diagramele binare corespunzătoare.

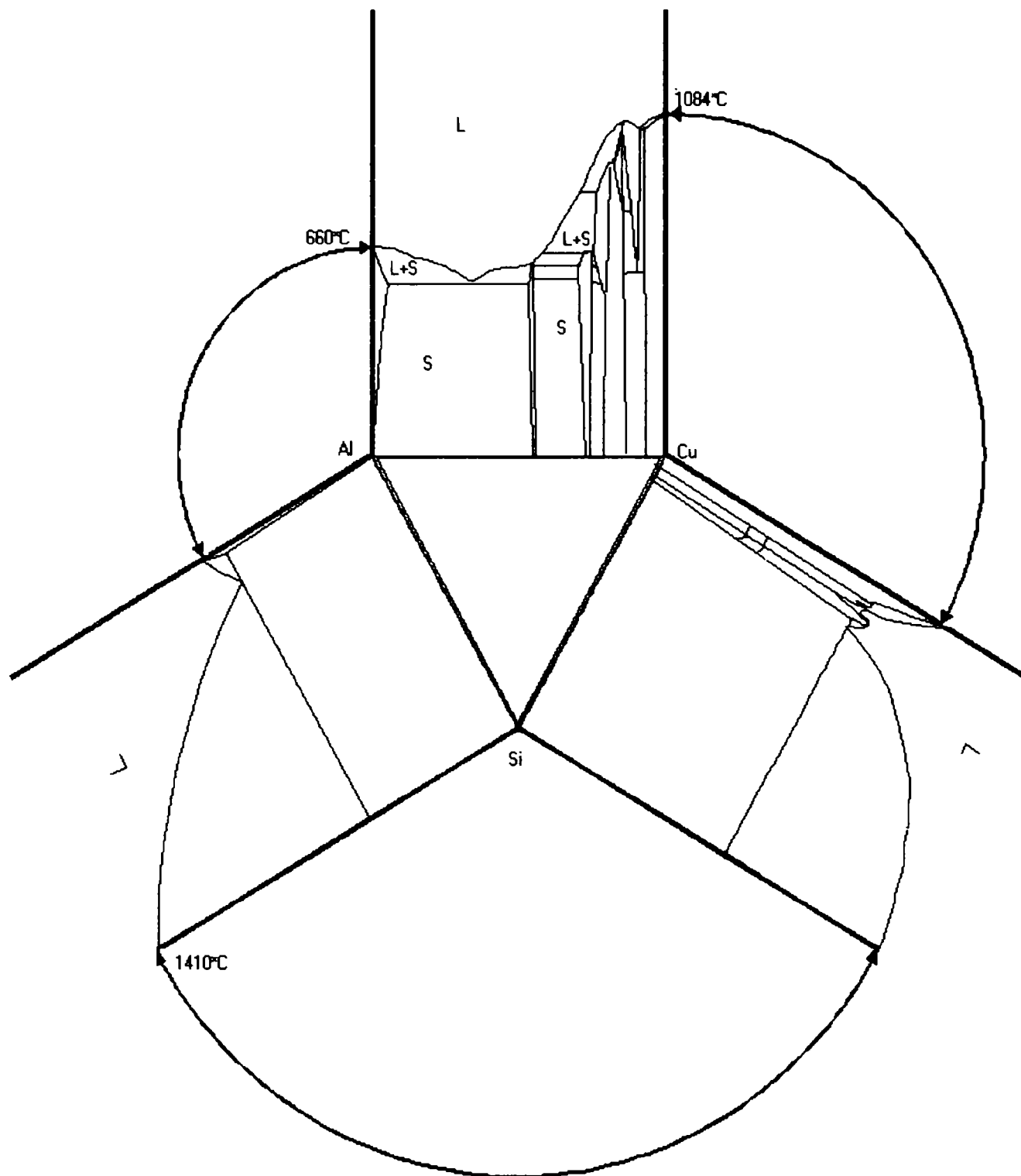


Fig 5.1 Cele trei diagrame binare (Si-Al), (Al-Cu), (Cu-Si), care se rabat în planul triunghiului compozițional Gibbs al sistemului Al-Cu-Si

Utilizarea funcțiilor determinate cu ajutorul programului Curve Expert, se impune ca urmare a analizei gradului de acuratețe a reprezentării grafice a curbelor de echilibru specifice fiecărei diagrame binare. Se poate observa insuficiența exactității, în cazul aproximării curbelor prin polinoame de grad



superior ,exemplu polinomul de grad 19 (cap. III, relația 3.40, fig. 3.20) sau polinomul de grad 19 (cap. IV, relația 4.11, fig. 4.12).

Se propune utilizarea concatenării funcțiilor pe subdomeniile intervalelor de definiție. În acest caz polinoamele de grad foarte mare, exemplu grad 19 ,se vor înlocui prin concatenarea a mai multor funcții de grad inferior , respectiv grad 2 pînă la 4 , pe subdomenii ale intervalului studiat, unde coeficientul de încredere este maxim.

Astfel, pentru determinarea curbei liquidus din diagramele de echilibru binar Si-Al, Al-Cu, Cu-Si, se vor concatena următoarele funcții , valide în subintervalele specificate ale variabilei x (% atomice):

- Curba liquidus Si-Al

Funcția: F3, (2.27; cap. II)

$$x_{Al} \in [0 \div 89]$$

F6, (2.39: cap.II)

$$x_{Al} \in (89 \div 100]$$

- Curba liquidus Al-Cu:

Funcția: G4, (3.38; cap. III) coeficienții :

$$a= 933.54386$$

$$b= -612.93$$

$$c= 58.049536$$

$$d= -2407.9807$$

$$x_{Cu} \in [0 \div 17]$$

G5, (3.38; cap.. III) coeficienții:

$$a= 582,7285$$

$$b= 2329,2222$$

$$c= 6472,7855$$

$$d= 6053,0285$$

$$x_{Cu} \in (17 \div 32]$$

G6, (3.38; cap.. III) coeficienții:

$$a= 21163,327$$

$$b= -178178,43$$

$$c= 518571,02$$

$$d=-499999,6$$

$$x_{Cu} \in (32 \div 36]$$

G7, (3.38; cap.. III) coeficienții:

$$a= 296,93034$$

$$b= 2531,3081$$

$$c= -3766,7699$$

$$d= 3740,9701$$

$$x_{Cu} \in (36 \div 52]$$

---

G8, (3.38; cap.. III) coeficienții:	
a= 14550,875	
b= -76972,202	
c= 144318,15	
d= -88383,817	$x_{Cu} \in (52 \div 60]$
G9, (3.38; cap.. III) coeficienții:	
a= 17156,008	
b= -84609,564	
c= 146785,78	
d= -83333,367	$x_{Cu} \in (60 \div 66]$
G10, (3.39; cap.. III) coeficienții:	
a= 1301,3147	
b= 22,765299	
c= 19,183136	
d= -1,790355	$x_{Cu} \in (66 \div 83]$
G11, (3.38; cap.. III) coeficienții:	
a= -7916,6496	
b= 28158,738	
c= -28631,32	
d= 9746,5882	$x_{Cu} \in (83 \div 100]$

#### - Curba liquidus Si-Cu

Funcția: H3, (4.7; cap. IV) coeficienții :

$$\begin{aligned}
 a &= 1682.8106 \\
 b &= -262.72908 \\
 c &= -1658.5227 \\
 d &= 3296.7172 \\
 e &= -3087.1212
 \end{aligned}
 \quad x_{Cu} \in [0 \div 7]$$

H4, (4.8; cap. IV) coeficienții :

$$\begin{aligned}
 a &= 0.0088182089 \\
 b &= -0.020891019 \\
 c &= 0.013755323
 \end{aligned}
 \quad x_{Cu} \in (7 \div 8]$$

H5, (4.9; cap. IV) coeficienții :

$$\begin{aligned}
 a &= 0.0010221998 \\
 b &= -0.00015476495 \\
 c &= 1.4769895
 \end{aligned}
 \quad x_{Cu} \in (8 \div 8,2]$$

H6, (4.10; cap. IV) coeficienții :

$$\begin{aligned}
 a &= 693 \\
 b &= 500
 \end{aligned}
 \quad x_{Cu} \in (8,2 \div 8,6]$$

H7, (4.11; cap. IV) coeficienții :

$$a = 1376.8063$$

$$b = 1038913.7$$

$$c = 17.978334$$

$$x_{Cu} \in (8,6 \div 100]$$

Construirea modelului matematic al diagramei ternare Al-Cu-Si s-a realizat computerizat cu programele STATISTICA și 3D StudioMax Version 5.0 [107] , care analizează funcțiile concatenate ca și funcții spline. În terminologia desenului tehnic, termenul „spline” indică o bandă elastică pentru desenarea unor curbe netede de-a lungul unui set de puncte de control (conceptul NURBS <Non Uniform Rational B-Spline>) [108]. Matematic, asemenea curbe pot fi descrise, pe porțiuni, ca aproximări ale unor funcții polinomiale de gradul trei cu toate cele trei ordine de continuitate (continuitate de ordin zero, ordinul întâi, ordinul al doilea) în punctele de control [57], [77].

Curbele B-spline sunt o clasă de curbe spline foarte utile în aplicațiile grafice. Pentru un set de  $(n+1)$  puncte de control  $p_k$  ( $k = 0 \div n$ ) se pot determina punctele care aparțin unei curbe B-spline aproximată prin punctele de control date pe baza ecuației parametrice (5.1), [108]:

$$P_{(u)} = \sum_{k=0}^n p_k \cdot N_{k,t}(u) \quad (5.1)$$

în care:

$P_{(u)}$ - funcția curbei B-spline

$p_k$  – unul dintre cele  $(n+1)$  puncte de control

$N_{k,t}$  – funcții de amestec, polinoame de amestec

$n$  – numărul punctelor de control

$t$  – puncte de control din cele  $(n+1)$  puncte de control

$u$  – parametrul de variație al funcțiilor de amestec.

Funcțiile de amestec sunt polinoame de gradul  $(t-1)$ , [108] . O metodă pentru determinarea polinomului folosit pentru funcțiile de amestec este de a le defini recursiv față de diferitele subintervale din domeniul de variație al parametrului  $u$ . Curbele liquidus Si-Al, Al-Cu, Cu-Si sunt analoge curbelor spline, în care funcțiile de amestec sunt polinoamele F3, F6 (cap.II); G4÷G11

(cap. III); H3÷H7 (cap. IV). Pentru obținerea curbei spline închise, formată din cele trei curbe liquidus Si-Al, Al-Cu, Cu-Si, s-au specificat primul și ultimul punct de control al fiecărei curbe ca având aceleași coordonate cu ultimul punct de control al curbei ce o precede, respectiv cu primul punct de control al curbei pe care o precede.

### **5.2 Generarea suprafeței liquidus din sistemul ternar Al-Cu-Si**

Definirea suprafețelor spline obținute se face prin produsul cartezian al funcțiilor de amestec a trei funcții spline, folosit pentru calculul vectorului fiecărui punct al suprafeței spline [108], exprimat în relația 5.2.

$$P_{(u,v,z)} = \sum_{i=0}^l \sum_{j=0}^m \sum_{k=0}^n p_{i,j,k} \cdot N_{i,s}(u) \cdot N_{j,t}(v) \cdot N_{k,w}(z) \quad (5.2)$$

în care:

$u, v, z$  – parametri de variație ai funcțiilor de amestec;

$p_{i,j,k}$  – vectorul unuia dintre cele  $(l+1)(m+1)(n+1)$  puncte de control de pe suprafață;

$N_{i,s}(u)$ ,  $N_{j,t}(v)$ ,  $N_{k,w}(z)$  – funcții de amestec, polinoame de amestec;

$l, m, n$  – numărul de puncte de control al polinoamelor respective;

$s, t, w$  – puncte din cele  $(l+1)$ ,  $(m+1)$ ,  $(n+1)$  puncte de control;

În figurile 5.2- 5.6 sunt prezentate suprafețele liquidus din sistemul Al-Cu-Si modelate cu programul 3D StudioMax, folosind concatenarea funcțiilor. Pe suprafață se disting punctele de control calculate de program, în număr de 15467 (Anexa, Tabele XLS). Reprezentarea grafică are la bază triunghiul Gibbs cu concentrația exprimată în % atomice, iar axa perpendiculară pe planul triunghiului, reprezintă temperatura măsurată în grade Kelvin. Termenul consacrat pentru discretizare este „mesh”.

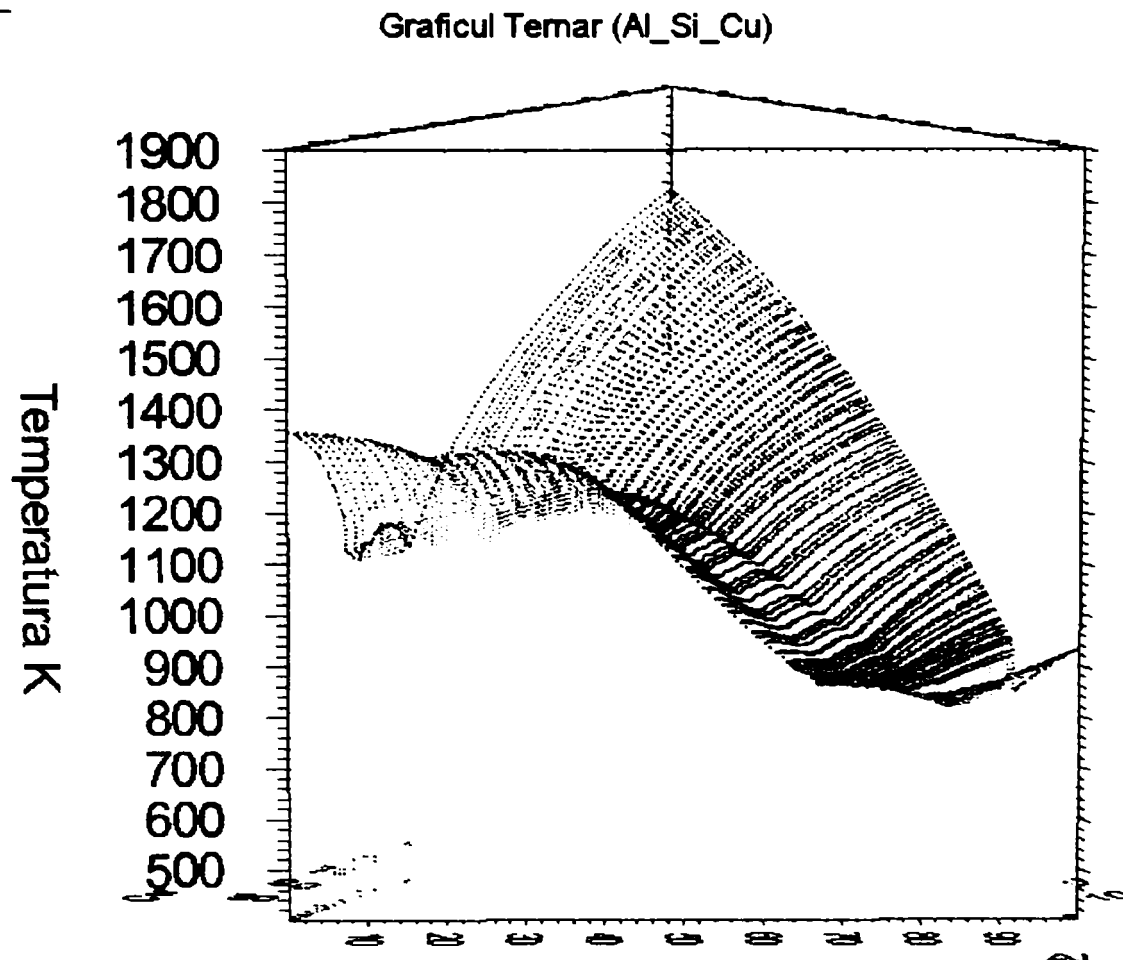


Fig. 5.2 Suprafața liquidus modelată matematic, în sistemul ternar Al-Cu-Si.

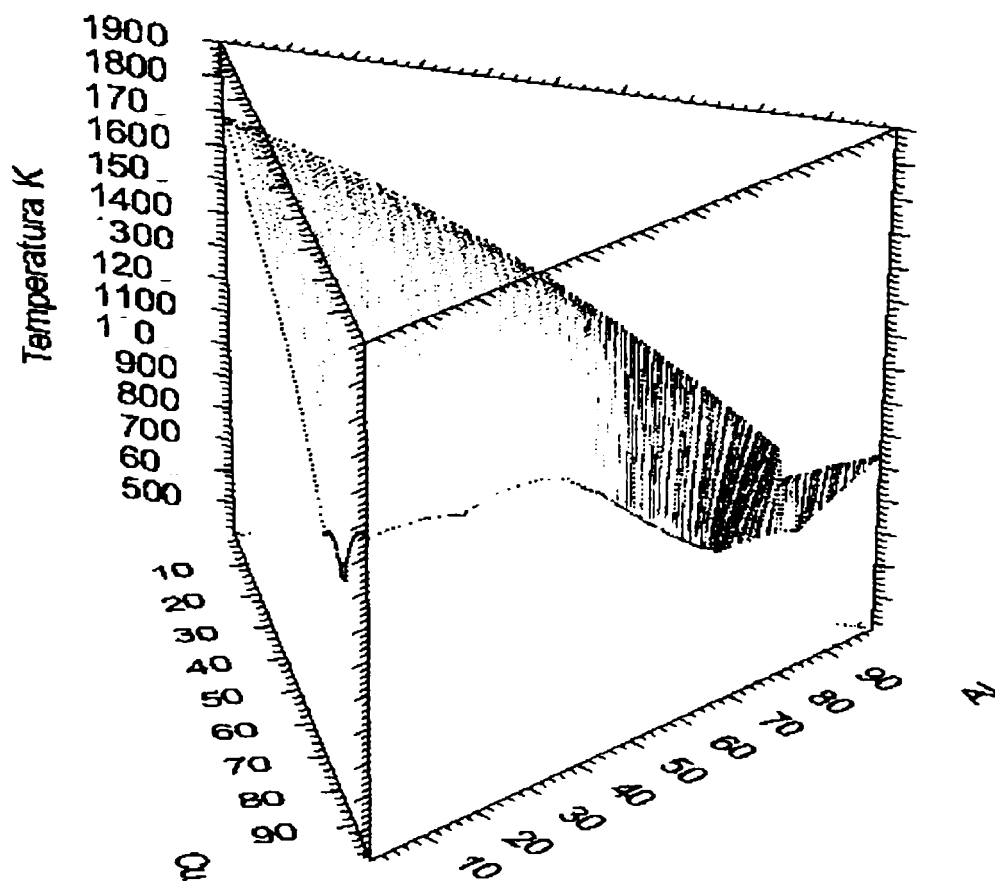


Fig. 5.3 Suprafața liquidus generată de curbele liquidus din sistemul Al-Cu-Si prin modelare matematică.

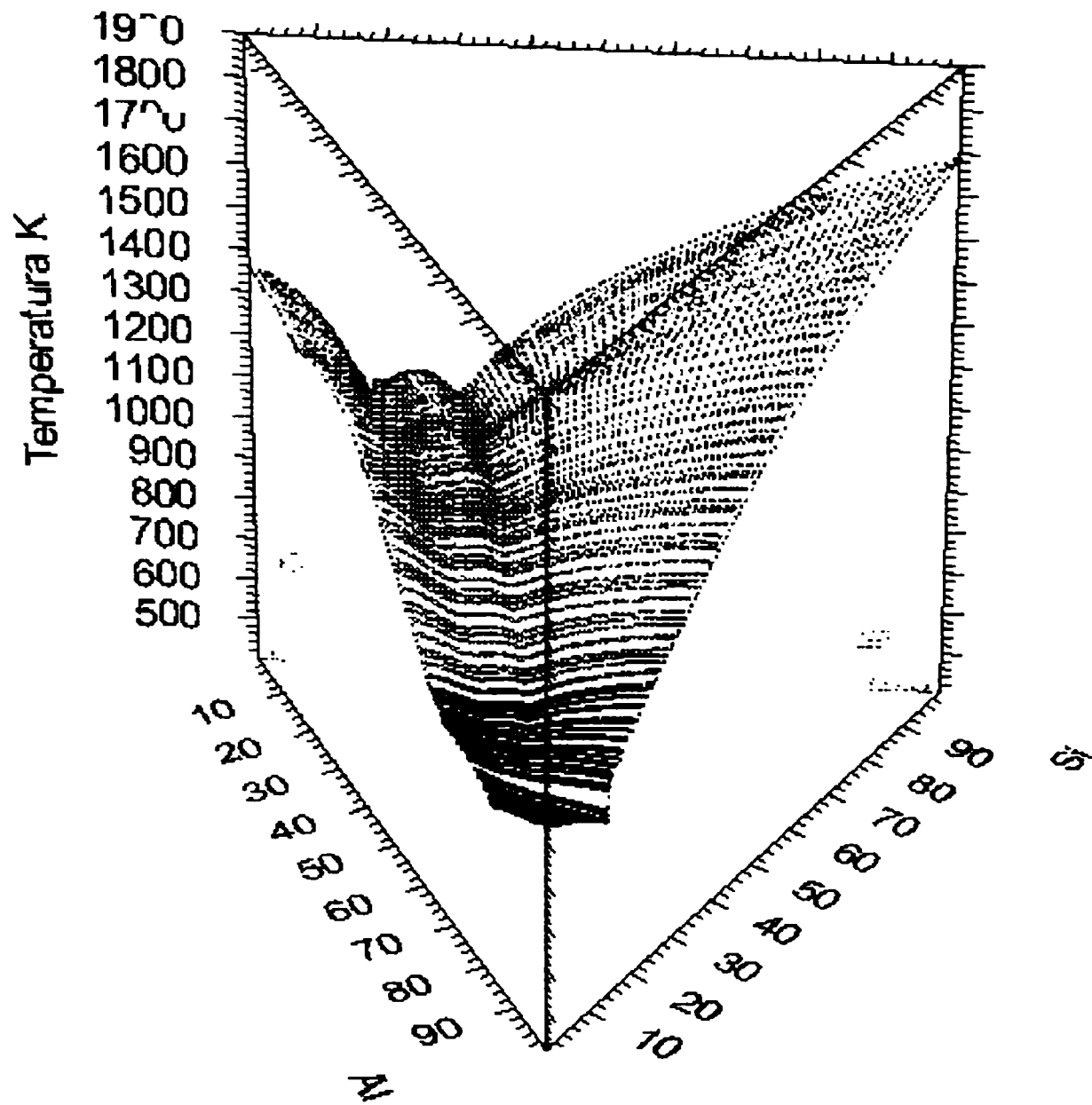


Fig. 5.4 Suprafața liquidus Al-Cu-Si; concentrația elementelor (% atomice); temperatura (K).

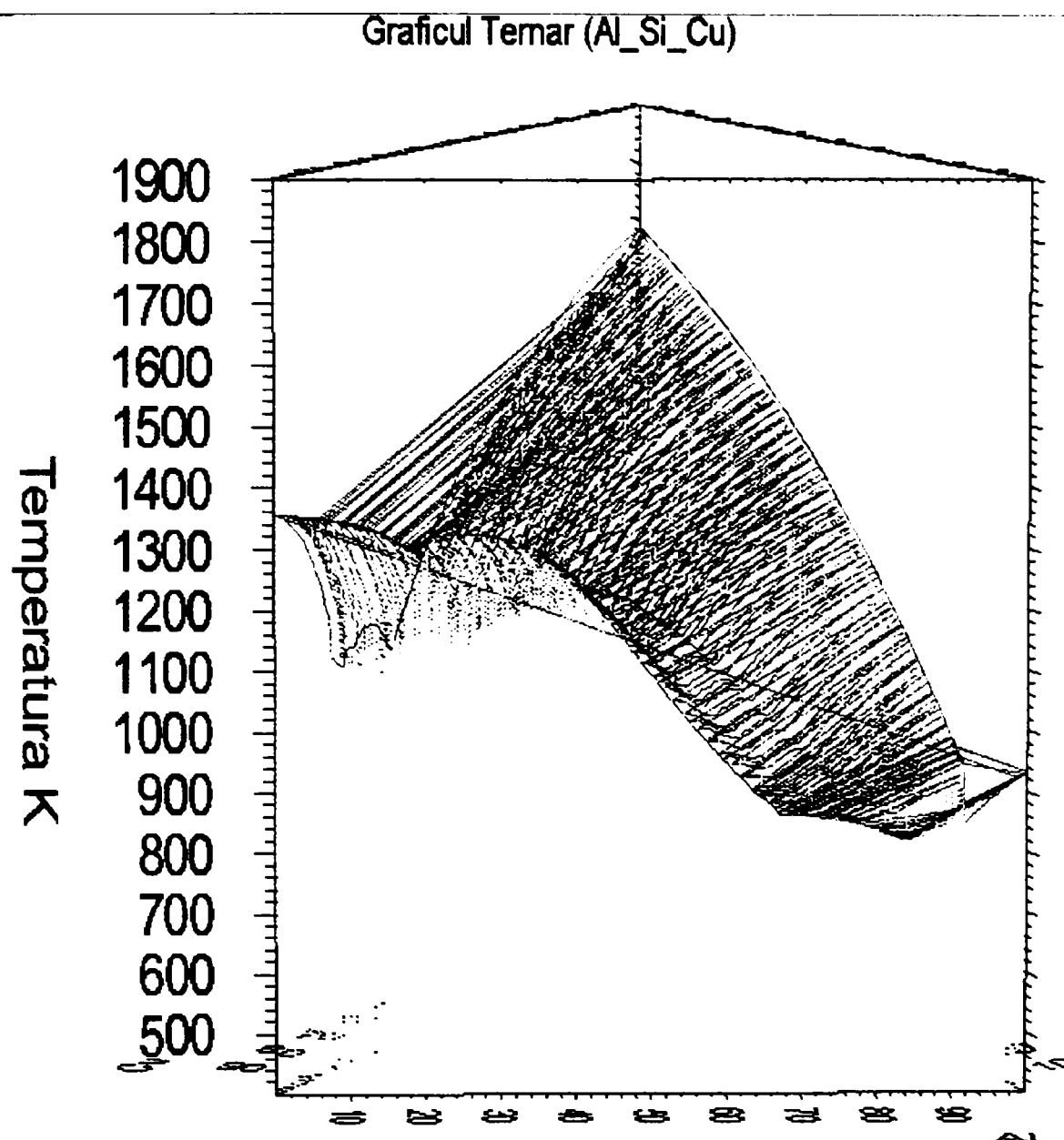


Fig. 5.5 Modul de generare al suprafeței liquidus.

În imaginea din figura 5.6, se compară perimetrul suprafeței (curbele liquidus) calculată cu concentrația exprimată în % de masă și temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ), cu suprafața liquidus calculată pentru % atomice și temperatura (K). Se observă forma diferită a suprafețelor.

În continuare se vor prezenta modelările suprafețelor liquidus și solidus, realizate pentru sistemul ternar Al-Cu-Si cu concentrația componentelor în % de masă.

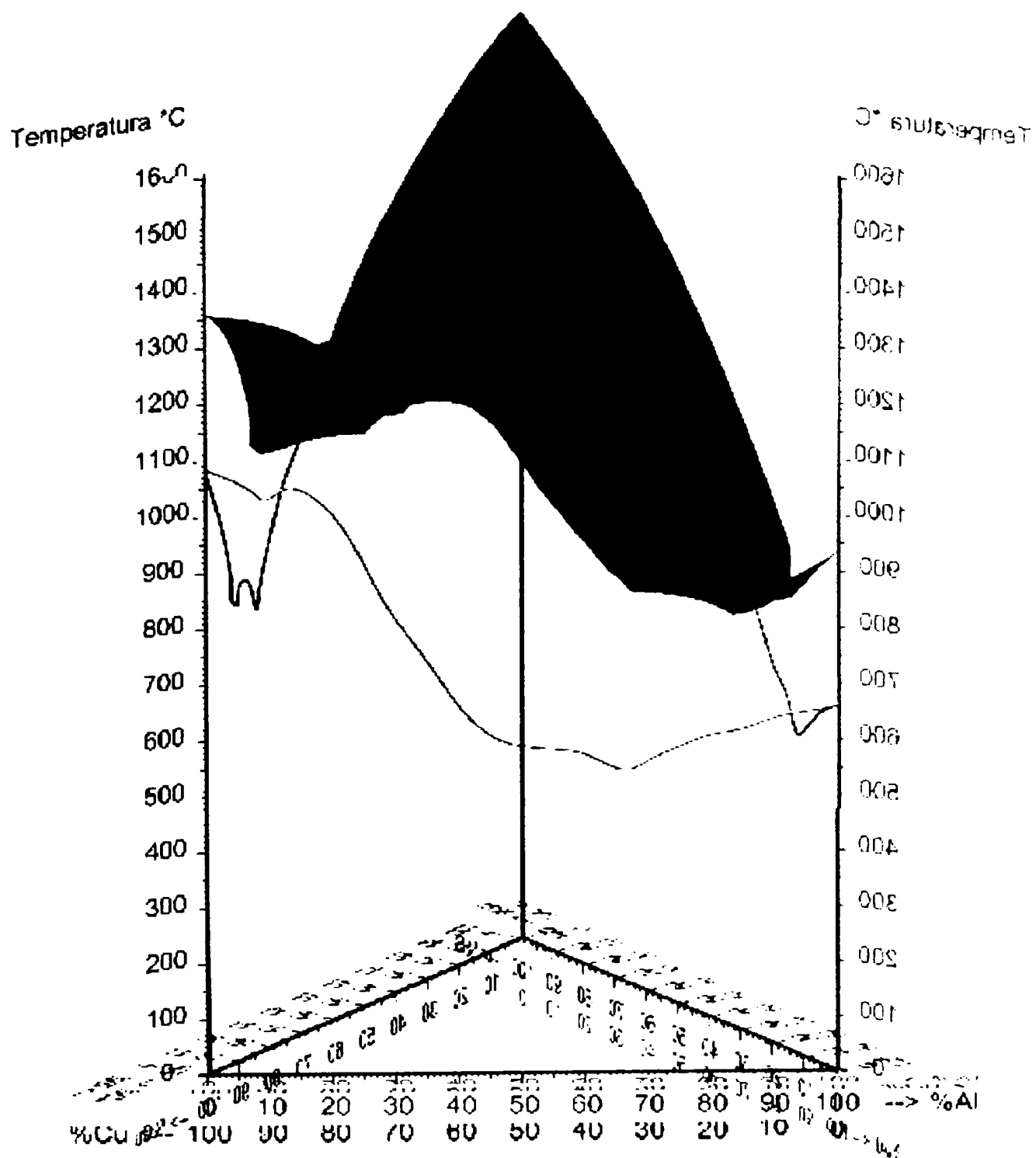


Fig. 5.6. Curbele liquidus ce mărginesc suprafața calculată pentru concentrația exprimată în % de masă și suprafața liquidus calculată pentru % atomice.



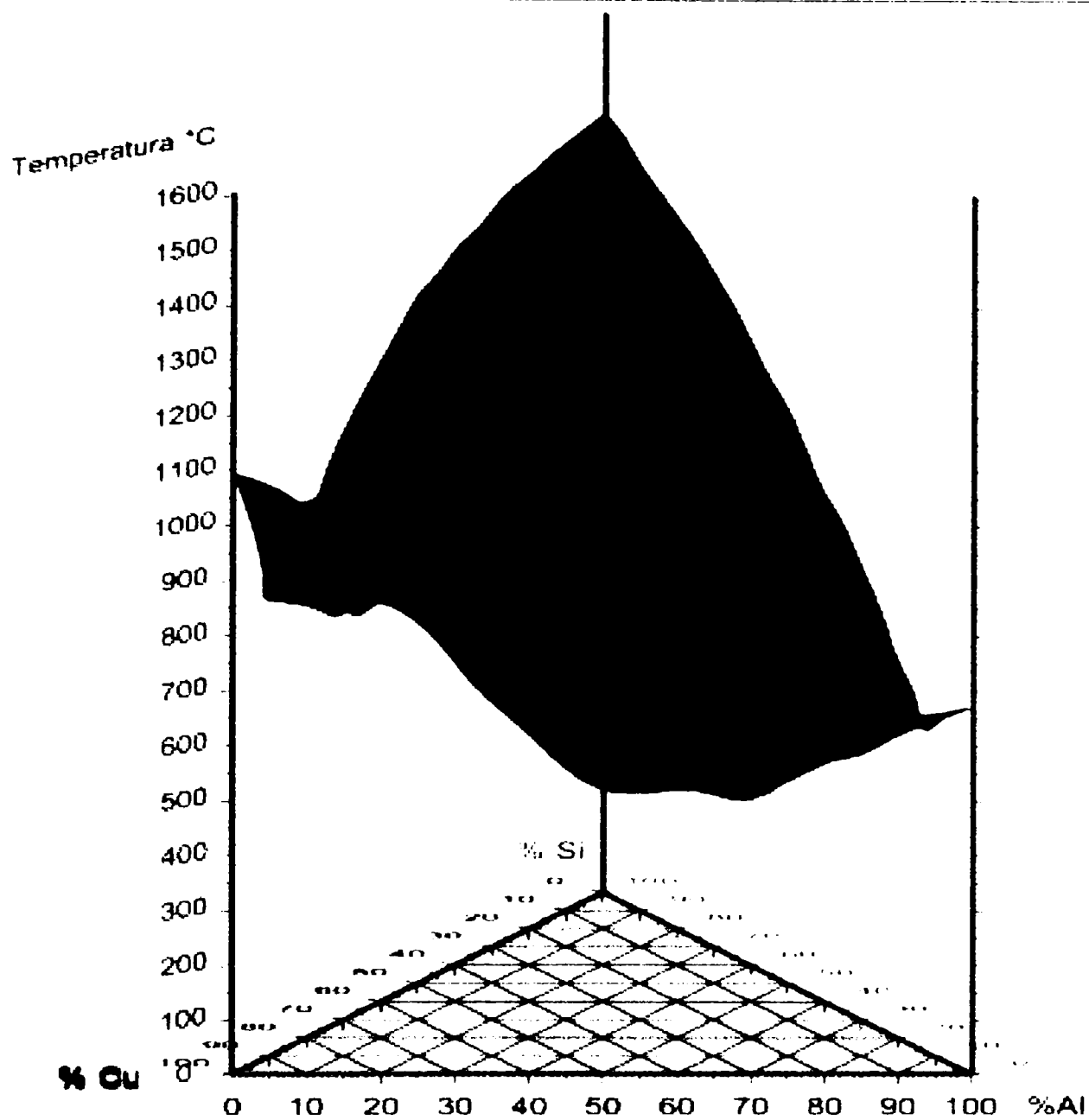


Fig. 5.7 Suprafața liquidus din diagrama ternară spațială a sistemului Al-Cu-Si. Vedere în perspectivă.

Generarea suprafețelor se poate realiza computerizat, prin metoda elementelor finite, care impune divizarea modelului într-o multitudine de mici subcomponente cu forme geometrice simple, denumite elemente finite, conectate în puncte comune denumite noduri, astfel încât întregul model este privit din punct de vedere al analizei, ca o rețea de elemente interconectate [63], [74], [76]. Calitatea discretizării este deosebit de importantă influențând rezultatele finale ale analizei.

Construirea suprafețelor curbe s-a realizat utilizând instrumente matematice ce folosesc seturi de funcții matematice care definesc suprafața de afișat printr-un set de puncte de control (relațiile 5.1 și 5.2) specificate de utilizator. Imaginile din figurile 5.8, 5.10, 5.12 sunt sugestive pentru vizualizarea punctelor de control ale suprafeței.

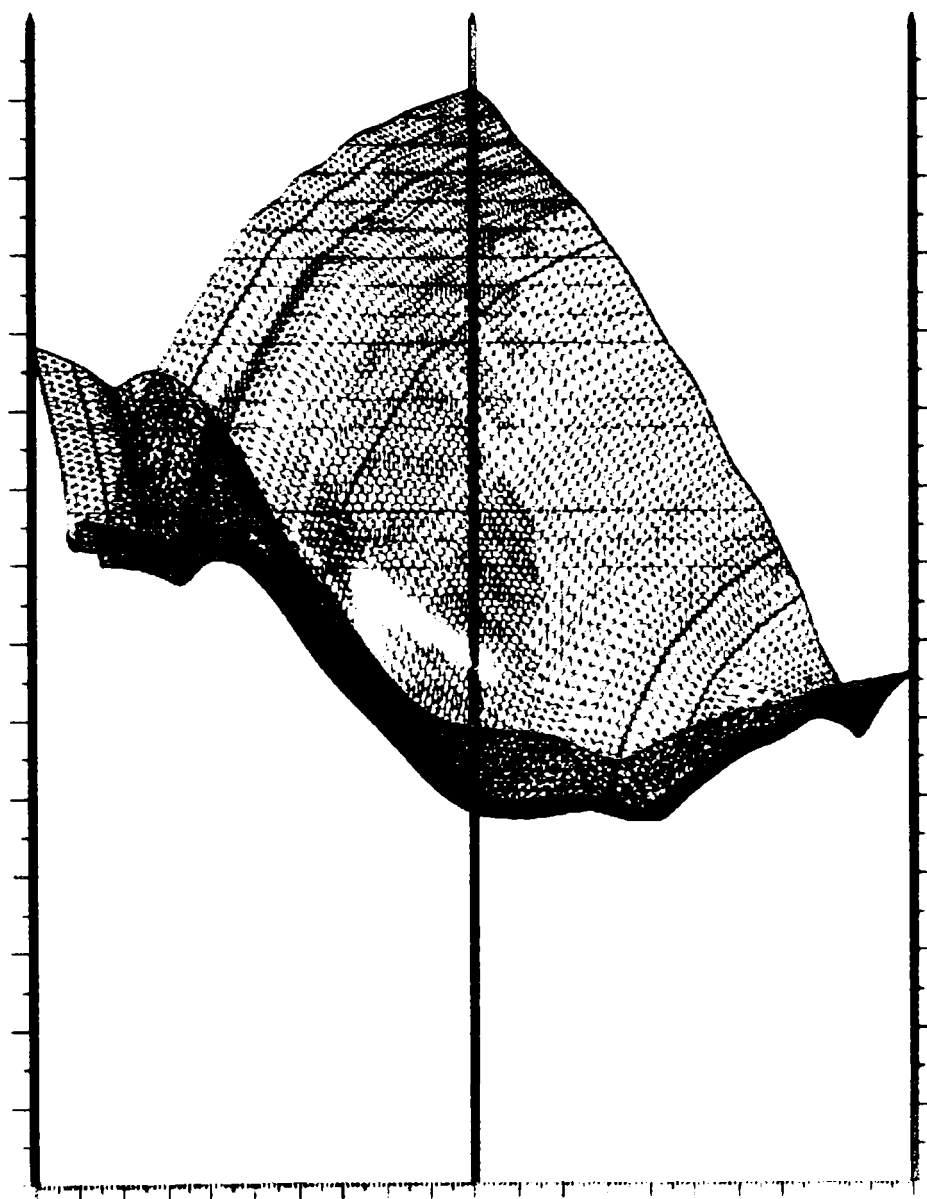


Fig. 5.8 Suprafața liquidus din diagrama ternară spațială Al-Cu-Si prezentată sub forma unei plase având ca noduri punctele de control. Vedere frontală dinspre curba liquidus Cu-Al (prim plan vertical).

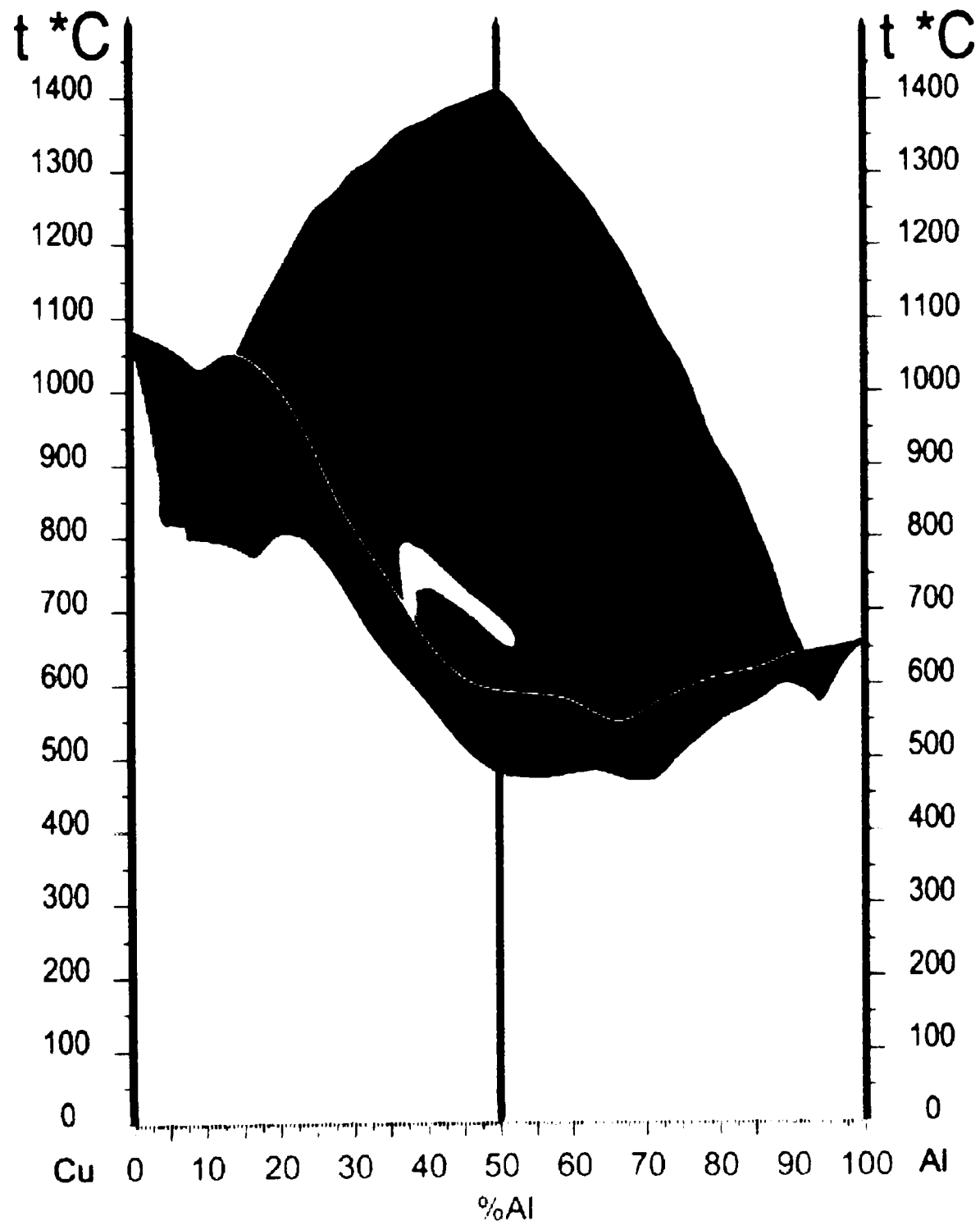


Fig. 5.9 Suprafața liquidus din diagrama ternară spațială Al-Cu-Si. Triunghiul Gibbs în plan orizontal; vedere frontală dinspre curba liquidus a diagramei binare Cu-Al (prim plan vertical).

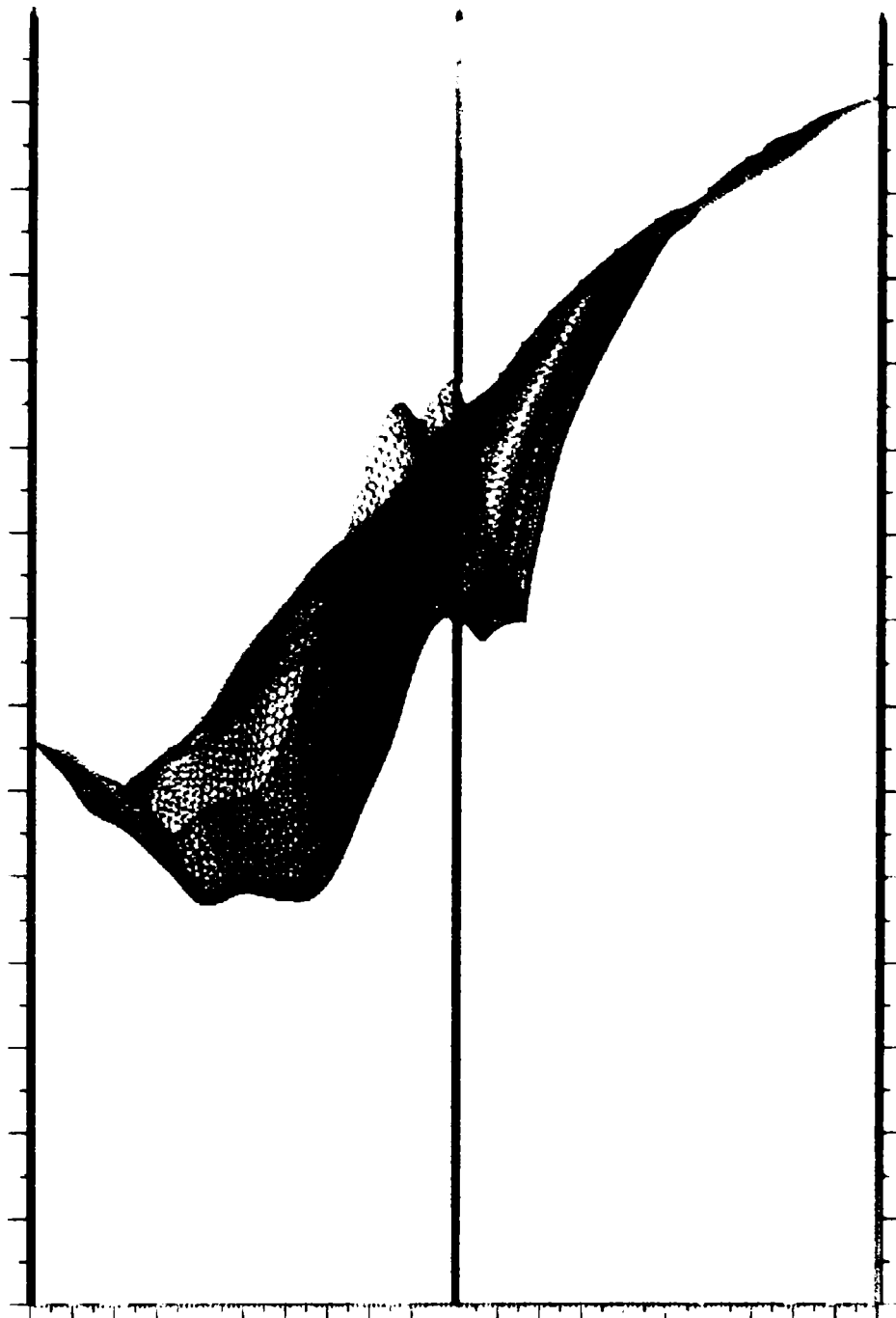


Fig. 5.10 Suprafața liquidus din diagrama ternară spațială Al-Cu-Si. Se observă punctele de control ale suprafeței, nodurile unei rețele a cărei formă este influențată în orice punct de cele trei funcții spline ce mărginesc suprafața. Vedere frontală dinspre curba liquidus din diagrama binară Al-Si (prim plan vertical).

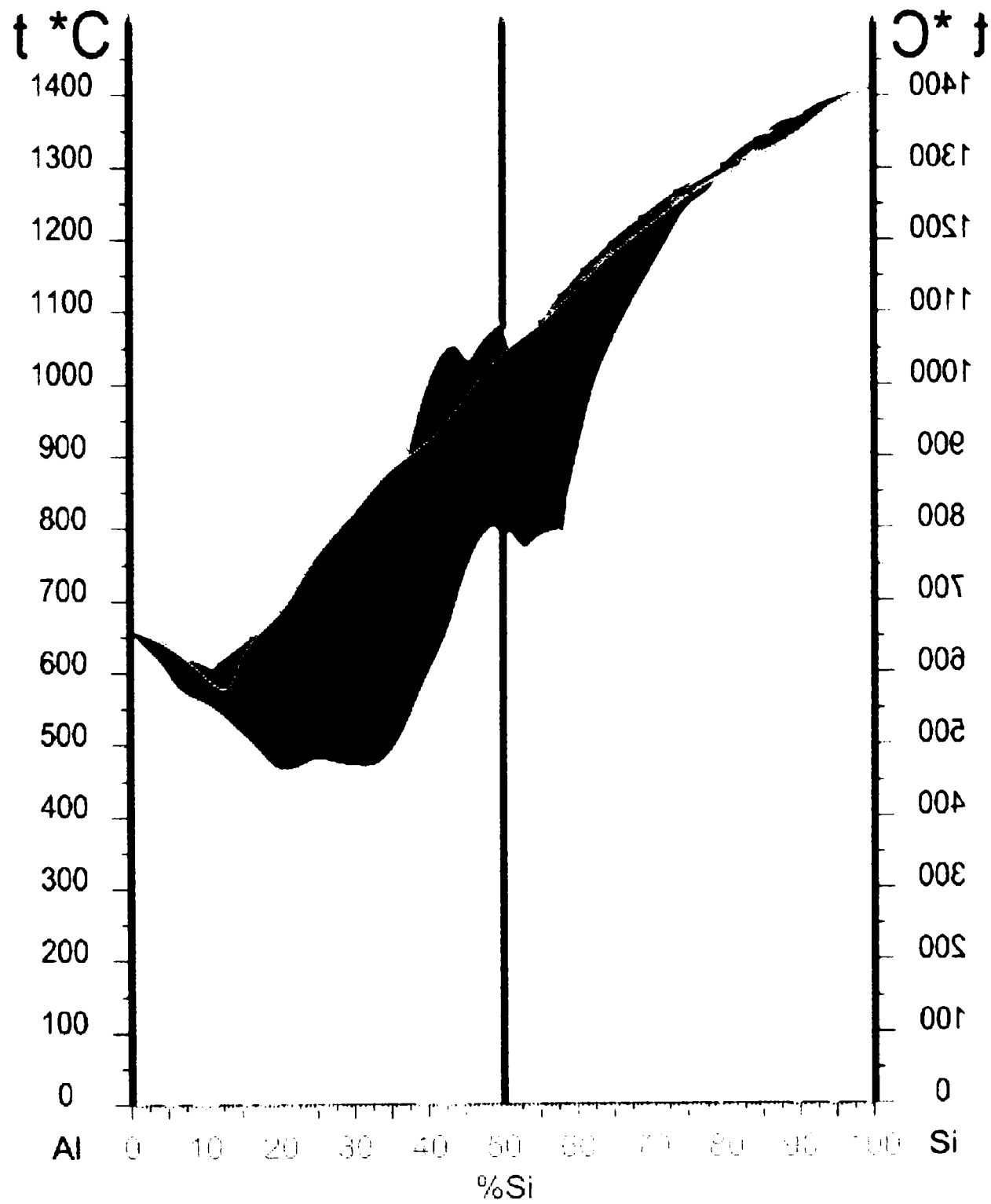


Fig. 5.11 Suprafața liquidus din diagrama ternară spațială Al-Cu-Si. Vedere frontală dinspre curba liquidus a diagramei binare Al-Si (prim plan vertical).

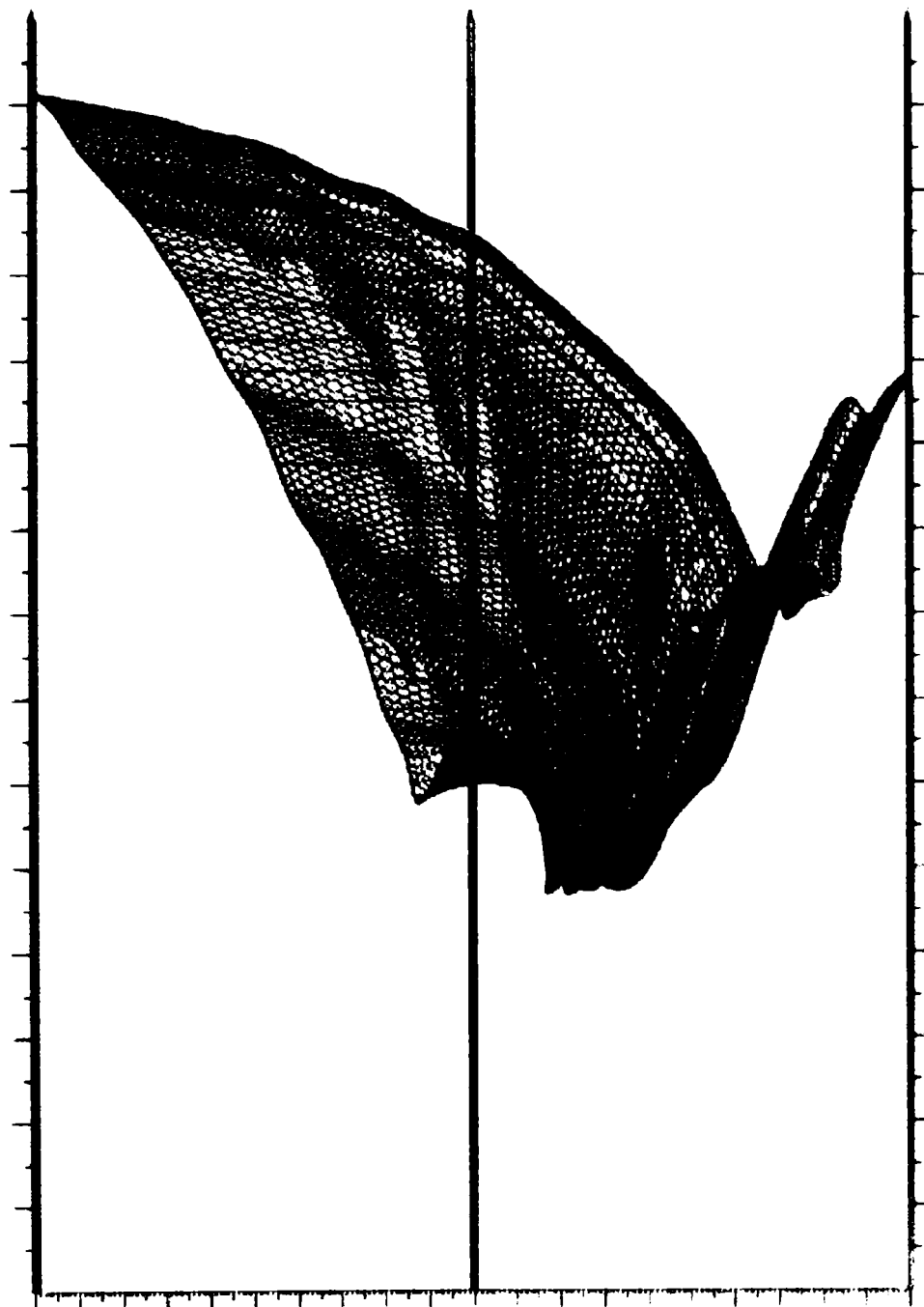


Fig. 5.12 Suprafața liquidus din diagrama ternară spațială Al-Cu-Si prezentată sub forma unei plase având ca noduri punctele de control. Vedere frontală dinspre curba liquidus Si-Cu (prim plan vertical).

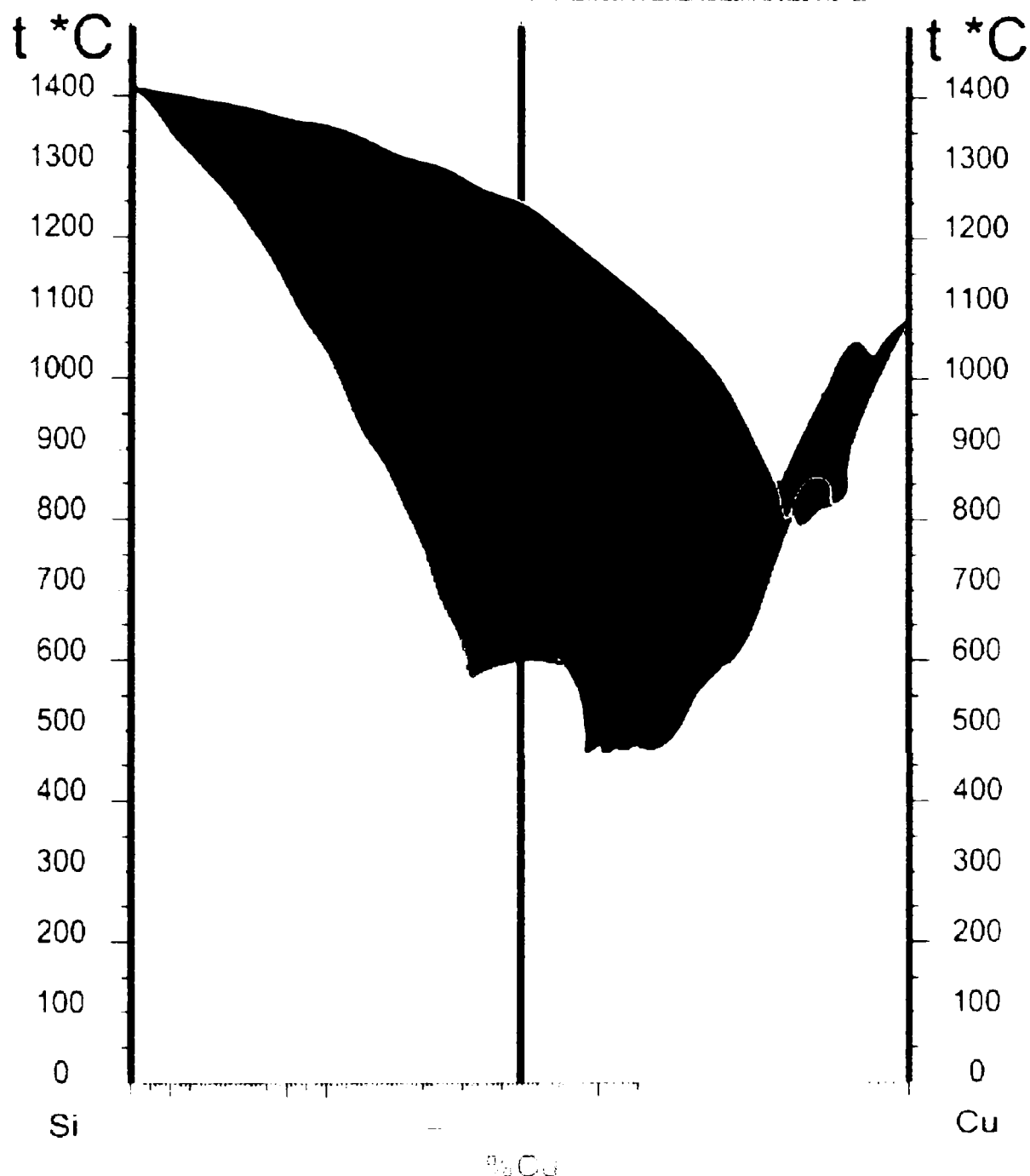


Fig. 5.13 Suprafața liquidus din diagrama ternară Al-Cu-Si. Vedere frontală dinspre curba liquidus din diagrama binară Si-Cu (prim plan vertical).

Proiecția suprafeței curbei liquidus pe planul triunghiului Gibbs, (fig. 5.14 și fig. 5.15) permite poziționarea izotermelor în plan, ceea ce oferă informații despre forma fizică și caracteristici termice ale suprafeței.

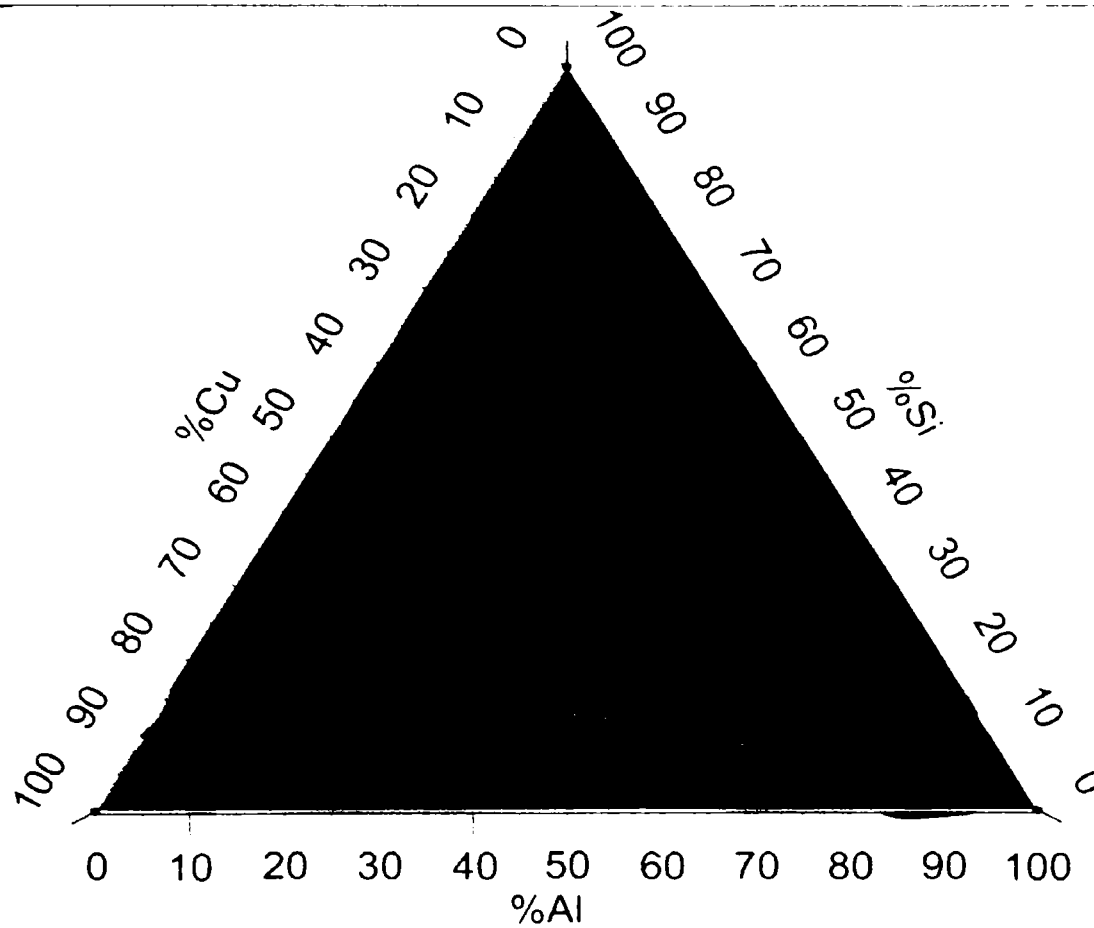


Fig. 5.14 Suprafața liquidus Al-Cu-Si proiectată pe triunghiul Gibbs. Vedere top, cu izotermele de pe suprafața generată de curbele liquidus din diagramele binare.

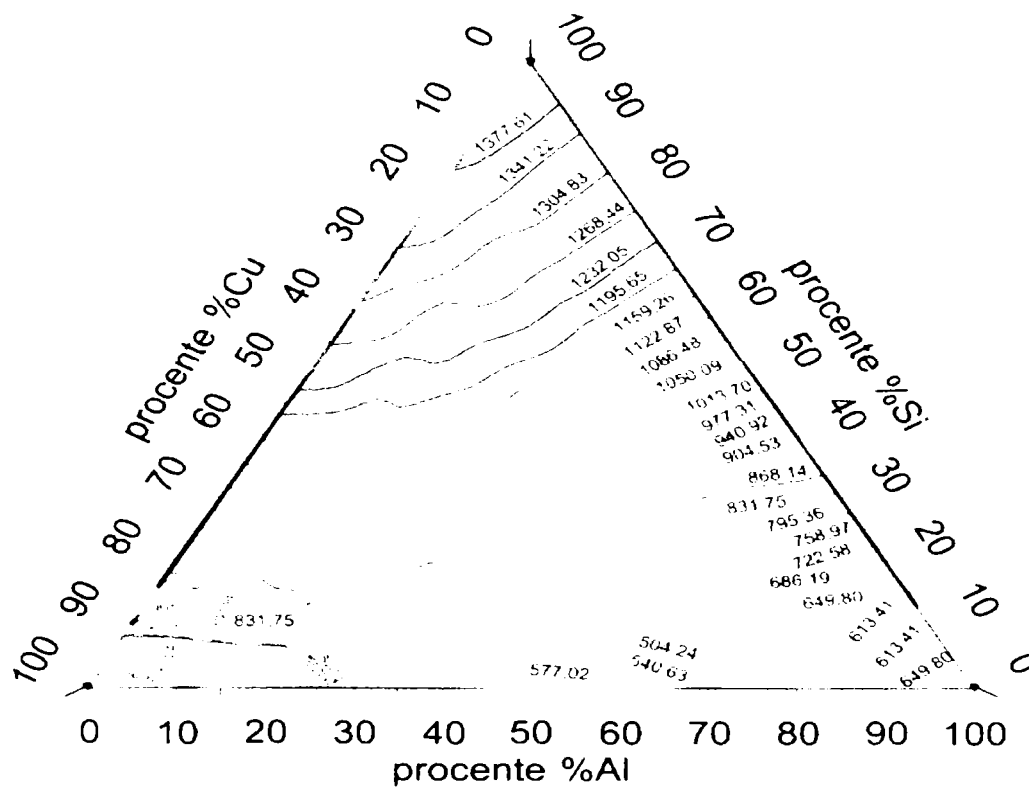


Fig. 5.15 Diagrama ternară Al-Cu-Si cu proiecția izotermelor de pe suprafața liquidus pe planul triunghiului de bază



### **5.3 Suprafața solidus a sistemului ternar Al-Cu-Si**

În starea lichidă din topitură elementele componente sunt amestecate, din punct de vedere fizic formând o singură fază. Dacă topitura este formată din elemente cu greutate specifică diferită, acestea tind să se separe încă din stare lichidă. La răcire, în funcție de tendința de cristalizare apare o suprafață de separație netă a fazelor. Fiecare fază se caracterizează printr-un potențial termodinamic. Trecerea de la o fază la alta este însoțită de variația compoziției, structurii și proprietăților [72].

În mod analog cu generarea suprafeței liquidus, pentru suprafața solidus s-au determinat punctele de control ce reprezintă perechi de valori temperatură-concentrație (tabelul 5.1) de pe curbele solidus din diagramele de echilibru fazic binare, experimentale, din literatura de specialitate. Astfel curba solidus Si-Al [1], curba solidus Al-Cu [99] și curba solidus Si-Cu [61], vor constitui perimetrul suprafeței solidus.

Tabelul 5.1

Al-Si		Si-Cu		Cu-Al	
%gr. Si	Temperatura °C	%gr. Cu	Temperatura °C	%gr. Al	Temperatura °C
0	660	0,1	802	8	1035
1,65	577	84	802	10	569
12,6	577	87	802	15	1016
99,83	577	87,1	859	18	926
100	1410	88	859	20	926
		89	825	24	833
		91	750	25	647
		92	826	28	647
		92,5	785	30	601
		93	840	46	601
		95	840	47	545
		100	1084	95	545
				100	660

Generarea suprafeței solidus s-a realizat computerizat cu softul 3D Studio Max 5.0 . Modelul grafic tridimensional al suprafeței este redat în figurile 5.16- 5.18, privit dinspre cele trei sisteme binare Cu-Al, Al-Si, Si-Cu.

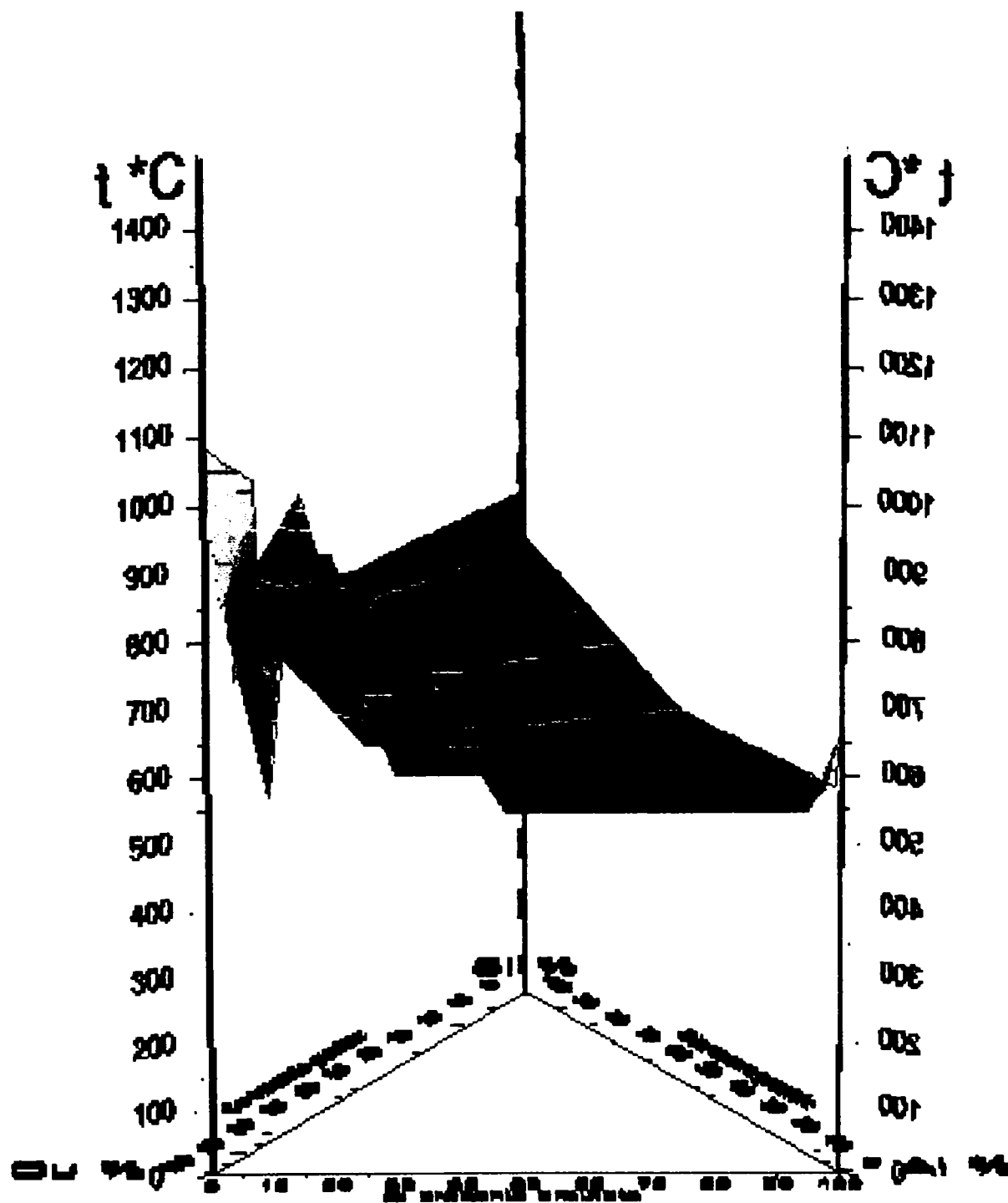


Fig. 5.16 Suprafața solidus din diagrama de faze, ternară Al-Cu-Si.

Vedere în perspectivă. Prim plan vertical: curba solidus (Cu-Al)  
Baza diagramei: triunghiul Gibbs; axa verticală: temperatura °C

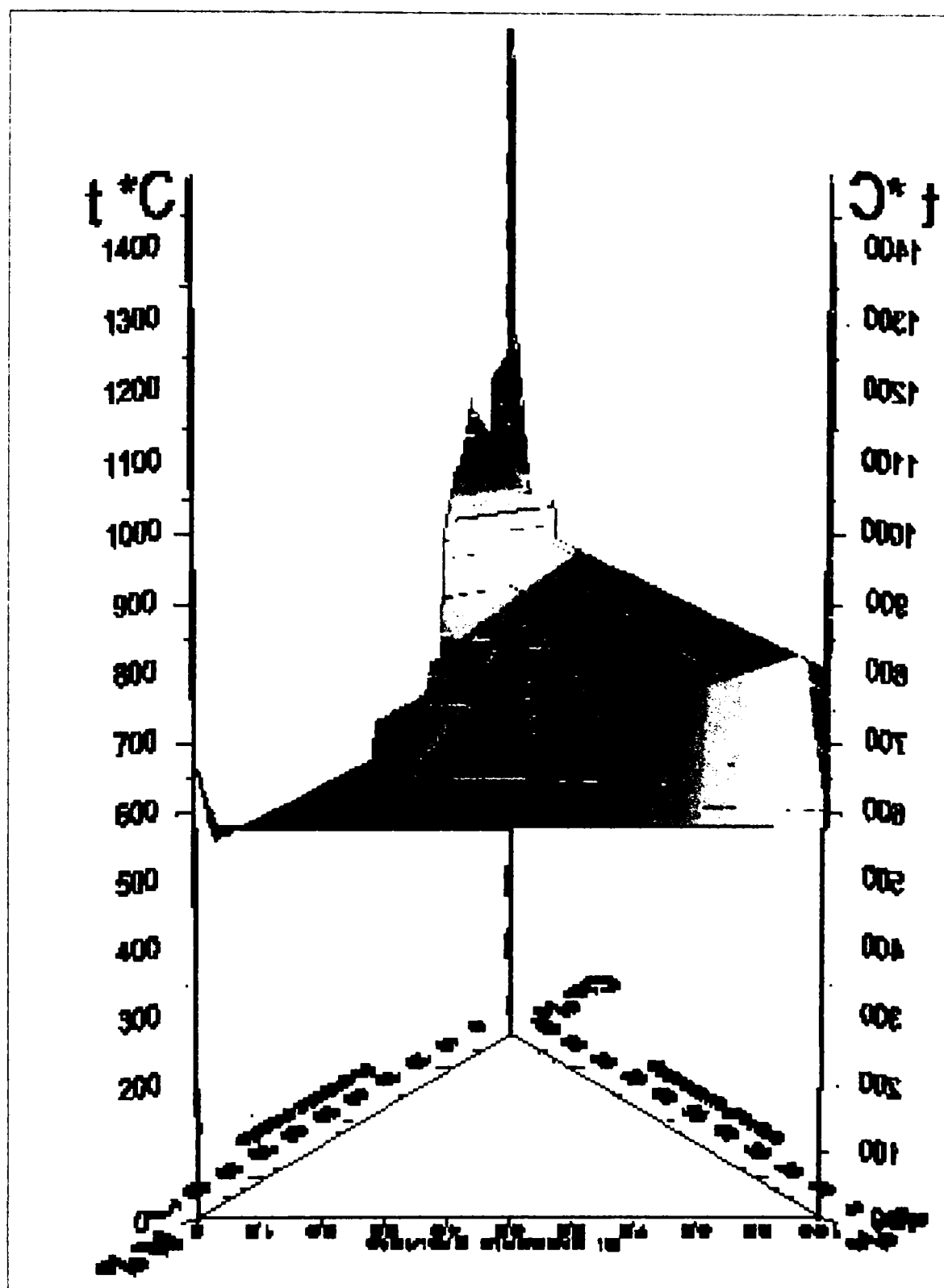


Fig. 5.17 Suprafața solidus din diagrama de faze, spațială a sistemului Al-Cu-Si.  
Vedere în perspectivă .Prim plan vertical: curba solidus (Al-Si)

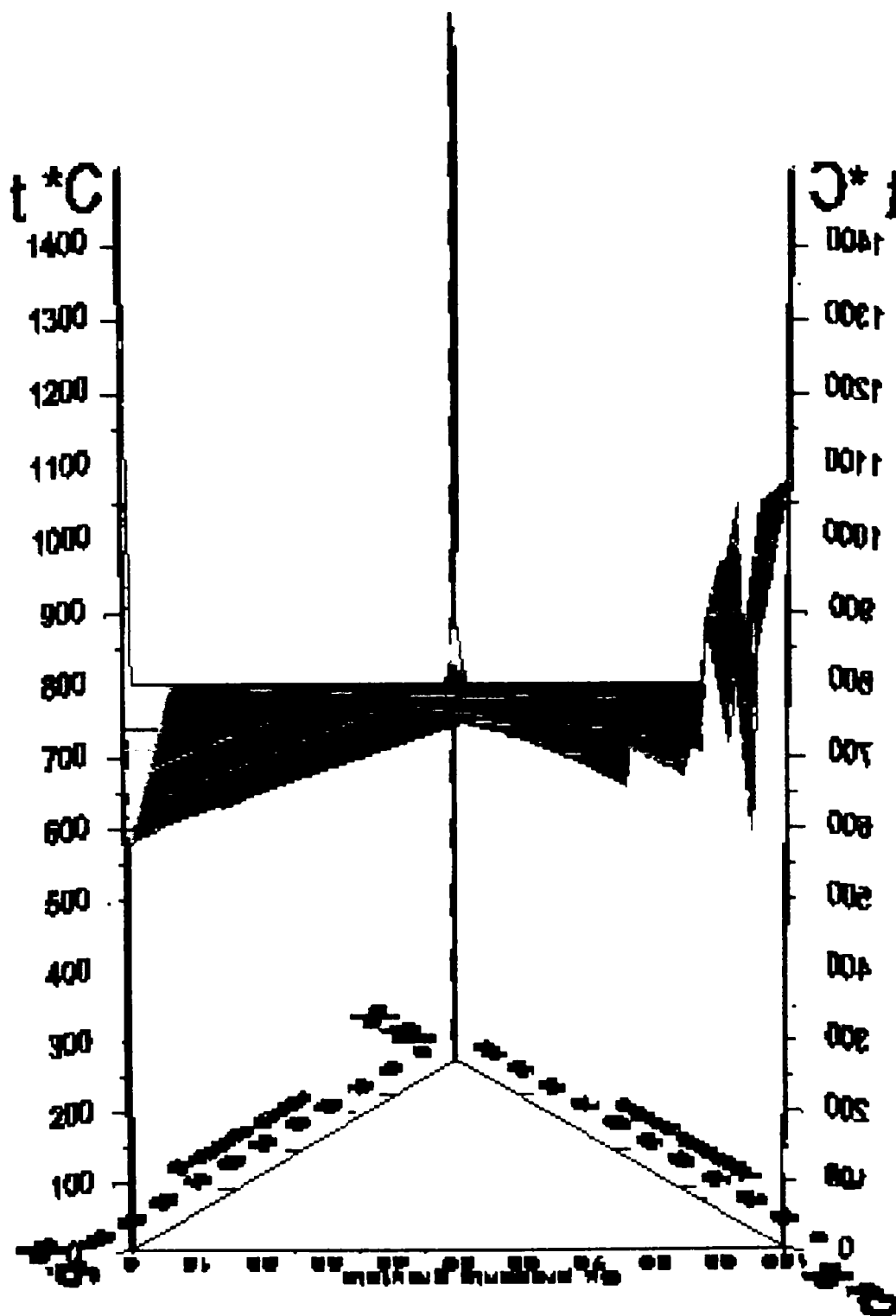


Fig. 5.18 Suprafața solidus din diagrama ternară de faze, a sistemului Al-Cu-Si.  
Vedere în perspectivă .Prim plan vertical: curba solidus (Si-Cu)

În sistemul ternar Al-Cu-Si suprafața solidus proiectată pe triunghiul de bază al reprezentării spațiale este prezentată în figurile 5.19 și 5.20, evidențiindu-se poziția izotermelor. Forma grafică a izotermelor se datorează ondulației suprafeței rezultate din prelucrarea matematică a curbelor solidus cu programul de grafică ( 3D StudioMax 5.0), iar eventualele erori de liniaritate provin și din imprimarea figurii la o rezoluție la care imaginea devine semnificativă. Nuanțele de culoare, explicitate în legenda figurii indică în culori calde temperaturile mai ridicate și în culori reci, valori mai scăzute ale temperaturii (fig. 5.19).

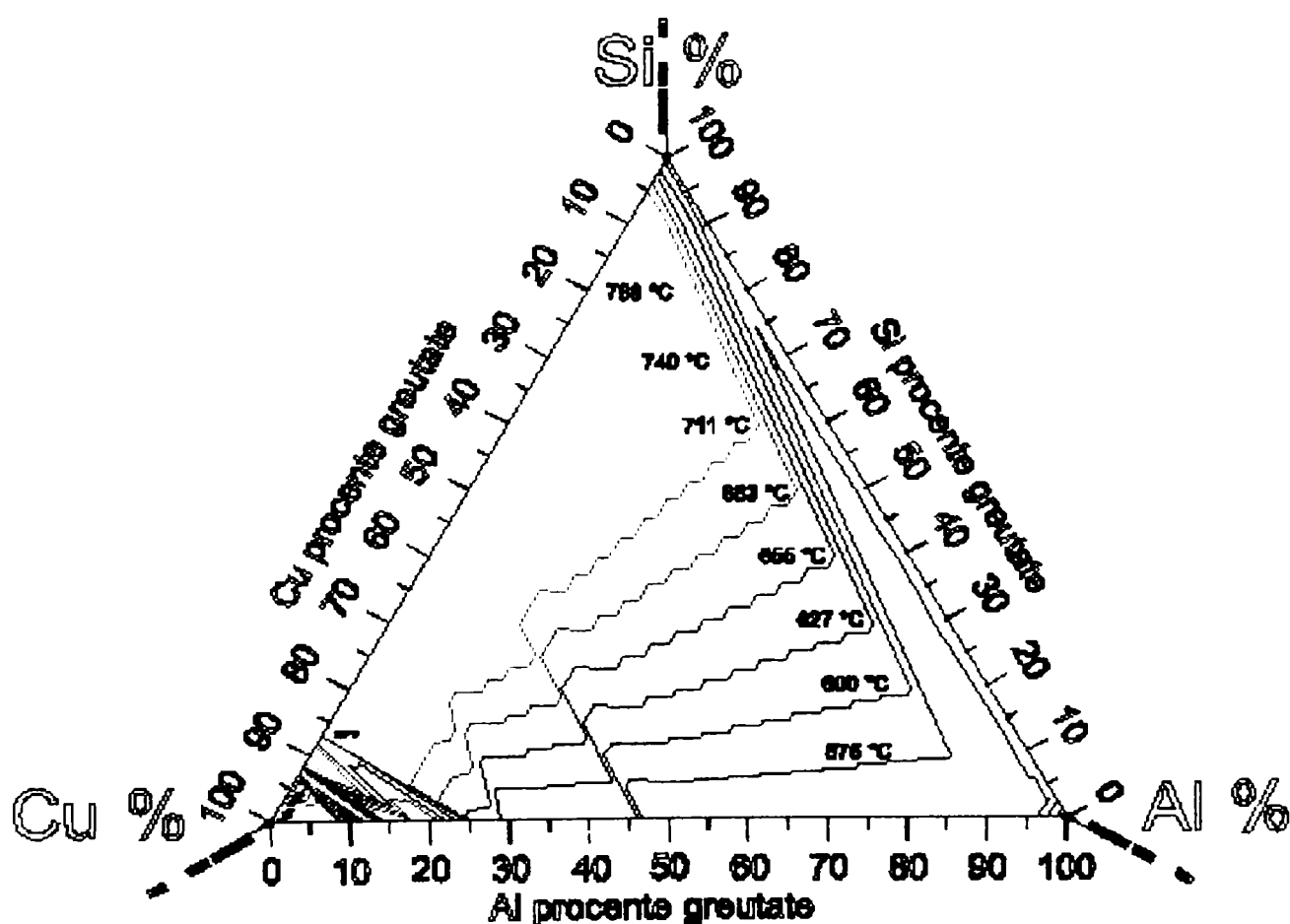


Fig. 5.19 Proiecția izotermelor suprafeței solidus din diagrama de echilibru fazic, ternară Al-Cu-Si pe planul triunghiului de bază.

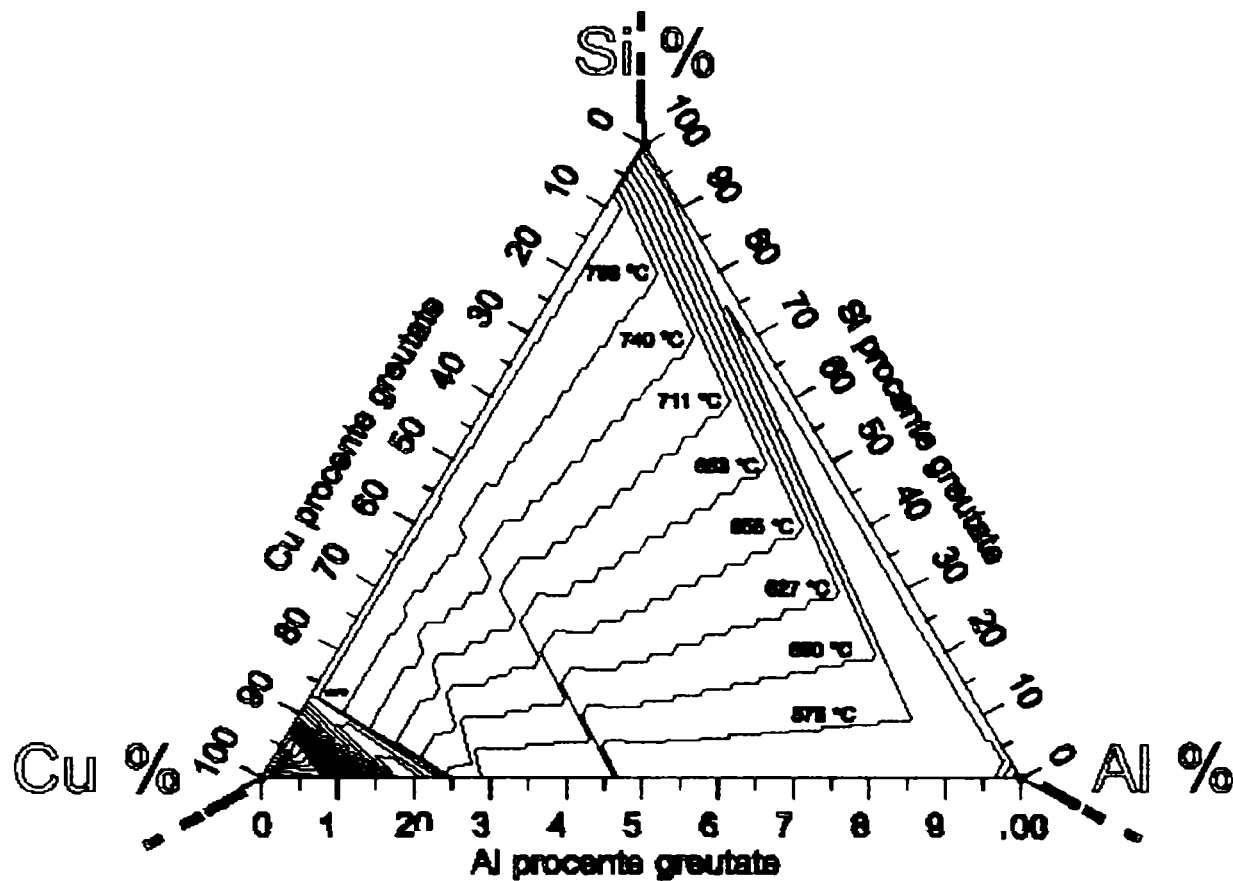


Fig. 5.20 Proiecția izotermelor de pe suprafața solidus Al-Cu-Si pe planul triunghiului de bază.

Procesul de cristalizare la aliaje diferă de cel al metalelor pure și depinde de numărul și natura fazelor ce se separă din topitură ca urmare a modului cum interacționează atomii elementelor componente. Fiind un amestec de atomi diferiți, aliajele se solidifică într-un interval de temperatură (fig. 5.21). Este posibil ca dintr-o topitură omogenă să se formeze, prin solidificare, un sistem omogen, sau un sistem eterogen, dacă se separă mai multe părți distincte din punct de vedere structural, deci mai multe faze, [1], [72]. În sistemul Al-Cu-Si, prin solidificare în funcție de compoziția sistemului, se separă zece faze condensate [103]: 1)  $\text{Al}_2\text{Cu}_3$ ; 2)  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ; 3)  $\text{Al}_9\text{Cu}_{11}$ ; 4)  $\text{Cu}_{19}\text{Si}_6$ ; 5)  $\text{Cu}_{33}\text{Si}_7$ ; 6)  $\text{Cu}_4\text{Si}$ ; 7)  $\text{Cu}_{56}\text{Si}_{11}$ ; 8)  $\text{Cu}_{85}\text{Si}_{15}$ ; 9)  $\text{Cu}_{87}\text{Si}_{13}$ ; 10) Si.

În figurile 5.21-5.23 este redat intervalul lichid-solid cuprins între suprafețele liquidus (fig. 5.2) și solidus (fig. 5.16) calculate cu modelul matematic prezentat în lucrare (cap. 5.2 și 5.3).

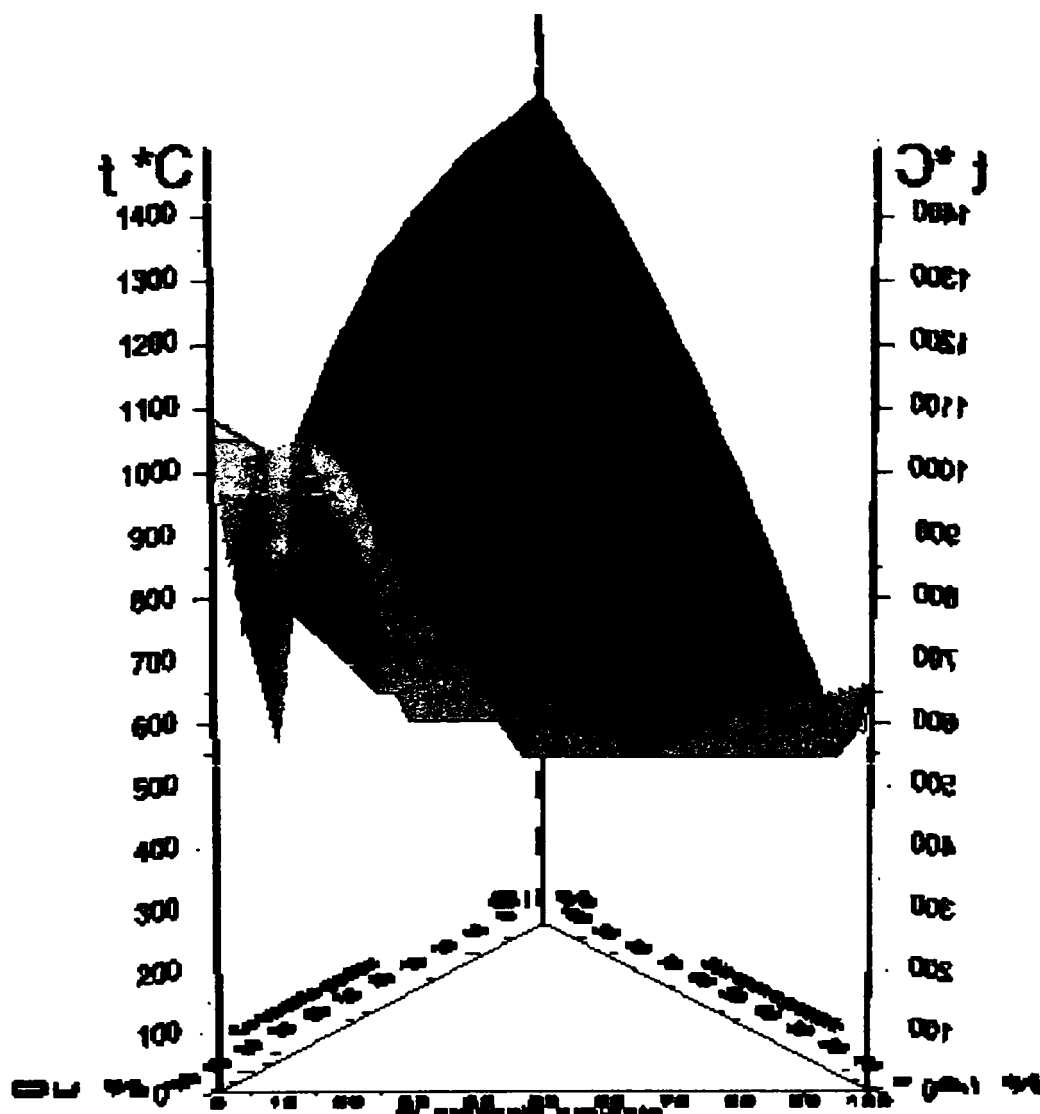


Fig. 5.21 Intervalul bifazic: lichid-solid, cuprins între suprafața liquidus și suprafața solidus din sistemul ternar Al-Cu-Si. Vedere spațială dinspre sistemul Cu-Al.

Suprafețele astfel reprezentate sunt netede, dar în realitate, la interfața solid-lichid, la nivel microscopic suprafețele conțin o serie de proeminente datorită concentrării preferențiale a diferitelor specii de atomi, în urma modificării concentrației fazelor la scăderea temperaturii [29].

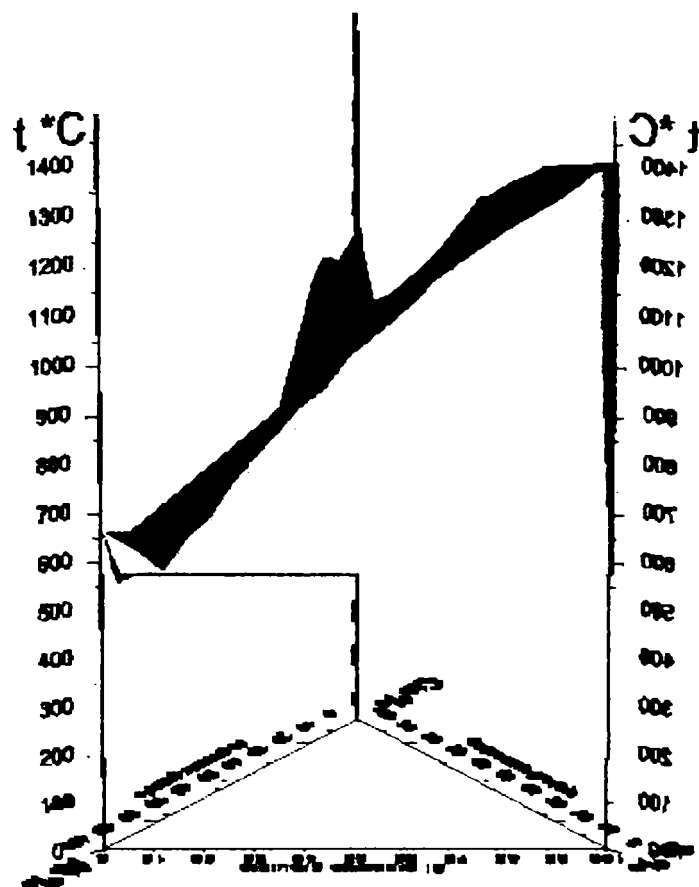


Fig. 5.22 Intervalul bifazic: lichid-solid, cuprins între suprafața liquidus și suprafața solidus din sistemul ternar Al-Cu-Si. Vedere în perspectivă dinspre diagrama Al-Si

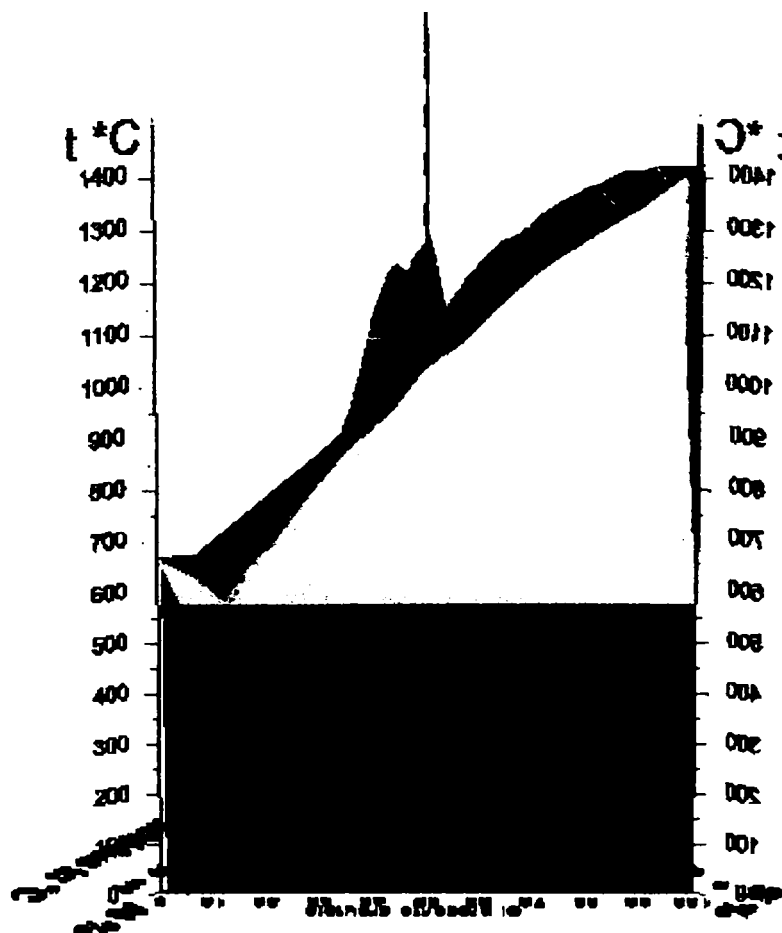


Fig. 5.23 Modelul calculat (cap. 5.2 și 5.3) al diagramei ternare spațiale Al-Cu-Si.



În figura 5.24 este redată reprezentarea grafică a modelului matematic al diagramei ternare de echilibru fazic Al-Cu-Si, calculat pe baza datelor termodinamice și statistice, din literatura de specialitate, evidențiindu-se suprafețele liquidus și solidus, de asemenea și intervalul de solidificare.



Fig. 5.24 Diagrama ternară de faze, Al-Cu-Si, suprafața liquidus (1), intervalul lichid-solid (2), suprafața solidus (3), spațiul fazelor solide (4).

## 5.4 Caracterizarea termodinamică a sistemelor ternare prin energia liberă Gibbs integrală și parțial molară în cazul soluției ideale și regulare

### 5.4.1 Soluția ternară ideală

Componenții sistemului studiat sunt elementele chimice: aluminiul, cuprul și siliciul. Pentru simplificarea scrierii ecuațiilor se notează elementul aluminiu (Al) cu A, cupru (Cu) cu B și siliciu (Si) cu C. Astfel, într-un sistem ternar format din componenții A, B, și C energia liberă Gibbs este dată de relația [2]:

$$G = f(T, P, x_B, x_C) \quad (5.3)$$

Variabilele de compoziție sunt numai  $x_B$  și  $x_C$  pentru că între fracțiile atomice ale componenților există relația:

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (5.4)$$

de unde rezultă:

$$x_A = 1 - x_B - x_C \quad (5.5)$$

$$dx_A = -dx_B - dx_C \quad (5.6)$$

Diferențiind ecuația (5.3) se obține:

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial P} dP + \frac{\partial G}{\partial x_B} dx_B + \frac{\partial G}{\partial x_C} dx_C \quad (5.7)$$

Coeficientul de temperatură și de presiune al energiei libere Gibbs este entropia, respectiv volumul, conform relațiilor (5.8) și (5.9) [10]:

$$\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S \quad (5.8)$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (5.9)$$

prin urmare relația (5.7) devine:

$$dG = -SdT + VdP + \frac{\partial G}{\partial x_B} dx_B + \frac{\partial G}{\partial x_C} dx_C \quad (5.10)$$

Pentru dG se poate scrie și relația generală [2]:

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dx_i \quad (5.11)$$

în care  $\mu_i$  este potențialul chimic al componentului  $i$ .

Pentru soluția ternară A-B-C (5.11) devine:

$$dG = -SdT + VdP + \mu_A dx_A + \mu_B dx_B + \mu_C dx_C \quad (5.12)$$

unde:

$$\mu_A = \bar{G}_A \quad (5.13)$$

$$\mu_B = \bar{G}_B \quad (5.14)$$

$$\mu_C = \bar{G}_C \quad (5.15)$$

sunt potențialele chimice ale celor trei componenți ai sistemului ternar, sau energiile libere Gibbs parțial molare (entalpiile libere parțial molare) ale componenților.

Pe baza relațiilor (5.6), (5.13-5.15), ecuația (5.12) devine:

$$dG = -SdT + VdP + (\mu_B - \mu_A)dx_B + (\mu_C - \mu_A)dx_C \quad (5.16)$$

Comparând (5.16) cu (5.10) rezultă :

$$\frac{\partial G}{\partial x_B} = \mu_B - \mu_A \quad (5.17)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_C} = \mu_C - \mu_A \quad (5.18)$$

La temperatură și presiune constante ecuația lui Gibbs pentru mărimile parțial molare se scrie [2]:

$$G = \sum_{i=A,B,C} x_i \mu_i = \sum_{i=A,B,C} x_i \bar{G}_i \quad (5.19)$$

care pentru soluția ternară este:

$$G = x_A \mu_A + x_B \mu_B + x_C \mu_C \quad (5.20)$$

sau:

$$G = x_A \bar{G}_A + x_B \bar{G}_B + x_C \bar{G}_C \quad (5.21)$$

La T și P constante relația (5.12) devine:

$$dG = \mu_A dx_A + \mu_B dx_B + \mu_C dx_C \quad (5.22)$$

Ecuația Gibbs-Duhem generală este de forma:

$$\sum_{i=A,B,C} x_i d\mu_i = 0 \quad (5.23)$$

iar pentru soluția ternară:

$$x_A d\mu_A + x_B d\mu_B + x_C d\mu_C = 0 \quad (5.24)$$

Ținând cont de (5.6), (5.17) și (5.18) relația (5.20) devine:

$$G = \mu_A + (\mu_B - \mu_A)x_B + (\mu_C - \mu_A)x_C = \mu_A + x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} + x_C \frac{\partial G}{\partial x_C} \quad (5.25)$$

de unde rezultă potențialul chimic al componentului A:

$$\mu_A = \bar{G}_A = G - x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G}{\partial x_C} \quad (5.26)$$

Din (5.17) și (5.26) se obține relația:

$$\mu_B = \bar{G}_B = G + (1 - x_B) \frac{\partial G}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G}{\partial x_C} \quad (5.27)$$

iar din (5.18) și (5.26) rezultă:

$$\mu_C = \bar{G}_C = G - x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} + (1 - x_C) \frac{\partial G}{\partial x_C} \quad (5.28)$$

Comparând (5.26), (5.27) și (5.28) rezultă următoarele relații:

$$\bar{G}_B = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_B} \quad (5.29)$$

$$\bar{G}_C = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_C} \quad (5.30)$$

din care se exprimă derivatele parțiale ale entalpiei libere în funcție de concentrația componentelor A, B:

$$\frac{\partial G}{\partial x_B} = \bar{G}_B - \bar{G}_A \quad (5.31)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_C} = \bar{G}_C - \bar{G}_A \quad (5.32)$$

Energia liberă Gibbs integrală pentru o soluție ternară A-B-C ideală include și entalpia liberă sau energia liberă Gibbs de amestecare  $G_{am}^{id}$ , [2]:

$$G = \sum_{i=A,B,C} x_i G_i + G_{am}^{id} = x_A G_A + x_B G_B + x_C G_C + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) \quad (5.33)$$

unde:

$x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  - fracțiile atomice ale componentelor;

$G_A$ ,  $G_B$ ,  $G_C$  - energiile libere Gibbs ale componentelor puri.

Pornind de la relația (5.5):

$$x_A = 1 - x_B - x_C$$

relația (5.33) devine:

$$G = (1 - x_B - x_C)G_A + x_B G_B + x_C G_C + RT[(1 - x_B - x_C) \ln(1 - x_B - x_C) + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C] \quad (5.34)$$

Derivatele acestei funcții în raport cu fracțiile atomice  $x_B$  și  $x_C$  sunt:

$$\frac{\partial G}{\partial x_B} = G_B - G_A + RT \ln \frac{x_B}{1 - x_B - x_C} = G_B - G_A + RT \ln \frac{x_B}{x_A} \quad (5.35)$$

$$\frac{\partial G}{\partial x_C} = G_C - G_A + RT \ln \frac{x_C}{1 - x_B - x_C} = G_C - G_A + RT \ln \frac{x_C}{x_A} \quad (5.36)$$

Energiile libere Gibbs parțial molare ale componentilor A, B, C, date de ecuațiile 5.26, 5.27, 5.28 se pot exprima în funcție de entalpia parțial molară a unui singur component:

$$\bar{G}_A = G - x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G}{\partial x_C} \quad (5.37)$$

$$\bar{G}_B = G + (1 - x_B) \frac{\partial G}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G}{\partial x_C} = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_B} \quad (5.38)$$

$$\bar{G}_C = G - x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} + (1 - x_C) \frac{\partial G}{\partial x_C} = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_C} \quad (5.39)$$

Introducând expresiile (5.33), (5.35) și (5.36) în (5.37)-(5.39) se obțin ecuațiile energiilor libere Gibbs parțial molare ale componentilor,  $\bar{G}_A, \bar{G}_B, \bar{G}_C$ , ca funcție de energiile libere Gibbs ale componentilor puri și concentrația acestora în soluția ternară, considerată ideală:

$$\begin{aligned} \bar{G}_A &= x_A G_A + x_B G_B + x_C G_C + RTx_A \ln x_A + RTx_B \ln x_B + RTx_C \ln x_C - \\ &- x_B G_B + x_B G_A - RTx_B \ln x_B + RTx_B \ln x_A - x_C G_C + x_C G_A - RTx_C \ln x_C + \\ &+ RTx_C \ln x_A = G_A + RT \ln x_A \end{aligned} \quad (5.40)$$

$$\bar{G}_B = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_B} = G_A + RT \ln x_A + G_B - G_A + RT \ln x_B - RT \ln x_A = G_B + RT \ln x_B \quad (5.41)$$

$$\bar{G}_C = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_C} = G_A + RT \ln x_A + G_C - G_A + RT \ln x_C - RT \ln x_A = G_C + RT \ln x_C \quad (5.42)$$

### **5.4.2 Soluția ternară regulată**

În cazul în care soluția ternară neideală se consideră regulată, aceasta trebuie caracterizată prin energia liberă Gibbs de exces  $G_{ex}$ , care depinde de compoziție  $x_A$ ,  $x_B$ ,  $x_C$  și de parametrii de interacțiune binari  $\omega_{AB}$ ,  $\omega_{AC}$ ,  $\omega_{BC}$  (neglijându-se parametrul de interacțiune ternar  $\omega_{ABC}$ ), [2], [5], [6]:

$$G_{ex} = x_A x_B \omega_{AB} + x_A x_C \omega_{AC} + x_B x_C \omega_{BC} \quad (5.43)$$

Energia liberă Gibbs integrală pentru o soluție ternară A-B-C ideală (5.33), în cazul soluției regulate are expresia [2]:

$$G = \sum_{i=A,B,C} x_i G_i + G_{am}^{id} + G_{ex} = x_A G_A + x_B G_B + x_C G_C + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C) + x_A x_B \omega_{AB} + x_A x_C \omega_{AC} + x_B x_C \omega_{BC} \quad (5.44)$$

În relația (5.44) s-a neglijat interacțiunea dintre componentii A, B și C [120] care ar introduce în expresia lui  $G_{ex}$  un termen de forma  $x_A x_B x_C \omega_{ABC}$  unde  $\omega_{ABC}$  este parametrul de interacțiune ternar.

Dacă este necesar se poate exprima dependența lui  $\omega_{ABC}$  de compoziție prin relația:

$$\omega_{ABC} = x_A \omega_{ABC}^A + x_B \omega_{ABC}^B + x_C \omega_{ABC}^C \quad (5.45)$$

unde  $\omega_{ABC}^A$ ,  $\omega_{ABC}^B$ ,  $\omega_{ABC}^C$  reprezintă parametrii de interacțiune ai componentilor A,B,C în soluția ternară.

Având în vedere corelația concentrațiilor componentilor (5.5):

$$x_A = 1 - x_B - x_C$$

ecuația (5.44) devine:

$$G = (1 - x_B - x_C)G_A + x_B G_B + x_C G_C + RT[(1 - x_B - x_C) \ln(1 - x_B - x_C) + x_B \ln x_B + x_C \ln x_C] + (1 - x_B - x_C)x_B \omega_{AB} + (1 - x_B - x_C)x_C \omega_{AC} + x_B x_C \omega_{BC} \quad (5.46)$$

Derivând funcția G (5.46) în raport cu  $x_B$  și  $x_C$ , rezultă:

$$\frac{\partial G}{\partial x_B} = G_B - G_A + RT \ln x_B - RT \ln x_A + \omega_{AB} - \quad (5.47)$$

$$\begin{aligned} & - 2x_B \omega_{AB} - x_C \omega_{AB} - x_C \omega_{AC} + x_C \omega_{BC} \\ \frac{\partial G}{\partial x_C} & = G_C - G_A - RT \ln x_C - RT \ln x_A - x_B \omega_{AB} + \omega_{AC} - x_B \omega_{AC} - \quad (5.48) \\ & - 2x_C \omega_{AC} + x_B \omega_{BC} \end{aligned}$$

Astfel, ecuațiile energiilor libere Gibbs parțial molare ale componentilor A,B,C din amestecul ternar se obțin analog relațiilor (5.26), (5.27), (5.28), folosind (5.47) și (5.48), [2]:

$$\begin{aligned} \bar{G}_A & = G - x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G}{\partial x_C} = \\ & = x_A G_A + x_B G_B + x_C G_C + RT x_A \ln x_A + RT x_B \ln x_B + RT x_C \ln x_C + \\ & + x_A x_B \omega_{AB} + x_A x_C \omega_{AC} + x_B x_C \omega_{BC} - x_B G_B + x_B G_A - RT x_B \ln x_B + RT x_B \ln x_A - \\ & - x_B \omega_{AB} + 2x_B^2 \omega_{AB} + x_B x_C \omega_{AB} + x_B x_C \omega_{AC} - x_B x_C \omega_{BC} - \\ & - x_C G_C + x_C G_A - RT x_C \ln x_C + RT x_C \ln x_A + x_B x_C \omega_{AB} - \\ & - x_C \omega_{AC} + x_B x_C \omega_{AC} + 2x_C^2 \omega_{AC} - x_B x_C \omega_{BC} = \\ & = G_A + RT \ln x_A + (x_B^2 + x_B x_C) \omega_{AB} + (x_C^2 + x_B x_C) \omega_{AC} - x_B x_C \omega_{BC} = \\ & = G_A + RT \ln x_A + x_B^2 \omega_{AB} + x_C^2 \omega_{AC} + x_B x_C \Delta \omega \end{aligned} \quad (5.49)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_B & = G + (1 - x_B) \frac{\partial G}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G}{\partial x_C} = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_B} = \\ & = G_B + RT \ln x_B + (1 - 2x_B + x_B^2 - x_C + x_B x_C) \omega_{AB} + \\ & + (x_C^2 + x_B x_C - x_C) \omega_{AC} + (x_C - x_B x_C) \omega_{BC} = \\ & = G_B + RT \ln x_B + (1 - x_B)^2 \omega_{AB} + x_C^2 \omega_{AC} - x_C (1 - x_B) \Delta \omega \end{aligned} \quad (5.50)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_C & = G - x_B \frac{\partial G}{\partial x_B} + (1 - x_C) \frac{\partial G}{\partial x_C} = \bar{G}_A + \frac{\partial G}{\partial x_C} = \\ & = G_C + RT \ln x_C + (x_B^2 - x_B x_C - x_B) \omega_{AB} + \\ & + (x_C^2 + x_B x_C + 1 - x_B - 2x_C) \omega_{AC} + (x_B - x_B x_C) \omega_{BC} = \\ & = G_C + RT \ln x_C + x_B^2 \omega_{AB} + (1 - x_C)^2 \omega_{AC} - x_B (1 - x_C) \Delta \omega \end{aligned} \quad (5.51)$$

unde :

$$\Delta\omega = \omega_{AB} + \omega_{AC} - \omega_{BC} \quad (5.52)$$

Derivatele în raport cu  $x_A$  și  $x_C$  ale energiei libere de exces,  $G_{ex}$  (relația 5.43) au expresiile:

$$\frac{\partial G_{ex}}{\partial x_B} = \omega_{AB} - 2x_B\omega_{AB} - x_C\omega_{AB} - x_C\omega_{AC} + x_C\omega_{BC} \quad (5.53)$$

$$\frac{\partial G_{ex}}{\partial x_C} = -x_B\omega_{AB} + \omega_{AC} - x_B\omega_{AC} - 2x_C\omega_{AC} + x_B\omega_{BC} \quad (5.54)$$

Energiile libere de exces parțial molare ale componentelor A,B,C, se exprimă cu relațiile [2] :

$$\begin{aligned} \bar{G}_{A,ex} &= RT \ln \gamma_A = G_{ex} - x_B \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_C} = \\ &= (x_B^2 + x_B x_C) \omega_{AB} + (x_C^2 + x_B x_C) \omega_{AC} - x_B x_C \omega_{BC} = \\ &= x_B^2 \omega_{AB} + x_C^2 \omega_{AC} + x_B x_C \Delta\omega \end{aligned} \quad (5.55)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_{B,ex} &= RT \ln \gamma_B = G_{ex} + (1-x_B) \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_B} - x_C \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_C} = \\ &= \bar{G}_{A,ex} + \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_B} = (1-2x_B + x_B^2 + x_C + x_B x_C) \omega_{AB} + \\ &+ (x_C^2 + x_B x_C - x_C) \omega_{AC} + (x_C - x_B x_C) \omega_{BC} = \\ &= (1-x_B)^2 \omega_{AB} + x_C^2 \omega_{AC} - x_C (1-x_B) \Delta\omega \end{aligned} \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_{C,ex} &= RT \ln \gamma_C = G_{ex} - x_B \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_B} + (1-x_C) \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_C} = \\ &= \bar{G}_{A,ex} + \frac{\partial G_{ex}}{\partial x_C} = (x_B^2 + x_B x_C - x_B) \omega_{AB} + \\ &+ (x_C^2 + x_B x_C + 1 - x_B - 2x_C) \omega_{AC} + (x_B - x_B x_C) \omega_{BC} = \\ &= x_B^2 \omega_{AB} + (1-x_C)^2 \omega_{AC} - x_B (1-x_C) \Delta\omega \end{aligned} \quad (5.57)$$

în care : -  $\gamma_A, \gamma_B, \gamma_C$ , reprezintă coeficienții de activitate ai componentelor A, B, C în amestecul ternar A-B-C.

Din relațiile de mai sus rezultă:

$$\frac{\partial G_{ex}}{\partial x_B} = \bar{G}_{B,ex} - \bar{G}_{A,ex} \quad (5.58)$$

$$\frac{\partial G_{ex}}{\partial x_C} = \bar{G}_{C,ex} - \bar{G}_{A,ex} \quad (5.59)$$



Se observă că ecuațiile (5.31) și (5.32) obținute pentru soluțiile ternare ideale sunt analoage cu (5.58) și (5.59) obținute la soluțiile regulate, prin urmare energia liberă Gibbs integrală dată de ecuația (5.21) pentru cazul soluției ideale, va deveni pentru soluțiile regulate:

$$G_{ex} = x_A \bar{G}_{A,ex} + x_B \bar{G}_{B,ex} + x_C \bar{G}_{C,ex} \quad (5.60)$$

### **5.5. Energia liberă Gibbs de exces în sistemul ternar Al-Cu-Si**

Entalpia liberă de amestecare  $G_{am}$  (energia liberă Gibbs de amestecare) a unei soluții ternare este [1], [2], [24], [26], [34]:

$$G_{am} = R \cdot T \cdot \sum x_i \cdot \ln a_i = R \cdot T \cdot \sum x_i \cdot \ln x_i + R \cdot T \cdot \sum x_i \cdot \ln \gamma_i = G_{am}^{id} + G_{ex} \quad (5.61)$$

în care:  $a_i$  - reprezintă activitatea componentului  $i$ ;

$G_{am}^{id}$  - energia liberă Gibbs de amestecare pentru soluția ideală;

$G_{ex}$  este energia liberă Gibbs de exces a soluției reale .

În general o funcție termodinamică de exces este definită prin diferența dintre funcția termodinamică de amestecare pentru soluția reală și funcția termodinamică de amestecare pentru soluția ideală [1]:

$$G_{ex} = G_{am} - G_{am}^{id} \quad (5.62)$$

sau exprimată prin relația (5.60)

Pentru a construi diagrama de variație a energiei libere Gibbs de exces în funcție de concentrație, în sistemul ternar Al-Cu-Si se calculează variația energiilor de exces în cele trei sisteme binare (Al-Si), (Si-Cu), (Cu-Al).

#### **5.5.1. Variația energiei libere Gibbs de exces în sistemele binare, regulate**

Energia liberă Gibbs de exces se calculează conform ecuației de forma generală pentru componentul  $i$  ( $i=Al, Si$ ;  $Si, Cu$ ;  $Cu, Al$ ) [1], [65]:

$$G_{ex} = x_i (1 - x_i) \cdot \omega \quad (5.63)$$

După modelul soluției regulate, în sistemele binare există un singur *parametru de interacțiune*  $\omega$ , care nu depinde de concentrație și de temperatură [1], [65], [68], [69].

Calculul parametrului de interacțiune  $\omega$  în soluția lichidă binară A-B s-a efectuat cu formula (3.31), [4]:

$$\omega = -23060 \cdot \frac{NC^L}{2} \cdot (X_A - X_B)^2 + 0.3 \cdot (V_A + V_B) \cdot \left[ \left( \frac{-H_A}{V_A} \right)^{1/2} - \left( \frac{-H_B}{V_B} \right)^{1/2} \right]^2, [\text{cal/mol}]$$

unde:

23060 – factor de transformare a unităților de măsură ( $1\text{eV}=1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 23060\text{cal/atom gram}$ );

$NC^L$  – numărul de coordinație în soluția lichidă A-B;

$X_A, X_B$  – electronegativitățile componentelor;

$V_A, V_B$  [ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ] – volumele atomice ale componentelor;

$H_A, H_B$  [ $\text{cal/mol}$ ] – entalpiile de vaporizare ale componentelor.

Datele fizice și termodinamice ale substanțelor pure Al, Cu, Si [33], [47], [73], [101] necesare calculării parametrului de interacțiune  $\omega$  în sistemele binare (Si-Cu), (Si-Al), (Cu-Al) sunt grupate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1

	Al	Cu	Si
Temperatura de fierbere	2740°K 2467°C	2836° K 2563° C	2628°K 2355°C
Entalpia de vaporizare	293,4 kJ/mol 70,19 kcal/mol	300,3 kJ/mol 71,84 kcal/mol	384,22 kJ/mol 91,9 kcal/mol
Volumul atomic	10,0 $\text{cm}^3/\text{mol}$	7,1 $\text{cm}^3/\text{mol}$	12,1 $\text{cm}^3/\text{mol}$
Electronegativitatea pe scara Pauling	1,61	1,9	1,9
Număr de coordinație, $NC^L$	6	6	6

Aplicând relația (3.31), s-au obținut următoarele valori ale parametrilor de interacțiune pentru soluțiile binare,  $\omega_{\text{Si-Al}}$ ,  $\omega_{\text{Al-Cu}}$ ,  $\omega_{\text{Si-Cu}}$ :

$$\omega_{\text{Si-Al}} = -5,893 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} = -5,893 \text{ kcal/mol} = -24,63 \text{ kJ/mol}$$

$$\omega_{\text{Al-Cu}} = -7,268 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} = -7.268 \text{ kcal/mol} = -30,38 \text{ kJ/mol}$$

$$\omega_{\text{Si-Cu}} = -1,04 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} = -1,04 \text{ kcal/mol} = -4,35 \text{ kJ/mol}$$

Cu acești parametri se determină energia Gibbs de exces din sistemele binare conform relației (5.63), care aplicată sistemului Si-Al devine:

$$G_{ex, Si-Al} = x_{Al} (1 - x_{Al}) \cdot \omega_{Si-Al}$$

Valorile energiei libere Gibbs de exces în funcție de concentrația  $x_{Al}$ ,  $x_{Si}$  pentru sistemul Si-Al sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2

$x_{Si}$ fracție atomică	$x_{Al}$ fracție atomică	$G_{Si-Al, exces}$ kcal/mol	$G_{Si-Al, exces}$ kJ/mol
1	0	0	0
0,9	0,1	-0,53	-2,215
0,8	0,2	-0,943	-3,942
0,7	0,3	-1,238	-5,175
0,6	0,4	-1,414	-5,91
0,5	0,5	-1,473	-6,157
0,4	0,6	-1,414	-5,91
0,3	0,7	-1,238	-5,175
0,2	0,8	-0,943	-3,942
0,1	0,9	-0,53	-2,215
0	1	0	0

Calculul energiei libere de exces (5.63) pentru soluția regulată a sistemului Si-Cu:

$$G_{ex, Si-Cu} = x_{Si} (1 - x_{Si}) \cdot \omega_{Si-Cu}$$

Valorile energiei libere Gibbs de exces în funcție de concentrația  $x_{Si}$ ,  $x_{Cu}$  pentru sistemul Si-Cu sunt prezentate în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3

$x_{Si}$ fracție atomică	$x_{Cu}$ fracție atomică	$G_{Si-Cu, exces}$ kcal/mol	$G_{Si-Cu, exces}$ kJ/mol
1	0	0	0
0,9	0,1	-0,094	-0,39
0,8	0,2	-0,166	-0,69
0,7	0,3	-0,218	-0,911
0,6	0,4	-0,25	-1,045
0,5	0,5	-0,26	-1,087
0,4	0,6	-0,25	-1,045
0,3	0,7	-0,218	-0,911
0,2	0,8	-0,166	-0,69
0,1	0,9	-0,094	-0,39
0	1	0	0

În sistemul binar Cu-Al, energia liberă Gibbs dată de relația 5.63, va fi:

$$G_{ex,Cu-Al} = x_{Cu} (1 - x_{Cu}) \cdot \omega_{Cu-Al}$$

Valorile energiei libere Gibbs de exces în funcție de concentrația  $x_{Al}$ ,  $x_{Cu}$  pentru sistemul Al-Cu sunt prezentate în tabelul 5.4.

Tabelul 5.4

$x_{Al}$ fracție atomică	$x_{Cu}$ fracție atomică	$G_{Al-Cu,exces}$ kcal/mol	$G_{Al-Cu,exces}$ kJ/mol
1	0	0	0
0,9	0,1	-0,654	-2,733
0,8	0,2	-1,163	-4,861
0,7	0,3	-1,526	-6,378
0,6	0,4	-1,744	-7,290
0,5	0,5	-1,817	-7,595
0,4	0,6	-1,744	-7,290
0,3	0,7	-1,526	-6,378
0,2	0,8	-1,163	-4,861
0,1	0,9	-0,654	-2,733
0	1	0	0

S-a trasat diagrama pentru energia liberă de exces Gibbs ca funcție de concentrația componentelor în sistemul ternar Al-Cu-Si, cu ajutorul programului de grafică 3D StudioMax 5.0, utilizând datele din tabelele 5.2-5.4, calculate pentru sistemele binare Al-Si, Si-Cu, Cu-Al. Reprezentarea grafică a suprafeței energiei libere Gibbs este ilustrată în fig. 5.25. În figurile 5.26 și 5.27 se prezintă suprafața  $G_{ex, Al-Cu-Si}$  din sistemul ternar, mărginită de curbele funcțiilor  $G_{ex,Al-Si}$ ,  $G_{ex,Al-Cu}$ ,  $G_{ex,Si-Cu}$  ale sistemelor binare, intersectată de plane paralele imaginare, curbele de intersecție fiind proiectate pe triunghiul Gibbs al concentrațiilor.

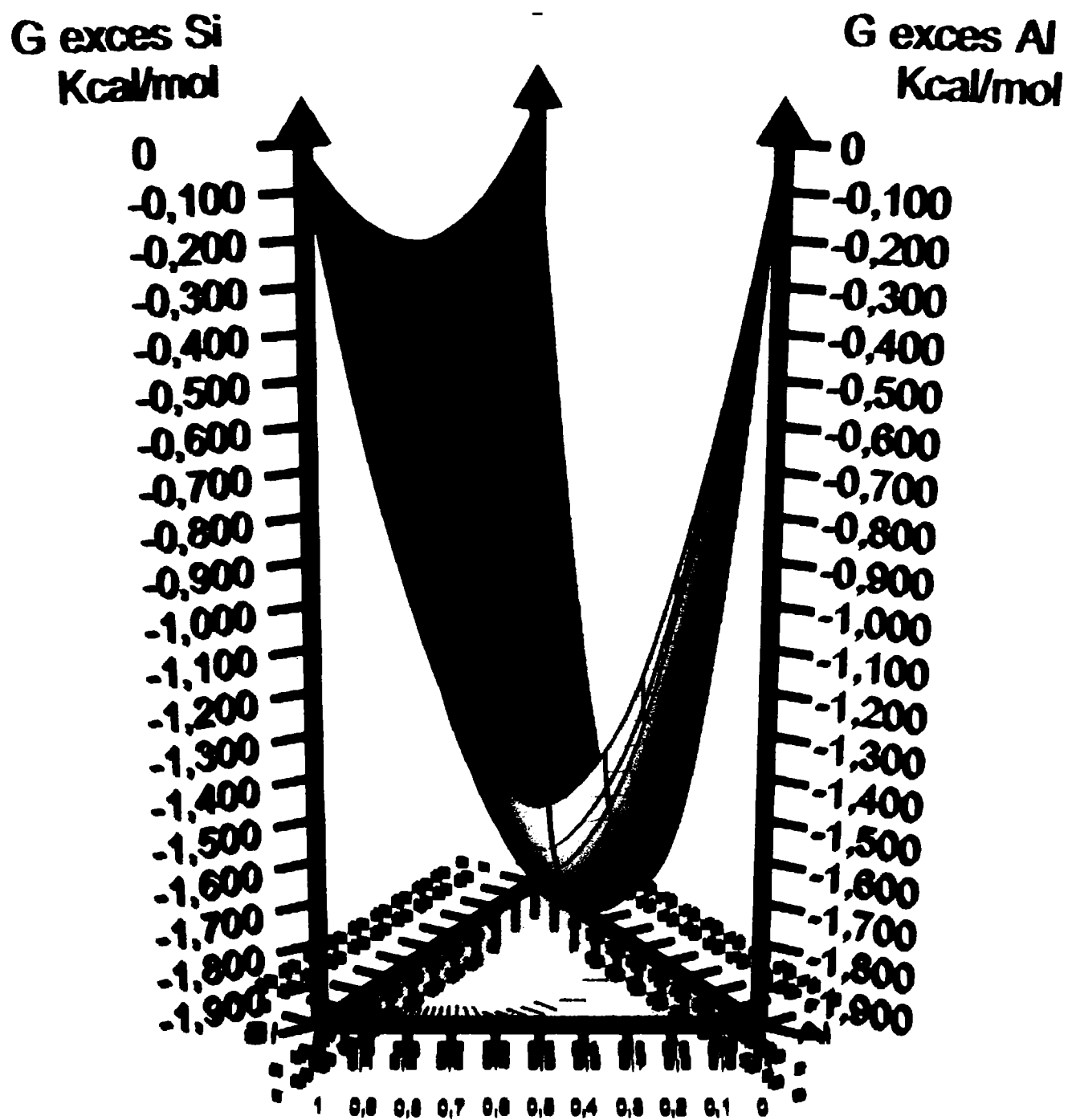


Fig. 5.25 Energia liberă Gibbs de exces ( $G_{ex}$ ) în sistemul ternar Al-Cu-Si.

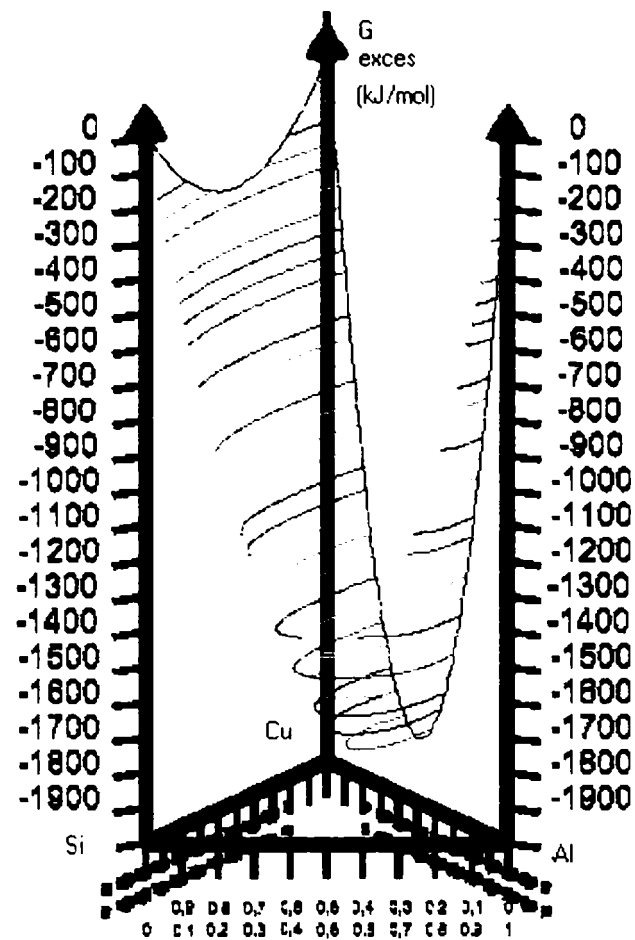


Fig. 5.26 Suprafața  $G_{\text{exces}}$  intersectată de plane orizontale paralele.

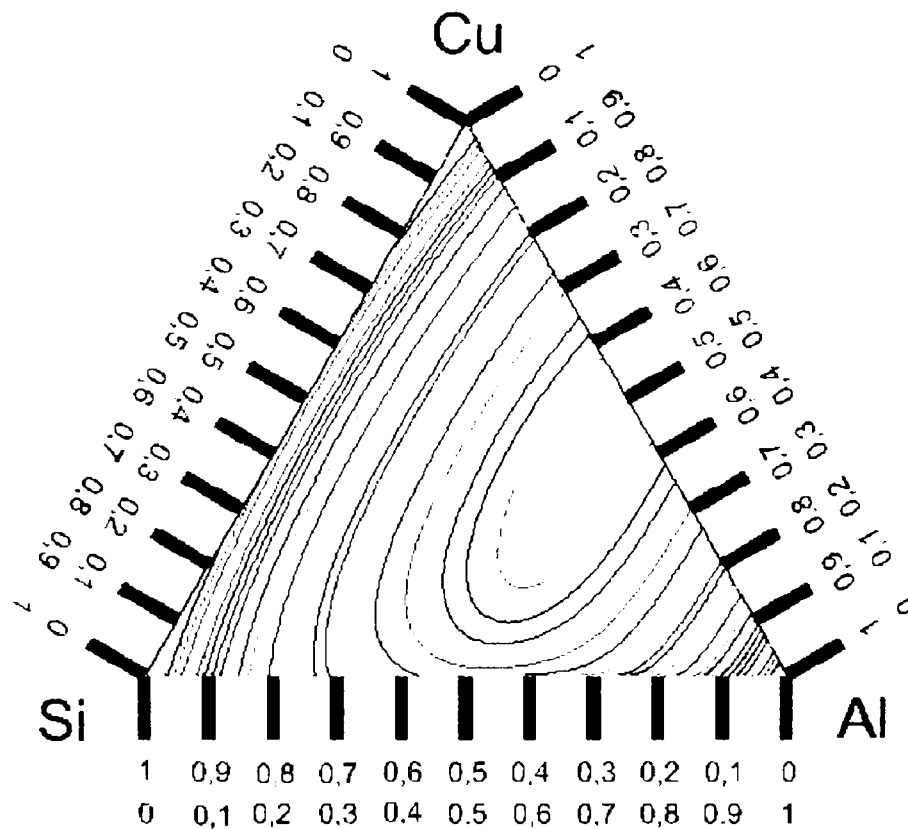


Fig. 5.27 Proiecția pe triunghiul Gibbs a suprafeței energiei libere Gibbs la diferite valori ale energiei libere de exces  $G_{\text{ex}}$ , în sistemul ternar Al-Cu-Si.

### **5.5.2 Calculul energiei libere Gibbs de exces în sistemul ternar Al-Cu-Si**

Energia liberă Gibbs ideală, de amestec pentru sistemul Al-Cu-Si, este dată de relația [37]:

$$G_{am}^{id} = RT(x_{Al} \cdot \ln x_{Al} + x_{Cu} \cdot \ln x_{Cu} + x_{Si} \cdot \ln x_{Si}) \quad (5.64)$$

Utilizând modelul soluției regulate (5.60), s-au determinat parametri de interacțiune  $\omega$ , între elementele din sistemul ternar Al-Cu-Si. Coeficientul de activitate al siliciului în soluția ternară ( $\gamma_{Si}^l$ ) este dat de ecuația, [91]:

$$\gamma_{Si}^l = \exp \left\{ \frac{1}{R \cdot T_e} \left[ \omega_{SiAl}^l (x_{Al}^l)^2 + \omega_{SiCu}^l (x_{Cu}^l)^2 + (\omega_{SiAl}^l + \omega_{SiCu}^l - \omega_{AlCu}^l) x_{Al}^l \cdot x_{Cu}^l \right] \right\} \quad (5.65)$$

unde :  $\omega_{SiAl}^l, \omega_{AlCu}^l, \omega_{SiCu}^l$  - parametri de interacțiune între componenții sistemului în soluția lichidă;

R - constanta generală a gazelor (8,314 J/mol·grad);

$T_e$  - temperatura de echilibru (K) [49];

$x_{Al}^l, x_{Cu}^l, x_{Si}^l$  - concentrațiile componenților, exprimate în fracții atomice.

În mod similar se exprimă și coeficienții de activitate pentru aluminiu ( $\gamma_{Al}^l$ ) și cupru ( $\gamma_{Cu}^l$ ) în sistemul ternar prin permutațiile simetrice ale termenilor  $\omega$  în ecuațiile:

$$\gamma_{Al}^l = \exp \left\{ \frac{1}{R \cdot T_e} \left[ \omega_{SiAl}^l (x_{Si}^l)^2 + \omega_{AlCu}^l (x_{Cu}^l)^2 + (\omega_{SiAl}^l + \omega_{AlCu}^l - \omega_{SiCu}^l) x_{Si}^l \cdot x_{Cu}^l \right] \right\} \quad (5.66)$$

$$\gamma_{Cu}^l = \exp \left\{ \frac{1}{R \cdot T_e} \left[ \omega_{CuSi}^l (x_{Si}^l)^2 + \omega_{AlCu}^l (x_{Al}^l)^2 + (\omega_{SiCu}^l + \omega_{AlCu}^l - \omega_{SiAl}^l) x_{Si}^l \cdot x_{Al}^l \right] \right\} \quad (5.67)$$

Literatura de specialitate [91] indică următoarele relații de calcul ale parametrilor de interacțiune între componenți:

$$\omega_{SiAl} = 2,430RT_e \quad (5.68)$$

$$\omega_{SiCu} = 2,469RT_e \quad (5.69)$$

$$\omega_{AlCu} = -0,103RT_e \quad (5.70)$$

numeric egali pentru temperatura de 1173K (900°C) cu valorile:

$$\omega_{SiAl}=23,698 \text{ J/mol}, \quad \omega_{SiCu}=24,08 \text{ J/mol}, \quad \omega_{AlCu}= -1,004 \text{ J/mol}.$$

iar pentru temperatura de 1480K (1207°C) :

$$\omega_{SiAl}=29,9 \text{ k/mol}, \quad \omega_{SiCu}=30,38 \text{ J/mol}, \quad \omega_{AlCu}= -1,267 \text{ J/mol}.$$

După cum se observă,  $\omega_{SiAl}$  și  $\omega_{SiCu}$  au valori mari și pozitive în comparație cu  $\omega_{SiAl}$ . Aceasta denotă că între Si-Al și Si-Cu interacțiunile sunt de natură repulsivă [121], [122], ceea ce în anumite condiții determină formarea unui domeniu de insolubilitate (denumit și domeniu de nemiscibilitate sau lacună, cupolă de solubilitate) . Valoarea negativă a parametrului de interacțiune dintre Al și Cu implică o interacțiune de atracție, [2], [40], [91]. De altfel Cu în topitură diluează Al și îl reține în lichid [91].

Adoptând aceste soluții, ecuațiile (5.65), (5.66), (5.67) devin:

$$\gamma_{Si}^I = \exp \left[ 2.43 \cdot (x_{Al})^2 + 2.469 \cdot (x_{Cu})^2 + 5.002 \cdot x_{Al} \cdot x_{Cu} \right] \quad (5.71)$$

$$\gamma_{Al}^I = \exp \left[ 2.43 \cdot (x_{Si})^2 - 0.103 \cdot (x_{Cu})^2 - 0.142 \cdot x_{Si} \cdot x_{Cu} \right] \quad (5.72)$$

$$\gamma_{Cu}^I = \exp \left[ 2.469 \cdot (x_{Si})^2 - 0.103 \cdot (x_{Al})^2 - 0.064 \cdot x_{Al} \cdot x_{Si} \right] \quad (5.73)$$

S-a calculat energia liberă Gibbs de exces parțial molară a topiturii celor trei componenți ai sistemului Al, Cu, Si pentru cazul soluției regulate conform ecuațiilor (5.55), (5.56), (5.57):

$$\bar{G}_{Al,ex} = R \cdot T \cdot \ln \gamma_{Al} \quad (5.74)$$

$$\bar{G}_{Cu,ex} = R \cdot T \cdot \ln \gamma_{Cu} \quad (5.75)$$

$$\bar{G}_{Si,ex} = R \cdot T \cdot \ln \gamma_{Si} \quad (5.76)$$

Din ecuația (5.60),

$$G_{ABC,ex} = x_A \bar{G}_{A,ex} + x_B \bar{G}_{B,ex} + x_C \bar{G}_{C,ex}$$

energia liberă Gibbs de exces a sistemului ternar Al-Cu-Si [125], se obține utilizând energiile de exces ale fiecărui component:

$$G_{AlCuSi,ex} = x_{Al} \bar{G}_{Al,ex} + x_{Cu} \bar{G}_{Cu,ex} + x_{Si} \bar{G}_{Si,ex} \quad (5.77)$$



La compoziția aliajului ternar exprimat prin raportul fracțiilor atomice:  $x_{Al}/x_{Cu}/x_{Si}=0,28/0,49/0,23$  [91] s-au obținut următoarele valori (tabelul 5.5) pentru coeficienții de activitate din sistemul ternar Al-Cu-Si (5.71-5.73) și energiile parțial molare de exces (5.74-5.76) ale componentelor sistemului :

Tabelul 5.5

	Temperatura 1173K (900°C)	Temperatura 1480K (1207°C)
$\omega_{SiAl}$	23,698 J/mol	29,9 J/mol
$\omega_{SiCu}$	24,08 J/mol	30,38 J/mol
$\omega_{AlCu}$	-1,004 J/mol.	-1,267 J/mol
$\gamma_{Al}^l$	1	1
$\gamma_{Cu}^l$	1	1
$\gamma_{Si}^l$	1,002	1,002
$\bar{G}_{Al,ex}$	0 J/mol	0 J/mol
$\bar{G}_{Cu,ex}$	0 J/mol	0 J/mol
$\bar{G}_{Si,ex}$	4,482 J/mol	5,655 J/mol
$G_{AlCuSi,ex}$	1,030 J/mol	1,300 J/mol

### 5.6 Concluzii

- S-a realizat computerizat generarea suprafeței liquidus cu programul de grafică 3D StudioMax prin concatenarea funcțiilor ce compun curbele liquidus calculate pentru sistemele binare Si-Al (cap.II), Al-Cu (cap.III), Cu-Si (cap.IV), valide pe subintervalele specificate ale variabilei x (concentrația în % atomice);
- modelul matematic calculat computerizat, prin prelucrarea curbelor liquidus și solidus pe baza datelor experimentale din literatură [1], [58], [61], a rezultat prin utilizarea funcțiilor complexe, curbe B-spline (5.1) și suprafețe spline (5.2), care definesc suprafața de afișat printr-un set de puncte de control specificate de utilizator (fig. 5.2-5.18);
- modelul matematic grafic al suprafeței liquidus calculată pentru concentrația exprimată în % atomice este diferit față de modelul grafic al suprafeței calculat cu concentrația dată în % de masă (fig. 5.6);

- 
- diagrama ternară de echilibru fazic, modelată prin calcul matematic și termodinamic, delimitează domeniile de transformare de fază (domeniul monofazic lichid, bifazic lichid-solid, domeniul fazelor solide), fără a indica numărul de faze din domenii, (fig. 5.21-5.24);
  - proiecțiile izotermelor suprafeței liquidus (fig. 5.15) și solidus (fig. 5.19) dau informații asupra formei și caracteristicilor termice a acestor suprafețe.
  - caracterizarea termodinamică a sistemelor ternare pentru cazul soluției lichide ideale (cap. 5.4.1) și regulate (cap. 5.4.2), determină alegerea *modelului soluției regulate*, pentru sistemul Al-Cu-Si.
  - determinarea funcțiilor de dependență a *energiei libere Gibbs de exces* ( $G_{ex}$ ) de concentrație și parametrul de interacțiune  $\omega$  (5.63) în sistemele binare (Al-Si, Si-Cu, Cu-Al), permite reprezentarea computerizată cu programul 3D StudioMax, a modelului grafic al suprafeței energiei libere Gibbs de exces în sistemul ternar Al-Cu-Si ( $G_{ex, AlCuSi}$ ), (fig. 5.25-5.27).
  - valorile calculate ale parametrilor de interacțiune binari  $\omega_{Si-Al}$ ,  $\omega_{Cu-Al}$ ,  $\omega_{Si-Cu}$ , (5.68-5.70) ai componentilor în sistemul ternar Al-Cu-Si, după modelul soluției regulate, denotă următoarele:
    - $\omega_{Si-Al}$  și  $\omega_{Si-Cu}$  au valori mari și pozitive (5.68, 5.69) ceea ce arată că între Si-Al și Si-Cu interacțiunile sunt de natură repulsivă și în anumite condiții determină formarea unui domeniu de nemiscibilitate.
    - valoarea negativă a parametrului de interacțiune  $\omega_{Cu-Al}$  (5.70), implică o interacțiune de atracție între aceste elemente.
    - energia liberă Gibbs de exces a soluției regulate, în sistemul ternar Al-Cu-Si, scade proporțional cu temperatura (tab. 5.5).
    - parametrii de interacțiune binari  $\omega_{Si-Al}$ ,  $\omega_{Cu-Al}$ ,  $\omega_{Si-Cu}$  permit calculul coeficienților de activitate ai fiecărui component (Al, Cu, Si) în soluția ternară (5.65-5.67) și implicit calculul energiei libere de exces parțial molare a componentilor ( $\bar{G}_{Al,ex}$ ,  $\bar{G}_{Cu,ex}$ ,  $\bar{G}_{Si,ex}$ ) în sistemul ternar (5.74-5.76)

## CAPITOLUL VI

### INTERPRETAREA STATISTICĂ ȘI DATE EXPERIMENTALE

În capitolul VI se prezintă următoarele :

- *utilizarea modelelor și criteriile de performanță sau eroare* (cap. 6.1) ;
- *interpretarea statistică a modelului* (cap. 6.2);
- *organizarea și realizarea experimentului*, verificarea modelului matematic elaborat , prin studierea comportamentului la răcire a trei aliaje din sistemul Al-Cu-Si, cu proporție diferită a componentilor: AlSi6Cu4, AlSi9Cu3, AlSi12Cu (cap. 6.3);
- *testarea modelului, interpretarea și prelucrarea rezultatelor care s-a realizat prin compararea cu modelul real* (cap.6.4);
- *exploatarea modelului matematic prin proiecția suprafețelor liquidus și solidus* (cap. 6.5);
- *concluziile, exprimate în cap. 6.6.*

#### **6.1 Utilizarea modelelor și criteriile de performanță sau eroare**

Când trebuie să comparăm un model teoretic cu unul experimental apare întotdeauna problema concordanței dintre valorile prognozate teoretic și cele determinate experimental. În cazul studiului de față, trebuie menționat de la început că suprafața de referință (modelul teoretic) nu este o suprafață analitică pură în sens clasic (determinată prin calcul matematic obișnuit), ci este o suprafață determinată prin metode foarte sofisticate de aproximare (funcțiile curbilor și suprafețelor spline). Acest lucru pune de la început problema unui anumit prag de aproximare pe care putem să-l considerăm implicit. Întrucât obținerea datelor este afectată de erori, în modelul experimental este introdusă o anumită incertitudine, fapt ce îi conferă un caracter probabilistic [109].

Ceea ce se urmărește este obținerea unui model care să aibă un grad de eroare antestabil și implicit un grad de aplicabilitate practică satisfăcător.

La modul general, în toate metodologiile de aproximare re apare într-o formă sau alta problema că la modelarea unui sistem cu o dinamică interioară

complexă și care nu se desfășoară după legile mecanicii deterministe clasice, un anumit grad de aproximare se consideră a fi subînțeleș.

Dealtfel, problema determinării pragului de aproximare care poate fi atins pe un model oarecare neclasic este o problemă în sine, în jurul căreia discuțiile între teoreticienii și practicienii domeniului sunt abia la început [94]. Deocamdată nu se întrevide o modalitate de calcul generală a gradului de aproximare al unui model. Problema care se pune este cea a obținerii unor modele funcționale, mai ales că, din punct de vedere practic, apare întotdeauna și problema costurilor legate de obținerea unui model (timpul de elaborare al modelului, costurile legate de dezvoltarea modelului software, etc. ) [94].

După calcularea parametrilor modelului, este necesar să se efectueze o comparație între prezicerile modelului și datele furnizate de procesul real. Dacă modelul este adecvat, el poate fi acceptat cu condiția să nu poată fi simplificat, de pildă prin eliminarea unor termeni sau variabile importante (este necesară testarea semnificației coeficienților) [109].

Drept indicatori ai adecvantei modelului se pot folosi [109]:

- **dispersia de adecvanță  $\sigma^2$ :**

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{n - m - 1} \quad (6.1)$$

în care:

n= nr. de seturi de date;

m= nr. variabile independente;

$y_{i,\text{exp}}$  = valoarea experimentală a temperaturii;

$y_{i,\text{calc}}$  = valoarea temperaturii pe baza ecuației de regresie sau a modelului grafic.

- **indicatorul preciziei modelului  $R^2$  ( $\bar{y}$ -valoarea medie):**

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{calc}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - \bar{y})^2} \quad (6.2)$$

- **raportul de corelație R**, în cazul corelației curbilinii:

$$R = \sqrt{1 - \frac{\sum_{i=1}^m (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - \bar{y})^2}} \quad (6.3)$$

### **6.2 Interpretarea statistică a modelului matematic**

Din modelul matematic al suprafeței liquidus prezentat în cap 5.1, a cărei prelucrare grafică (fig. 5.2-5.5) s-a realizat cu softul 3D StudioMax, s-au selectat (computerizat) 15467 puncte de pe suprafață (Anexa : Tabele XLS, Poze), având coordonatele : *concentrațiile*  $x_{Al}$ ,  $x_{Si}$ ,  $x_{Cu}$ , (% atomice) și *temperatura* (K). Cu aceste date, cu ajutorul programului STATISTICA 5, s-a determinat ecuația de aproximare a suprafeței liquidus (relația 6.4) prin regresie multiplă neliniară, selectând modelul de aproximare ful-cubic ( soft Statistica), coeficientul de încredere setat la introducerea variabilelor fiind de 95%.

$$V = 918959 \cdot x + 1491086 \cdot y + 1355557 \cdot z + 409962 \cdot x \cdot y - 249939 \cdot x \cdot z - 811233 \cdot y \cdot z - 1354968 \cdot x \cdot y(x - y) - 1396364 \cdot x \cdot z(x - z) + 2416135 \cdot y \cdot z(y - z) + 2564369 \cdot x \cdot y \cdot z \quad (6.4)$$

în care :

$V$ - temperatura (K)

$x$ - % atomice Al

$y$ - % atomice Si

$z$ - % atomice Cu

Reprezentarea grafică 3D a suprafeței descrisă de ecuația (6.4), este ilustrată în figurile 6.1-6.3.

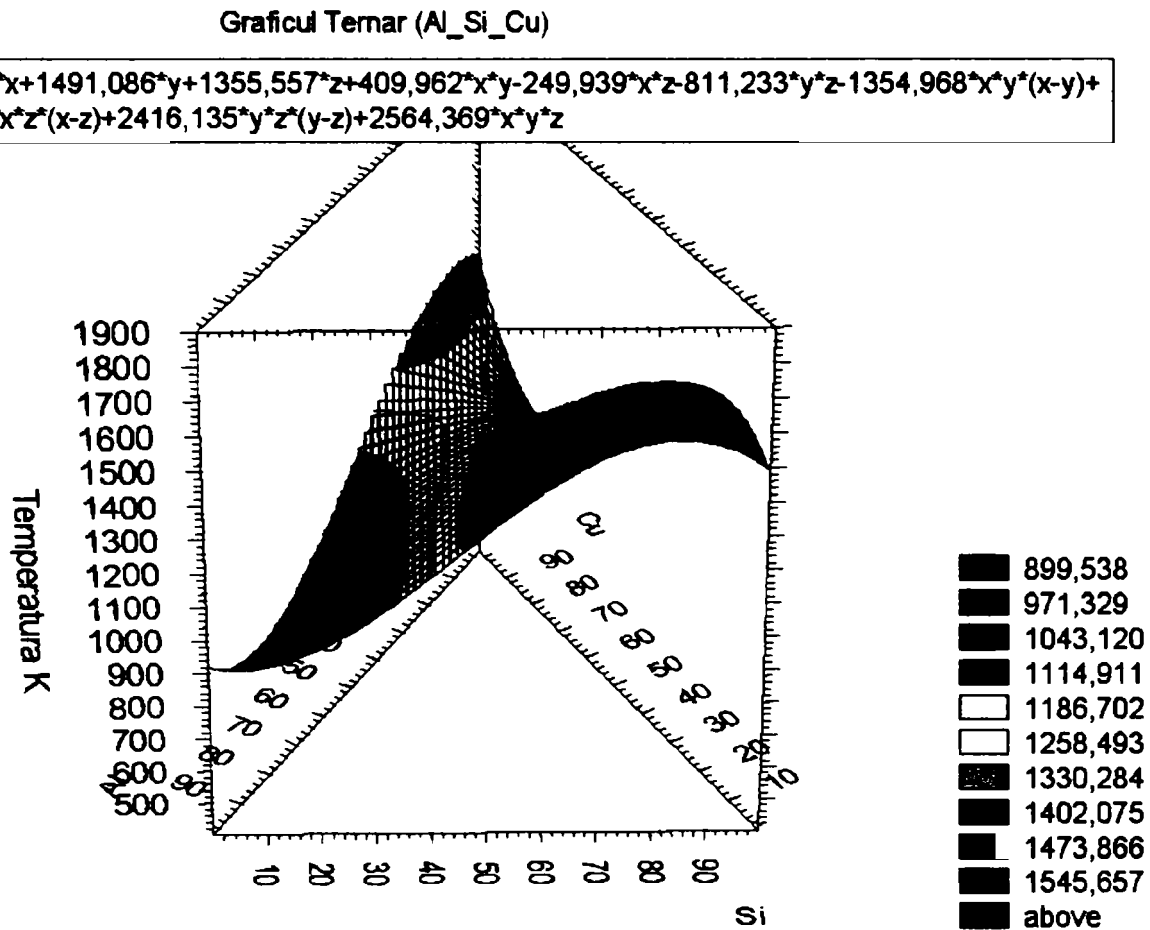


Fig. 6.1 Suprafața descrisă de ecuația (6.4), vedere spațială.

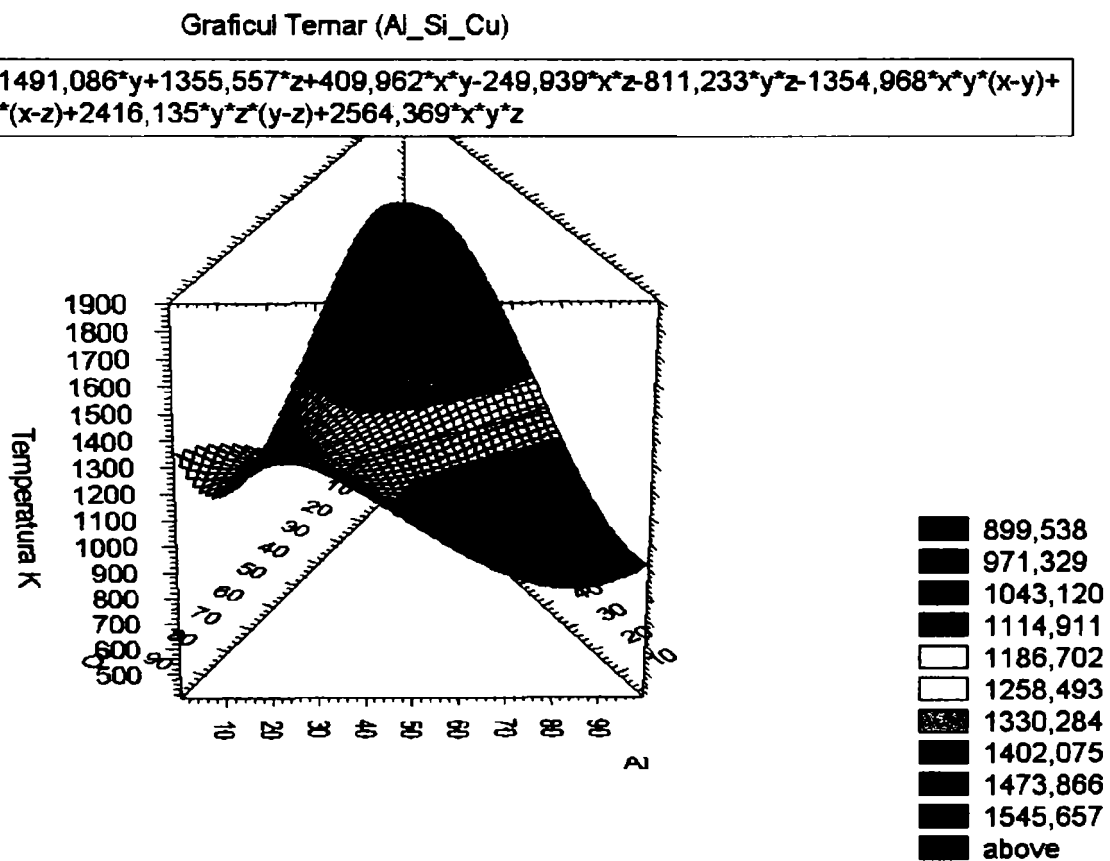


Fig. 6.2 Reprezentarea 3D a suprafeței de ecuație (6.4).

Graficul Temar (Al\_Si\_Cu)

$$v = 918,959 \cdot x + 1491,086 \cdot y + 1355,557 \cdot z + 409,962 \cdot x \cdot y - 249,939 \cdot x \cdot z - 811,233 \cdot y \cdot z - 1354,968 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 1396,364 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) + 2416,135 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) + 2564,369 \cdot x \cdot y \cdot z$$

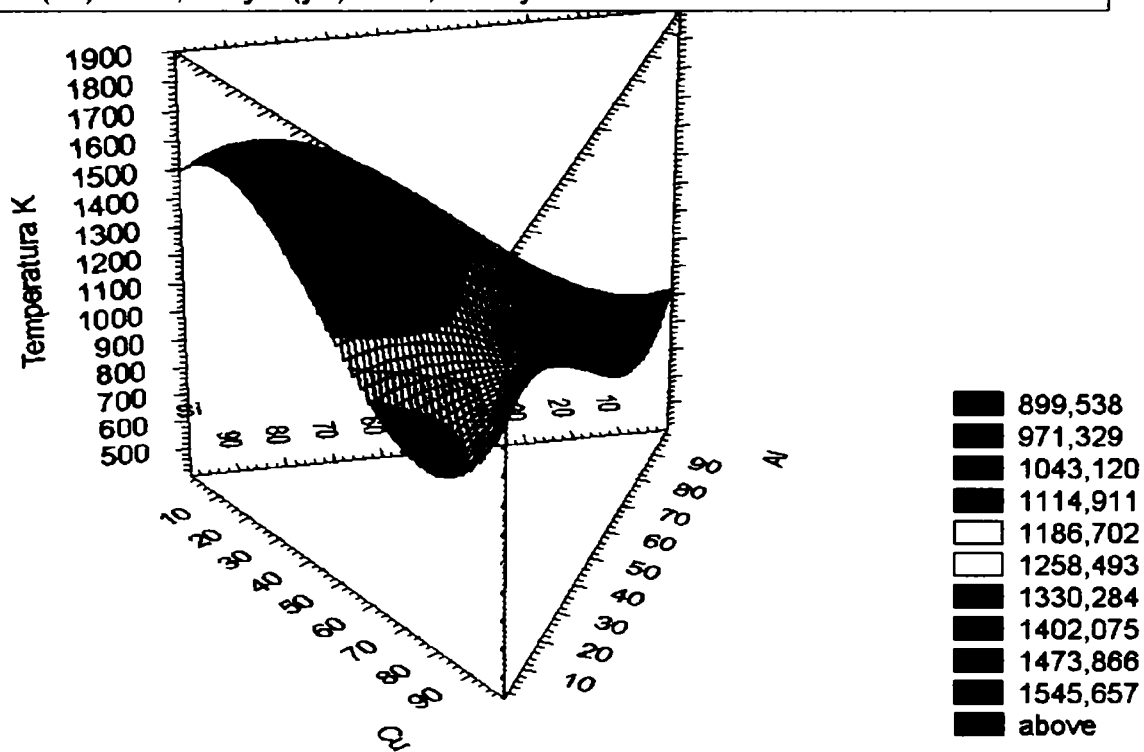


Fig. 6.3 Suprafața de ecuație (6.4) obținută cu softul Statistica 5.

Figura 6.4 reprezintă proiecția suprafeței de ecuație (6.1) pe planul triunghiului de bază, gradat în % atomice.

$$v = 918,959 \cdot x + 1491,086 \cdot y + 1355,557 \cdot z + 409,962 \cdot x \cdot y - 249,939 \cdot x \cdot z - 811,233 \cdot y \cdot z - 1354,968 \cdot x \cdot y \cdot (x-y) - 1396,364 \cdot x \cdot z \cdot (x-z) + 2416,135 \cdot y \cdot z \cdot (y-z) + 2564,369 \cdot x \cdot y \cdot z$$

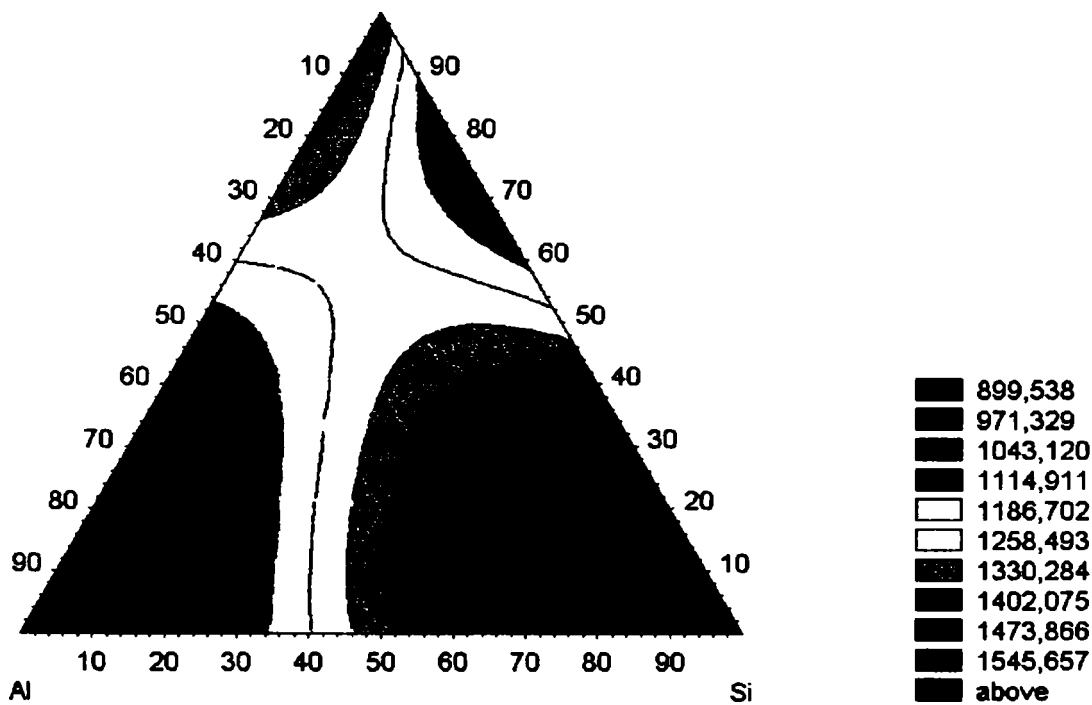


Fig. 6.4 Proiecția suprafeței modelului statistic (6.4) din fig. 6.1-6.3

Legenda de culori a reprezentării grafice indică domeniul de temperatură în care, din calcule statistice, se află punctul de topire al aliajului de tip Al-Cu-Si de concentrație citită pe triunghiul Gibbs.

Figura 6.5 indică proiecția punctelor (în număr de 15467) de coordonate : temperatură (K) - % atomice (Al, Cu, Si) introduse în programul Statistica 5, pentru aproximarea suprafeței și determinarea ecuației de suprafață (relația 6.4).

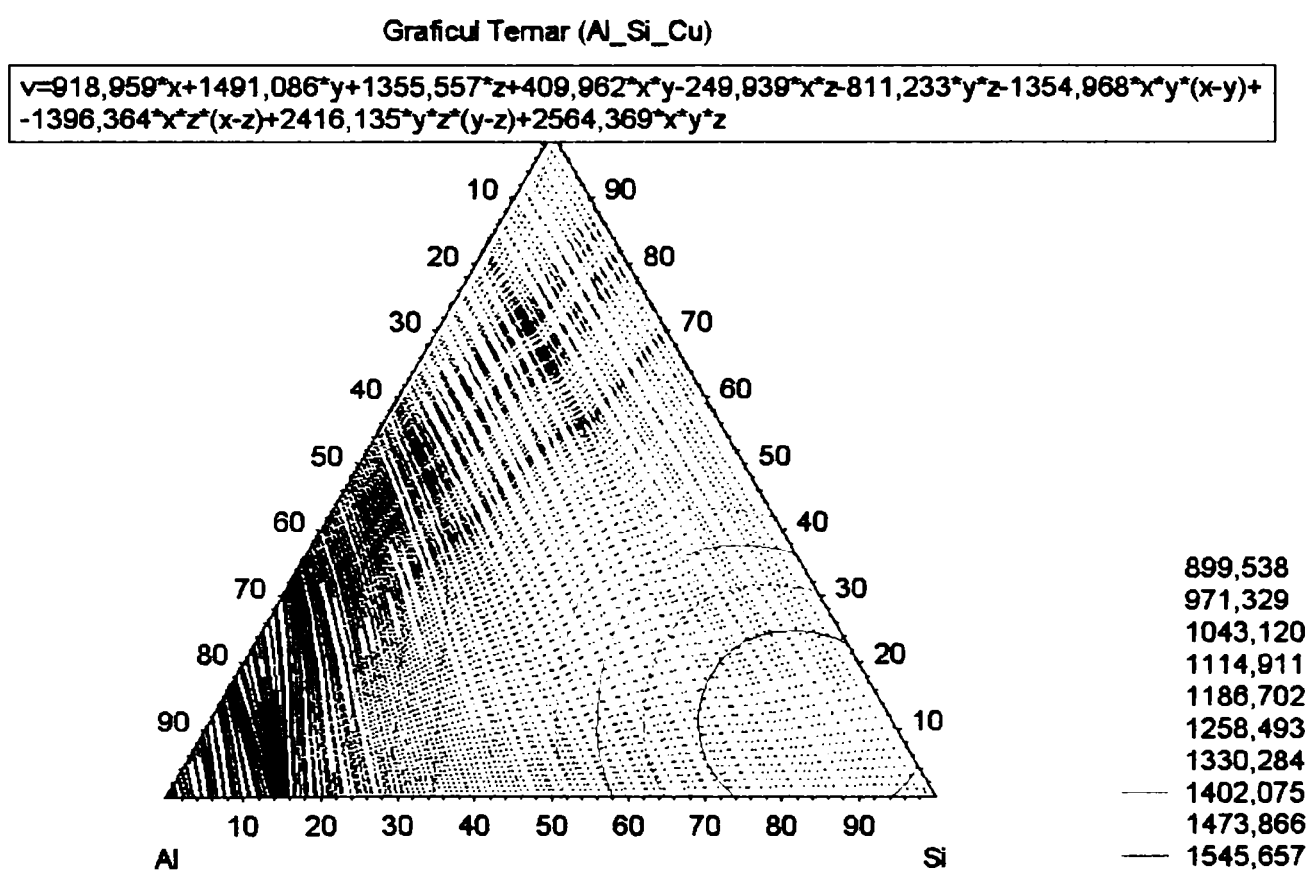


Fig. 6.5 Proiecția punctelor care au generat suprafața de ecuație (6.4), pe suprafața triunghiului de bază

Reprezentările grafice din figurile 6.6- 6.8, determinate din datele statistice, indică variația temperaturii de topire a aliajelor din sistemul Al-Cu-Si în funcție de variația concentrației a două dintre cele trei componente, (Al-Si, fig.6.6 ; Cu-Al, fig. 6.7 ; Cu-Si, fig. 6.8). Imaginile sunt inserate din programul de calcul statistic.



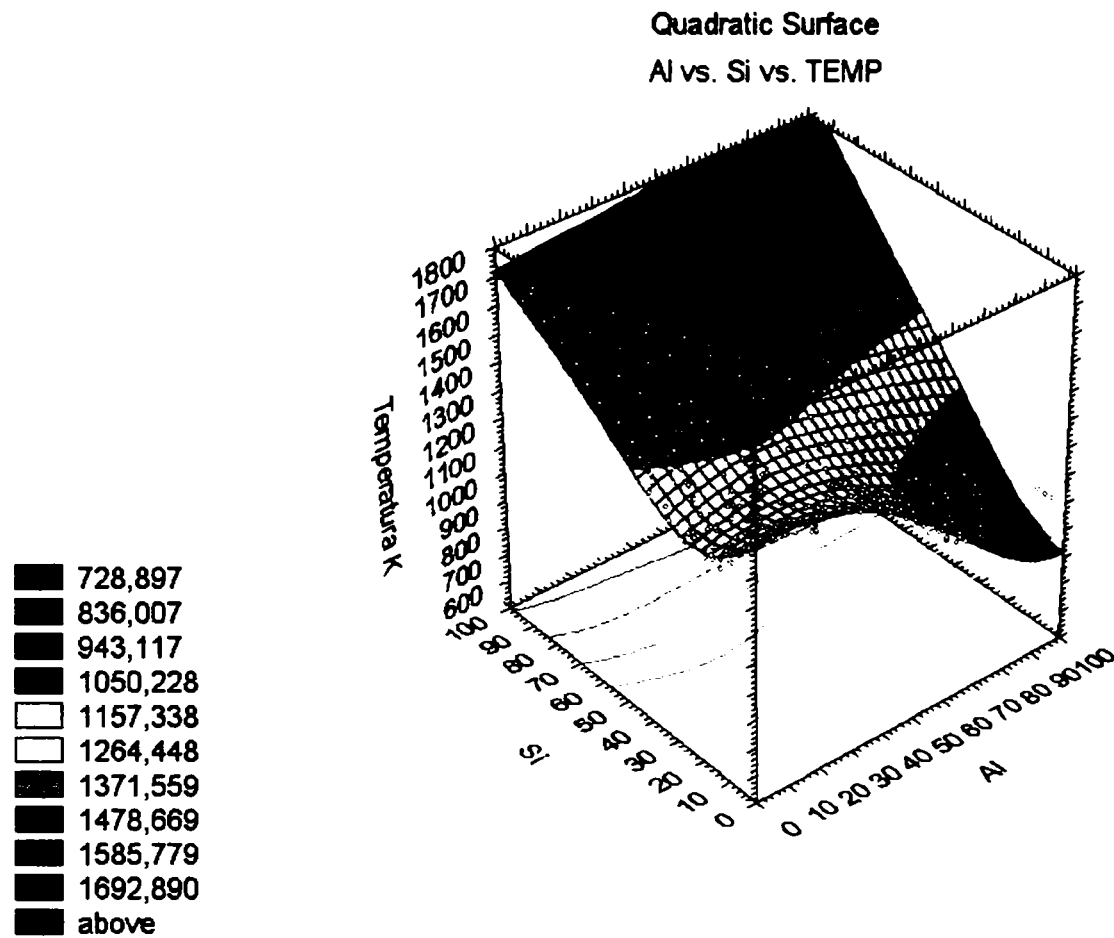


Fig. 6.6 Suprafața de variație a temperaturii în funcție de concentrațiile de Al și Si în aliaj.

În figura 6.9 este reprezentată în format 2D (proiecția suprafețelor 3D din fig. 6.10), variația temperaturii într-un spațiu cartezian, în funcție de variația concentrației exprimată în % atomice a Cu (pe ordonată) și a Si (pe abscisă) în diverse domenii de concentrații ale Al.

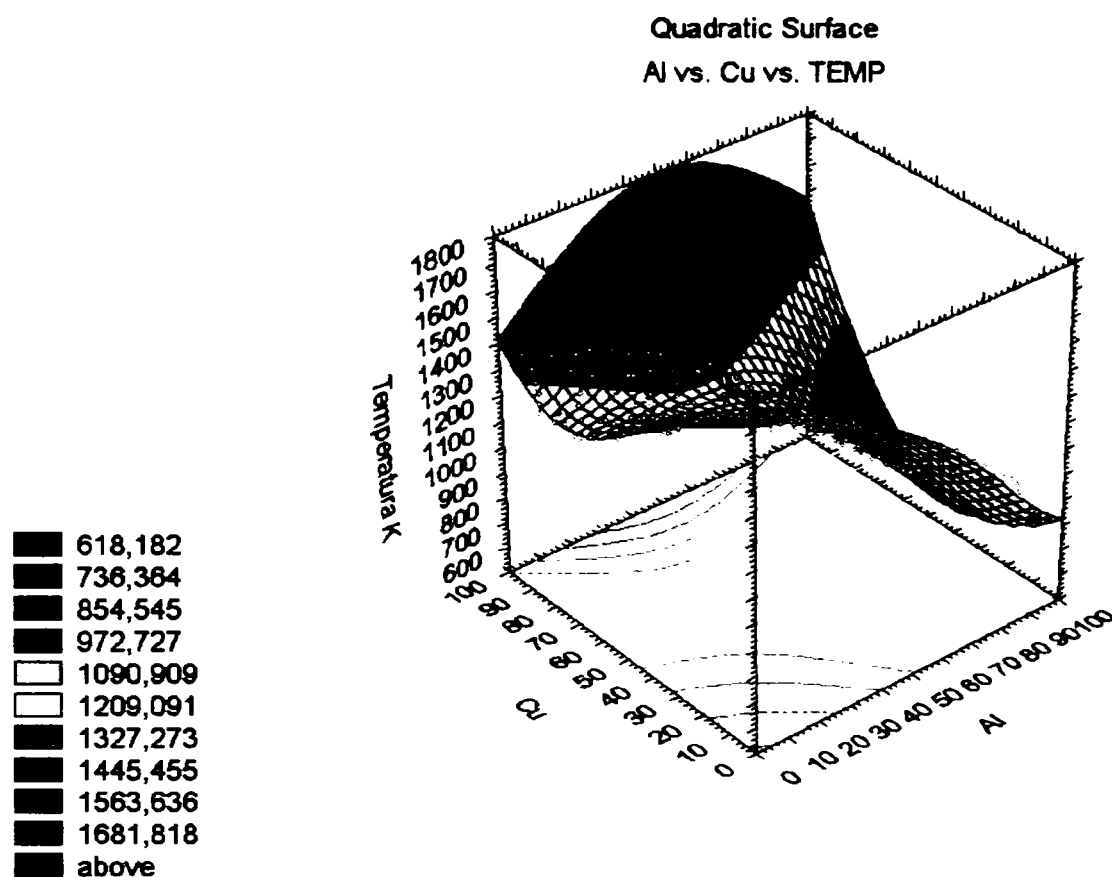


Fig. 6.7 Suprafața de variație a temperaturii în funcție de concentrațiile de Cu și Al în aliaj.

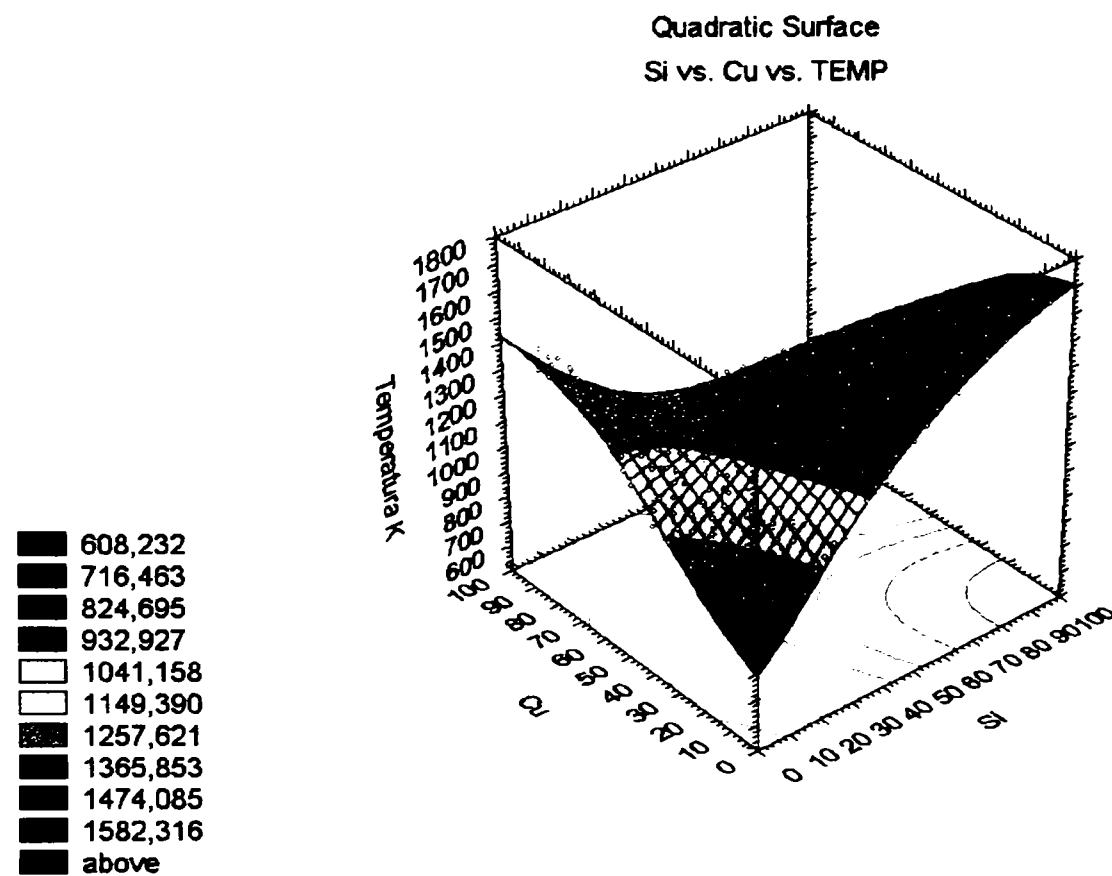
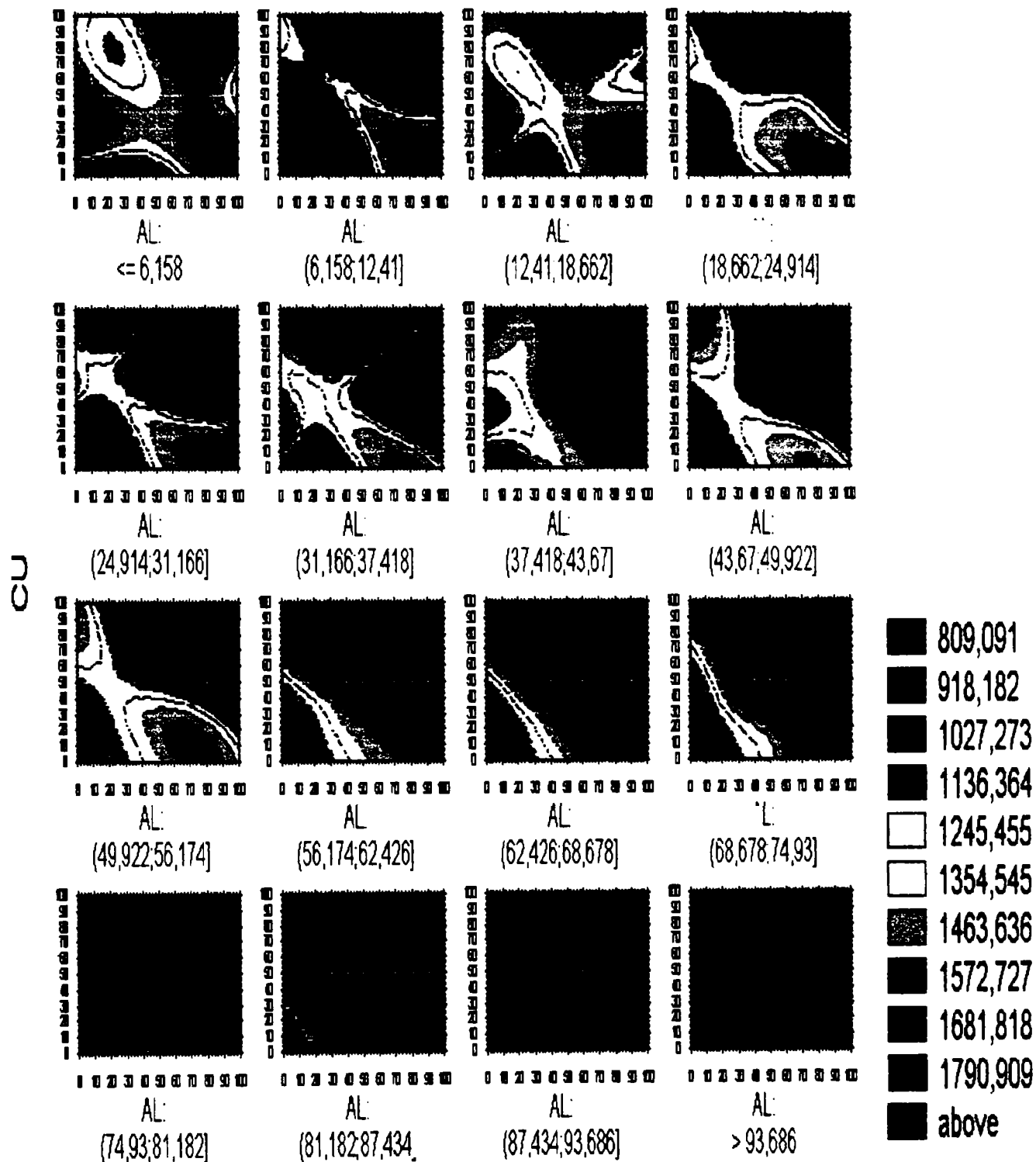


Fig. 6.8 Suprafața de variație a temperaturii în funcție de concentrațiile de Cu și Si în aliaj.

3D Categorized Graph (ALSICU.STA 4v\*15466c)



SI Distance Weighted Least Squares

Fig. 6.9 Variația temperaturii de topire a aliajelor din sistemul Al-Cu-Si în funcție de variația concentrației de Cu și Si în aliaj, la diverse proporții la Al.

## 3D Categorized Graph (ALSICU.STA 4v\*15466c)

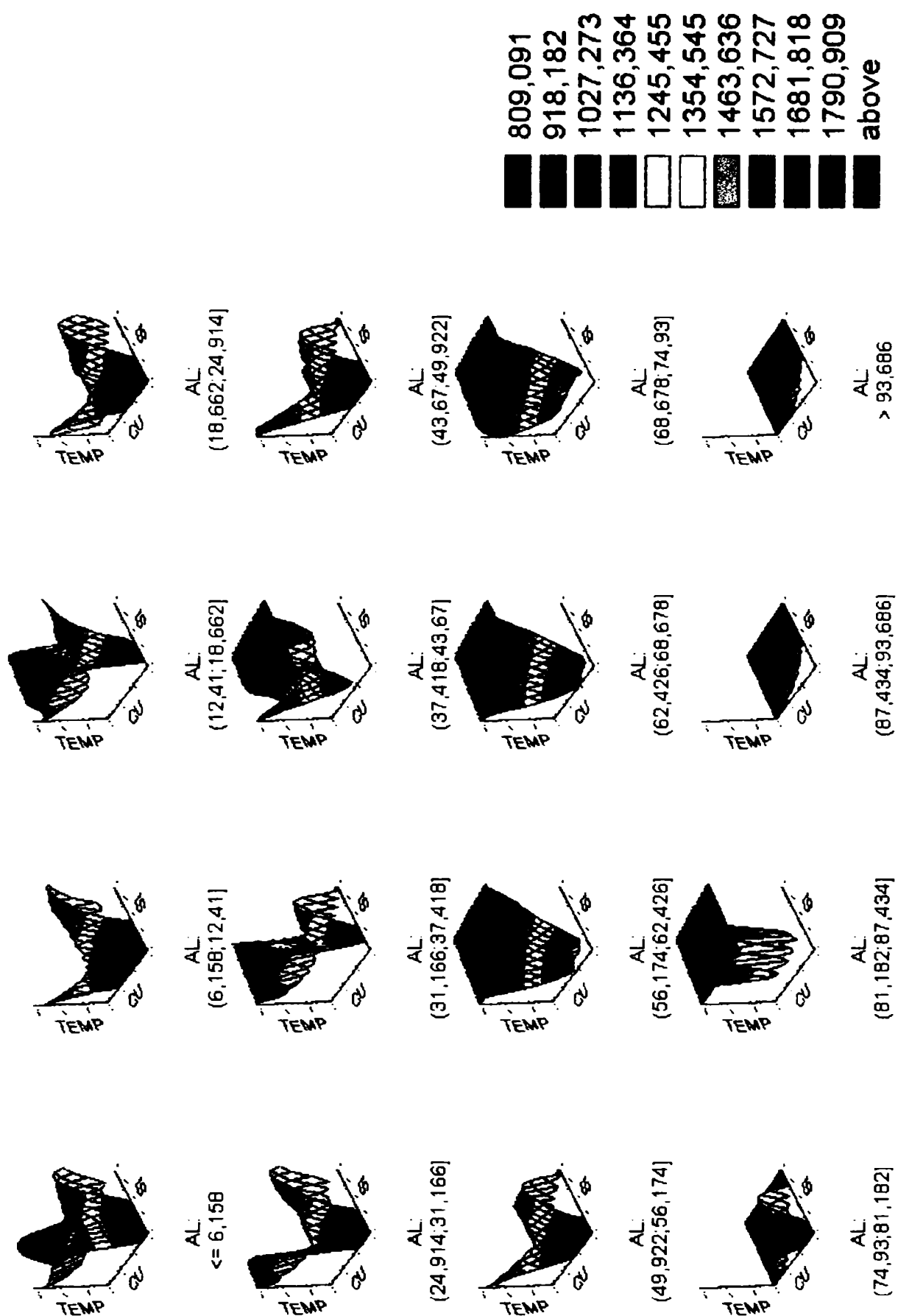


Fig. 6.10 Vedere izometrică a suprafețelor de variație a temperaturii de topire în funcție de modificarea concentrației de Cu și Si, în diferite domenii de concentrație a Al (proiecția 2D este prezentată în fig. 6.9.)

Variația proporției componentelor sistemului metalic Al-Cu-Si influențează temperatura de topire a aliajelor. Aceasta influență este reprezentată statistic prin ecuația de regresie liniară a variației temperaturii în funcție de concentrația în % atomice a fiecărui component Al, Si, Cu, coeficientul de încredere fiind de 95%, (fig. 6.12, 6.14, 6.16). Dreapta de regresie liniară a frecvenței valorilor (temperatura-concentrație), introduse în programul Statistica, cu reprezentarea elipsei de împrăștiere a rezultatelor (dispersia), la același coeficient de încredere de 95%, este ilustrată în fig. 6.11, 6.13, 6.15. Elipsa reprezintă deci zona de valori luate în calcul pentru determinarea ecuației dreptei de regresie liniară.

- Prin urmare, pentru elementul Al, zona de împrăștiere este indicată în fig. 6.11, iar dreapta de regresie cu ecuația (6.5), în fig. 6.12.

$$T = 1093,3 - 6,644 \cdot x_{Al} \quad (6.5)$$

unde, T- temperatura (K),  
 $x_{Al}$ - concentrația, % atomice.

- Pentru elementul Si, zona de împrăștiere este indicată în fig. 6.13, iar dreapta de regresie cu ecuația (6.6), în fig. 6.14.

$$T = 649,99 + 8,6369 \cdot x_{Si} \quad (6.6)$$

unde, T- temperatura (K),  
 $x_{Si}$ - concentrația, % atomice.

- Pentru elementul Cu, zona de împrăștiere este indicată în fig. 6.15, iar dreapta de regresie cu ecuația (6.7), în fig. 6.16.

$$T = 938,57 - 1.196 \cdot x_{Cu} \quad (6.7)$$

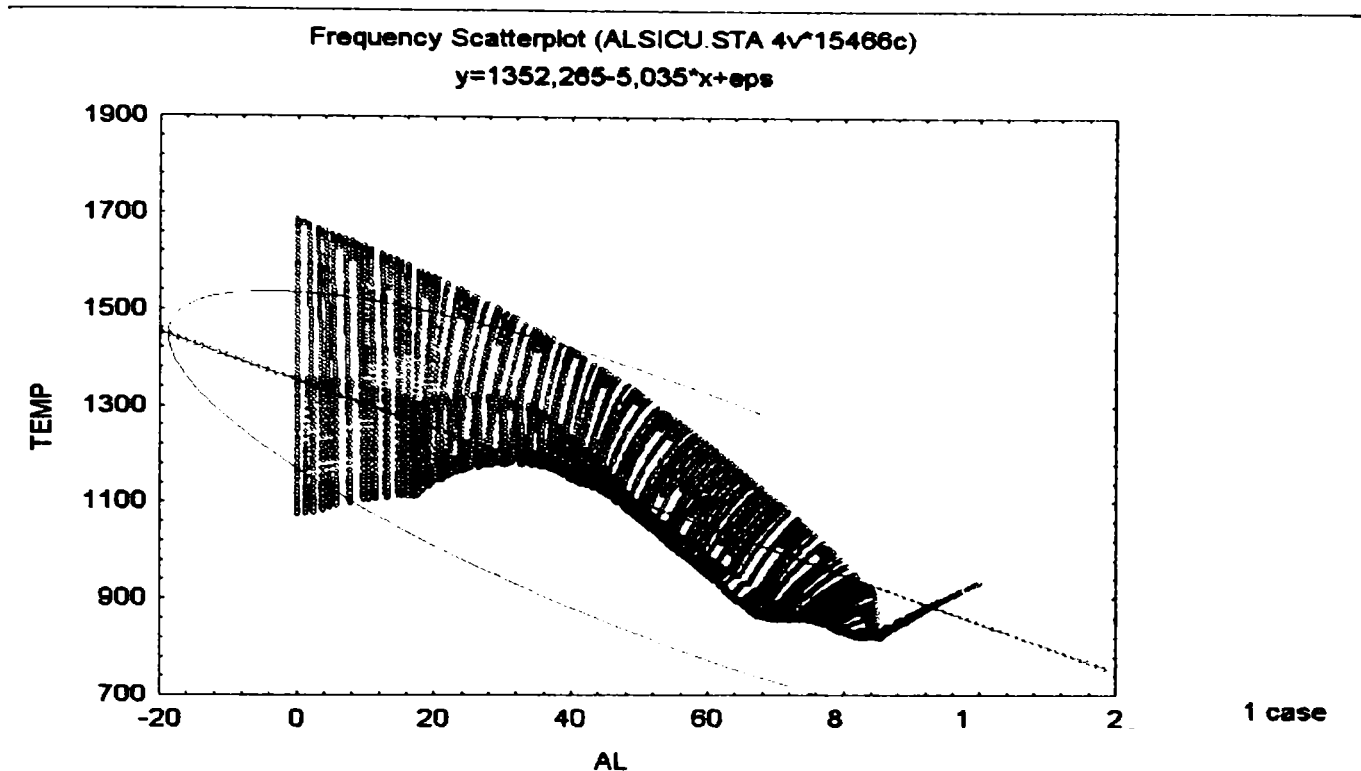


Fig. 6.11 Elipsa de împrăștiere a rezultatelor în reprezentarea temperatură- $x_{Al}$  (%atomice)

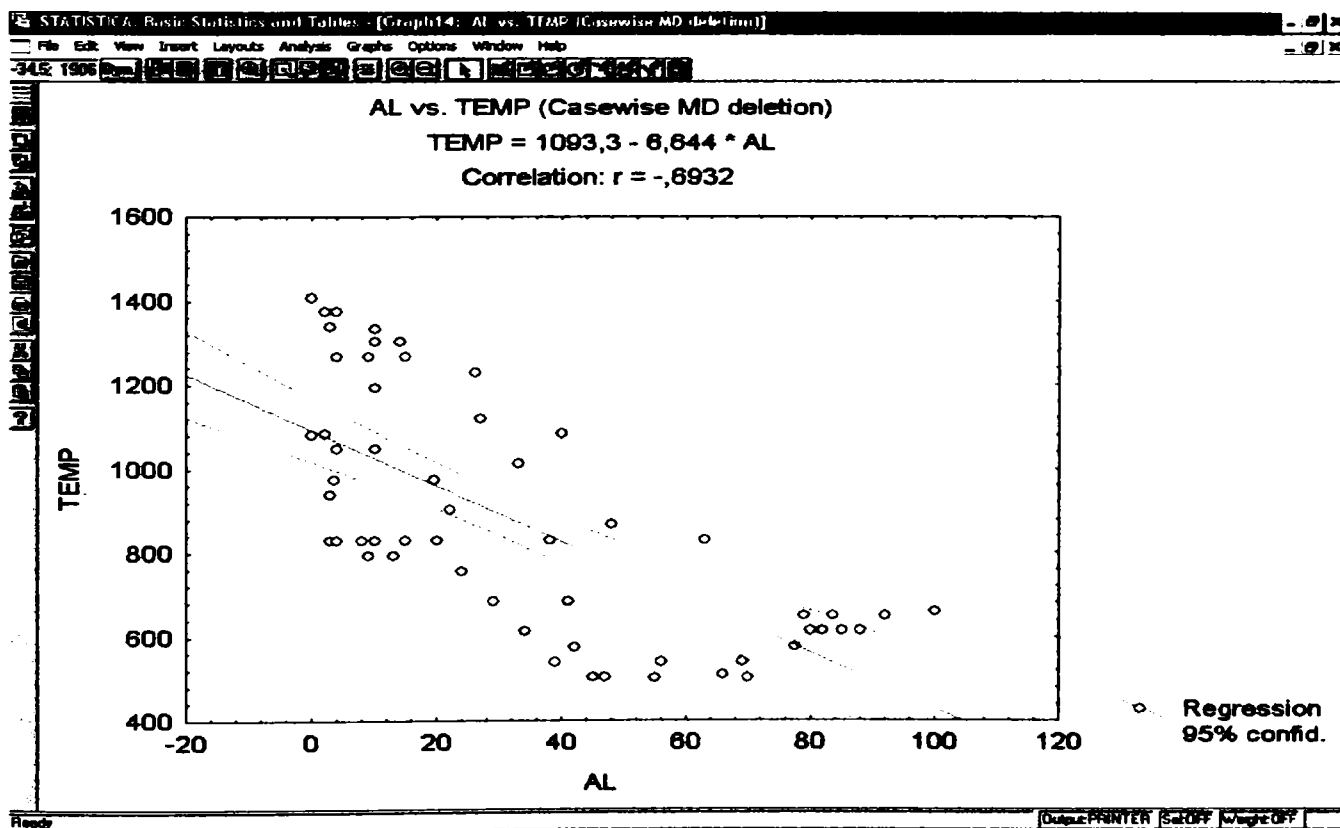


Fig. 6.12 Dreapta de regresie în reprezentarea statistică, temperatură-  $x_{Al}$  (%atomice)

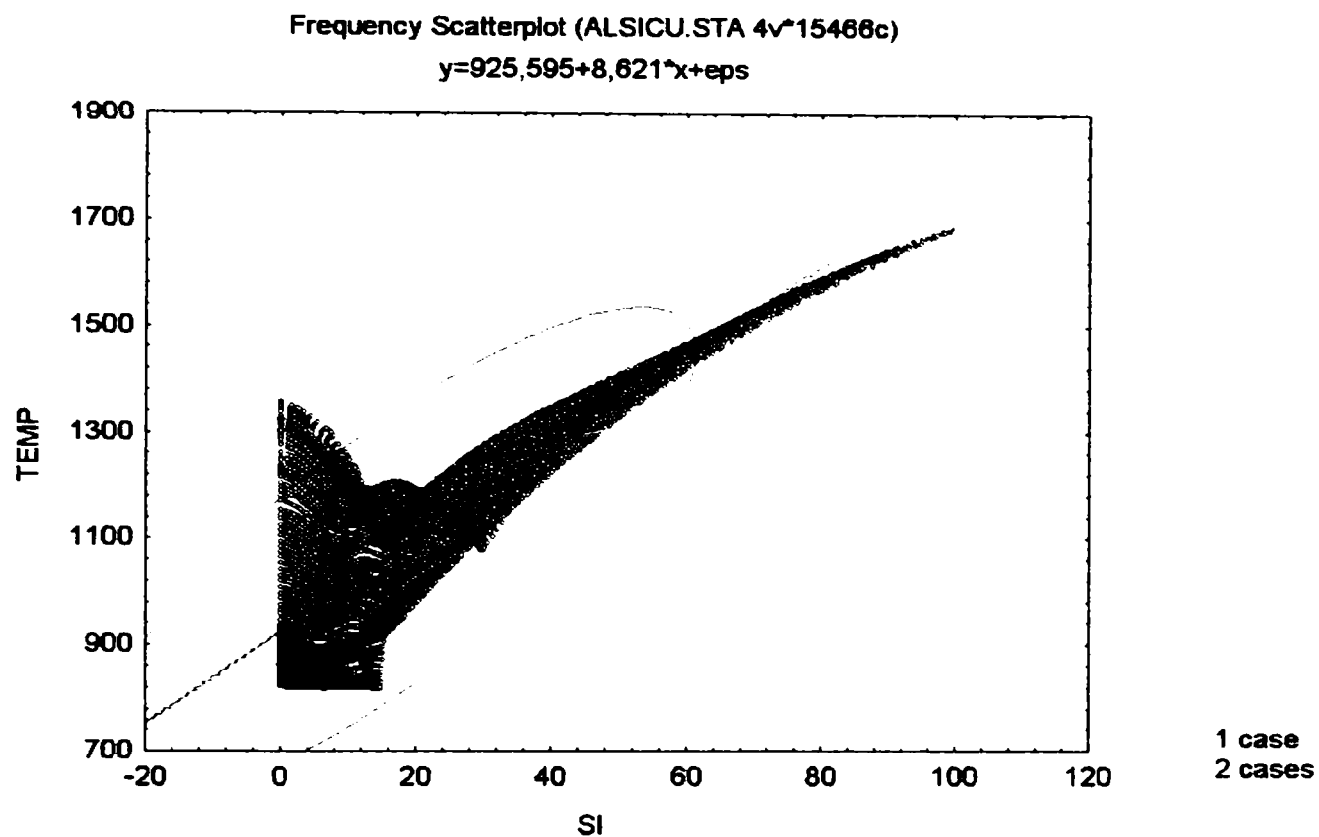


Fig. 6.13 Elipsa de împrăștiere a rezultatelor în reprezentarea temperatură- $x_{Si}$  (%atomice)

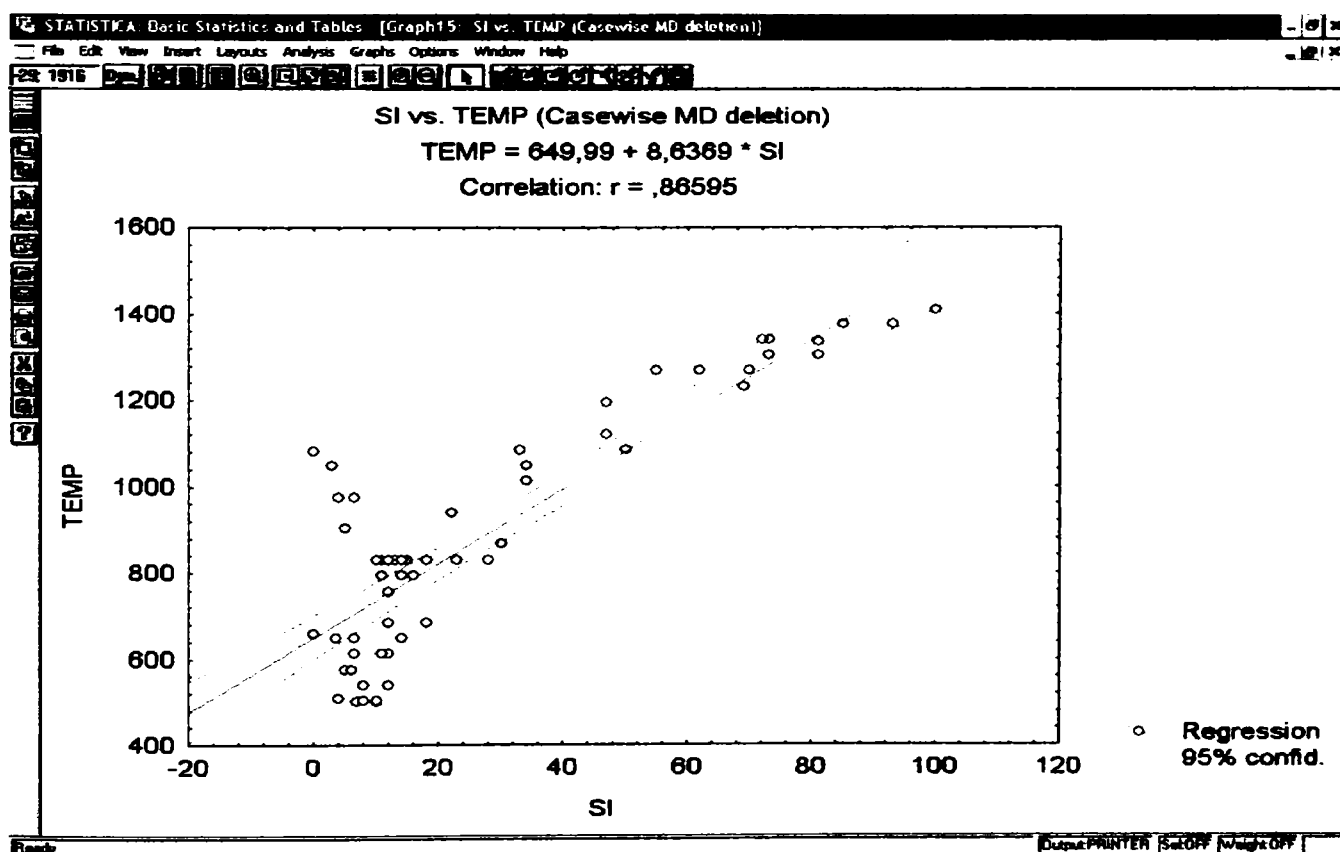


Fig. 6.14 Dreapta de regresie în reprezentarea statistică, temperatură-  $x_{Si}$  (%atomice)

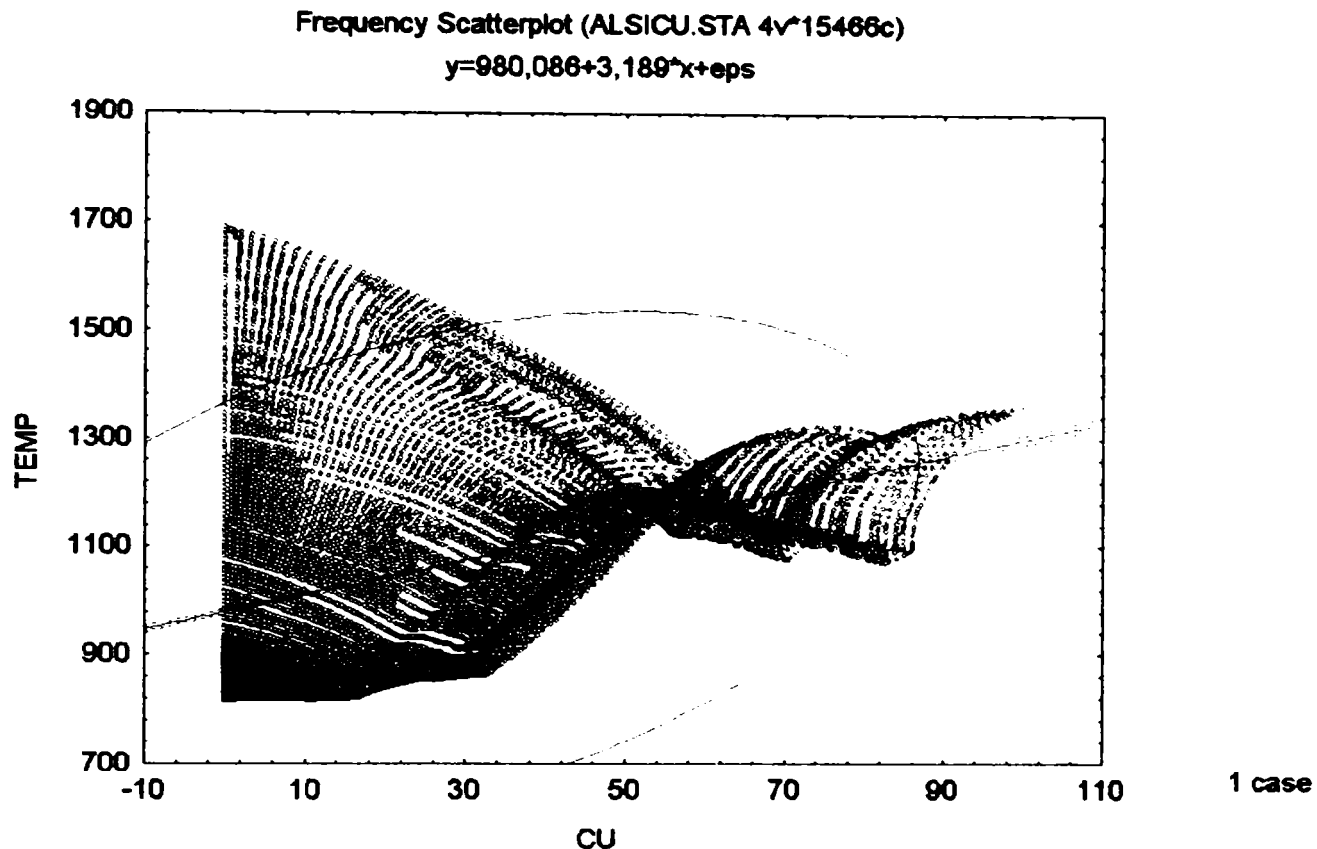


Fig. 6.15 Elipsa de împrăștiere a rezultatelor în reprezentarea temperatură- $x_{Cu}$  (%atomice)

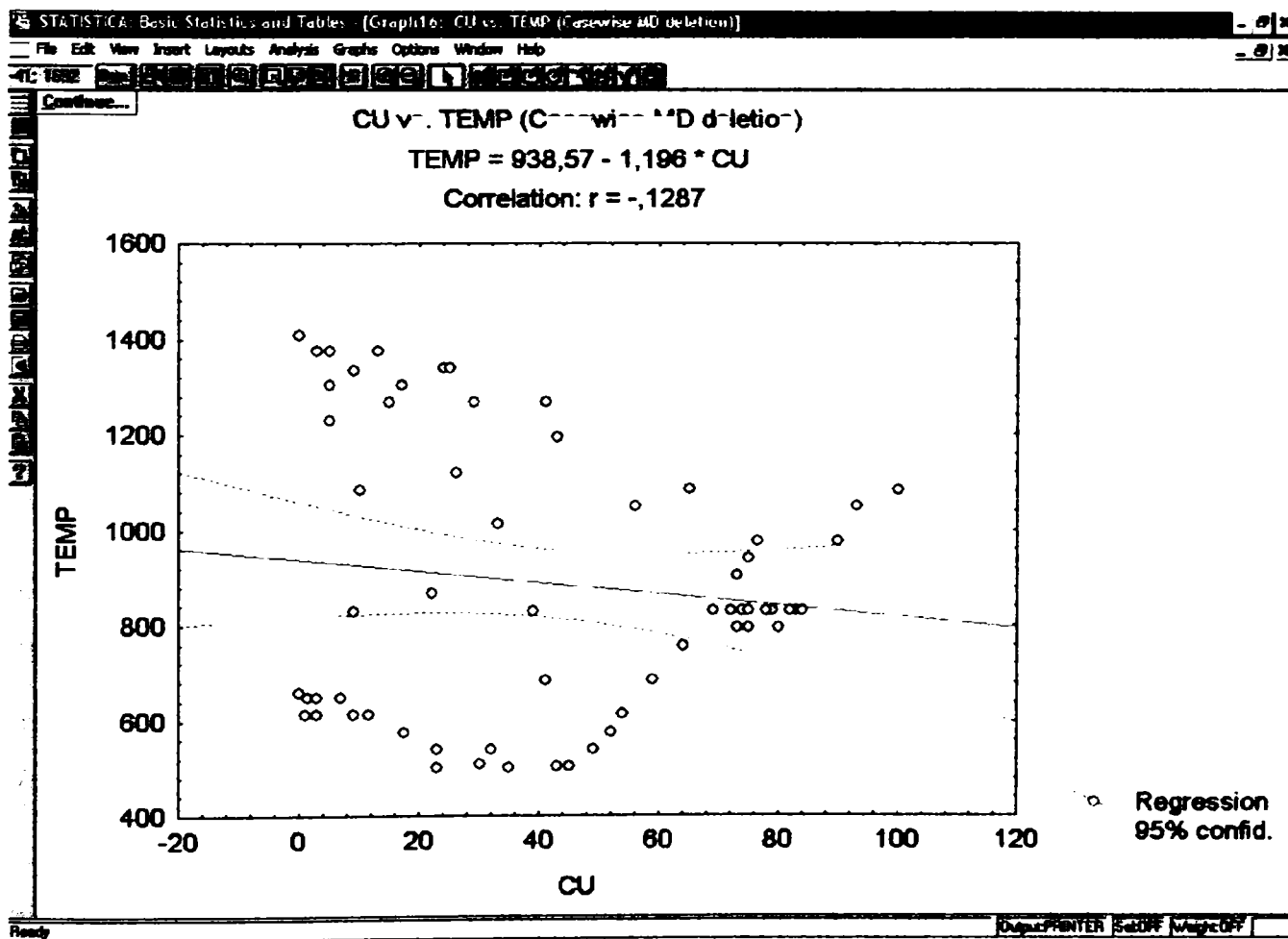


Fig. 6.16 Dreapta de regresie în reprezentarea statistică, temperatură-  $x_{Cu}$  (%atomice)



### 6.3 Organizarea și realizarea experimentului

Pentru experiment se propune efectuarea analizei termice la răcire [117], în procesul de solidificarea a trei tipuri de aliaje standardizate din sistemul Al-Cu-Si : AlSi6Cu4, AlSi9Cu3, AlSi12Cu, baza fiind aluminiu, de compoziție chimică prezentată în tabelul 6.1 și un aliaj de compoziție arbitrar aleasă, cu buletinul de analiză anexat lucrării (Anexa: buletin de analiză):

Tabelul 6.1

Element de aliere % masă	Aliaj tip Al-Cu-Si, STAS 201/2-80 ; DIN 1725-2			Aliaj tip Al-Cu-Si
	AlSi6Cu4	AlSi9Cu3	AlSi12Cu	Aliaj tip Al-Cu-Si
<b>Si</b>	5,0-7,5	7,5-9,5	11,0-13,5	7,25
<b>Cu</b>	3.0-5.0	2.0-3,5	0,1-1,2	4,82
<b>Mg</b>	0,1-0,3	-	-	<0,005
<b>Mn</b>	0,3-0,6	0,2-0,5	0,2-0,5	0,09
<b>Al</b>	bază	bază	bază	bază
<b>Ni</b>	0,3	0,3	0,2	-
<b>Fe</b>	0,8	0,5	0,5	0,44
<b>Zn</b>	2,0	1,2	0,5	0,08
<b>Ti</b>	0,15	0,15	0,15	0,03
<b>Mg</b>	-	0,3	0,3	-
<b>Pb</b>	0,3	0,2	0,2	-
<b>Sn</b>	0,1	0,1	0,1	-
Densitate (Kg/m <sup>3</sup> )	27,5	27,5	26,5	27,1

Aparatura tehnică folosită (fig. 6.17), este la un înalt grad de performanță, făcând posibilă înregistrarea computerizată, corectă și continuă a temperaturii. Materialul metalic (~300g), pregătit pentru topire, s-a introdus în creuzetul cuptorului de inducție, fiind încălzit cu aproximativ 100°C deasupra temperaturii de topire. Topitura s-a turnat în formele de turnare cilindrice confecționate din furan (nisip și liant), de dimensiuni interioare: 50mm/60mm. Termocuplele plasate în topitură, în centrul geometric al piesei, vor rămâne încastrate în metal după solidificarea acestuia. La scară industrială [113], analiza termică se realizează utilizând cantități mai mari de material (40 Kg), pentru monitorizarea procesului de topire-solidificare utilizându-se softul MagmaSoft ® Version 4.2

produs al Companiei MAGMA GeissereiTechnologie GmbH D-52072 Aachen Germany [104].

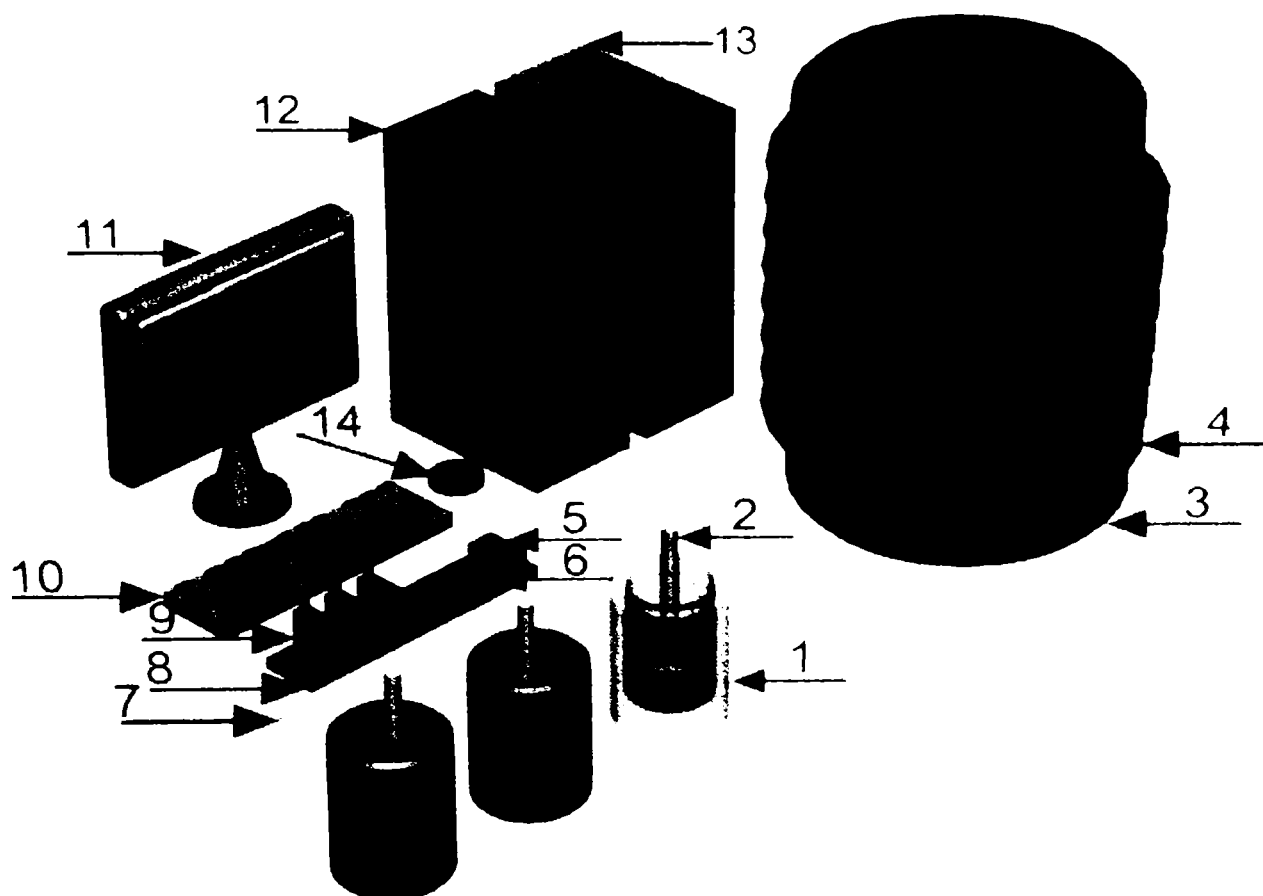


Fig. 6.17 Schița instalației pentru analiza termică a aliajelor Al-Cu-Si

1- forma de turnare din furan ; 2- termocuplu de imersie Cromel-Alumel ; 3- Cuptor de inducție (creuzet) ; 4- Bobina de inducție (serpentină de cupru, răcită cu apă) ; 5- Sursă de alimentare în comutație ; 6- Socluri de comutare pentru module ; 7- Cabluri conectoare ; 8- Placa de bază pe care se montează modulele ; 9- Module 4B37 (Analog Devices) ; 10- tastatură ; 11- monitor ; 12- PC, în care se montează interfața serială a plăcii de achiziție de date de tip ISA ; 13- sursă neîntreruptibilă ; 14-mouse.

S-au folosit termocuple Cromel(pozitiv)-Alumel(negativ) de tip K cu următoarele caracteristici [110]:

- domeniu de temperatură ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $-270 \dots 1372$  ;
- domeniu de tensiune (mV) :  $-6,548 \dots 54,74$  ;
- coeficient Seebeck ( $\mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ ): 39,48 la  $^{\circ}\text{C}$ .

Fiecare termocuplu este cuplat la câte un *modul condiționor de semnal 5B37* (firma Analog Devices), care se fixează în soclu pe o placă de conexiune și face legătura între mediul de măsurare și placa de achiziție.

Deoarece placa de achiziție care se montează în computer are intrările în tensiune (0-10V), semnalul provenit de la traductorul de temperatură (termocuplul de imersie) trebuie convertit de către modulul de condiționare de semnal. Acesta convertește mărimea fizică *tensiune electromotoare* ( $\theta$ ) care se obține la ieșirea termocuplului, într-o *tensiune continuă* ( $U$ ), măsurabilă de către placa de achiziție, mărime proporțională cu cea de la intrarea în modul, conform legii de variație [110]:

$$U = C_0 + C_1\theta + C_2\theta^2 + \dots + C_n\theta^n \quad (6.8)$$

în care, pentru un termocuplu de tip K, în domeniul de temperatură 0°C-1372°C coeficienții specifici  $C_n$  cu  $n = 0 \div 9$ , au valorile [110] :

$C_0 = -17,600413686$	$C_5 = -5,607284 \cdot 10^{-10}$
$C_1 = 38,921204975$	$C_6 = 5,6075059 \cdot 10^{-13}$
$C_2 = 1,85587700 \cdot 10^{-2}$	$C_7 = -3,202072 \cdot 10^{-16}$
$C_3 = -9,9457593 \cdot 10^{-5}$	$C_8 = 9,7151147 \cdot 10^{-20}$
$C_4 = 3,18409457 \cdot 10^{-7}$	$C_9 = -1,210472 \cdot 10^{-23}$

În urma achiziției datelor în memoria calculatorului, Pentium II cu softul LabView, rezultă o matrice de valori corespunzătoare fiecărui semnal achiziționat. Prin intermediul softului creat pentru aplicația de măsurare a temperaturii, termenii matricii vor fi convertiți în temperatură și afișați pe monitor în format Excel. De asemenea se afișează și forma grafică a variației de temperatură în timp (fig. 6.18-6.21, 6.23, 6.24,6.27). Experimentul analizei termice, efectuat la scară de laborator, folosind cantități mici de material (~300g), nu este foarte concludent pentru observarea modificării pantei curbei de solidificare . Întreruperile curbilor de răcire din fig. 6.20 și 6.23, se datorează scurtcircuitării contactelor la termocuple din cauza topirii materialelor plastice izolatoare ale firelor conductoare, sub influența temperaturilor ridicate.

### Aliajul AlSi12Cu (STAS 201/2-80)

Monitorizarea procesului de solidificare în laborator cu softul LabView (fig.6. 18-6.21) și la scară industrială cu MagmaSoft (fig. 6.22).

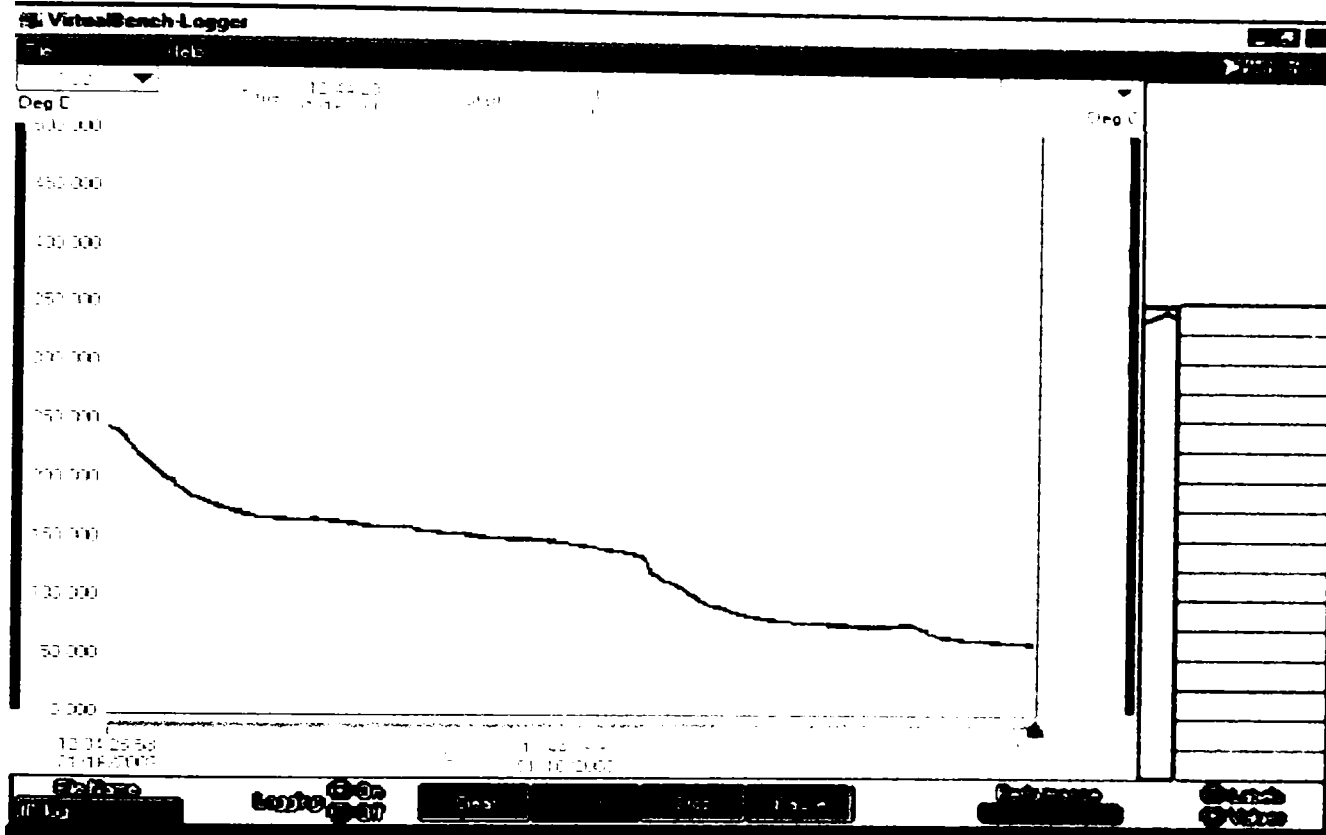


Fig. 6.18 Curba de răcire probă AlSi12Cu, 302g ; timp de înregistrare 10 min. (soft LabView)

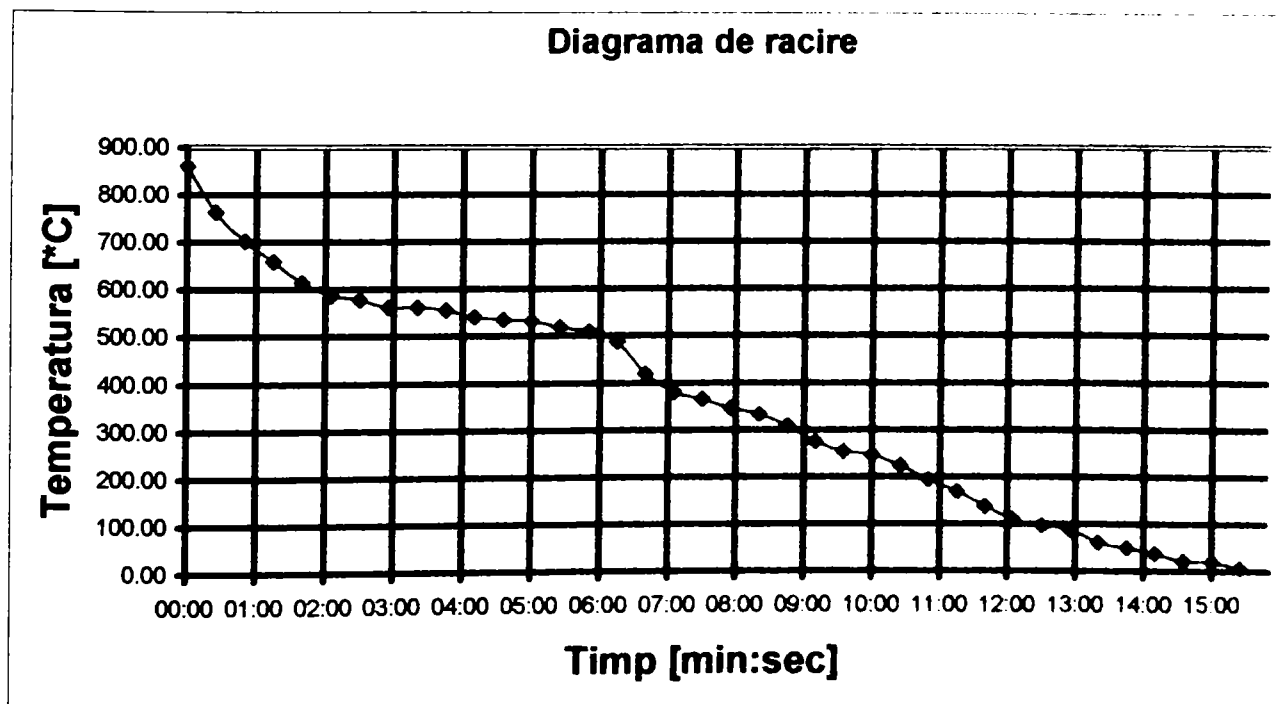


Fig.6.19 Diagrama de răcire a probei AlSi12Cu, prelucrată în Excel cu datele din înregistrarea computerizată a analizei termice (fig. 6.18).

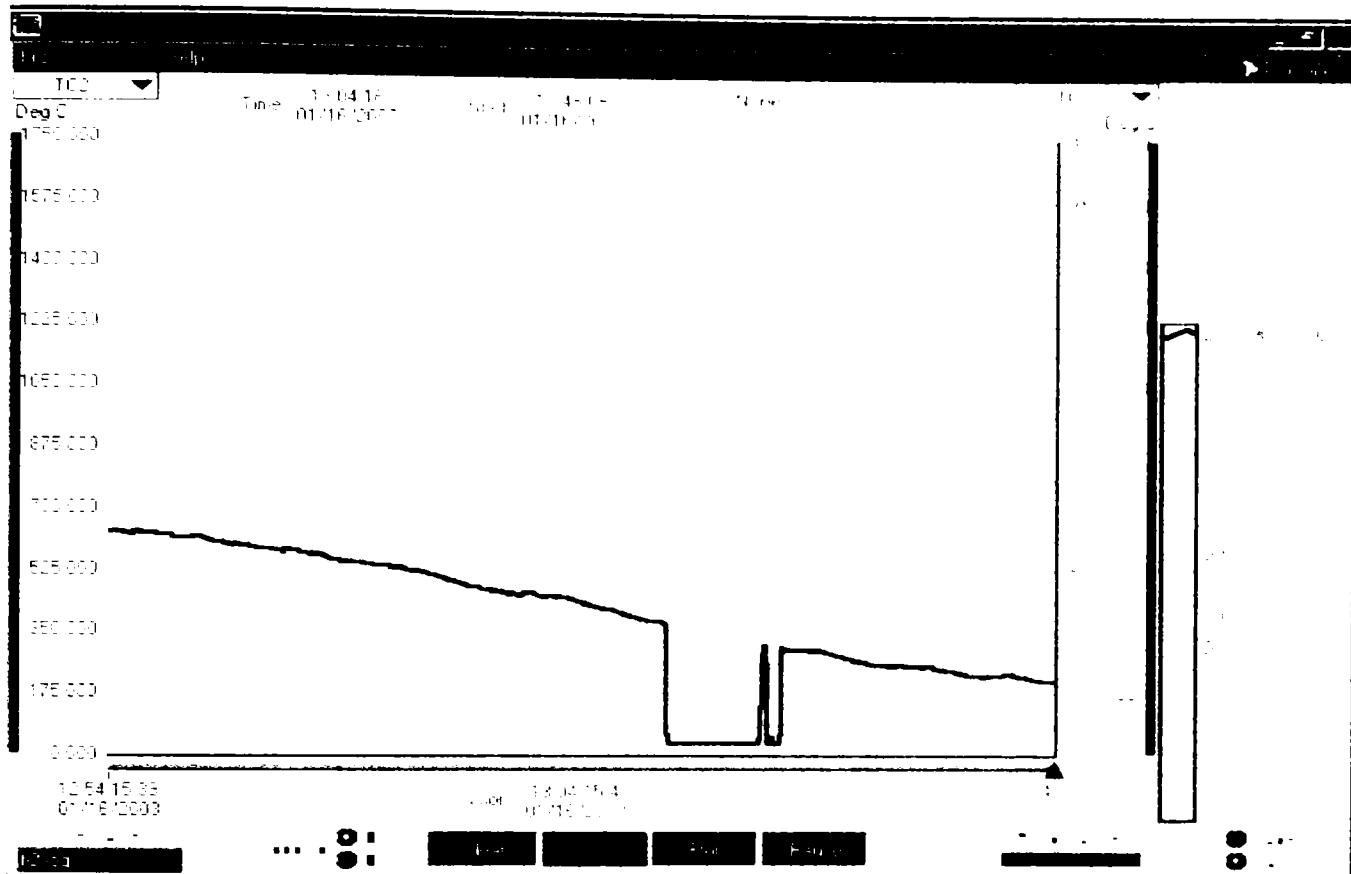


Fig. 6.20 Curba de răcire, probă AlSi12Cu, 300g ; întreruperea înregistrării automate datorită unui scurtcircuit la sistemul de măsurare. (soft LabView)

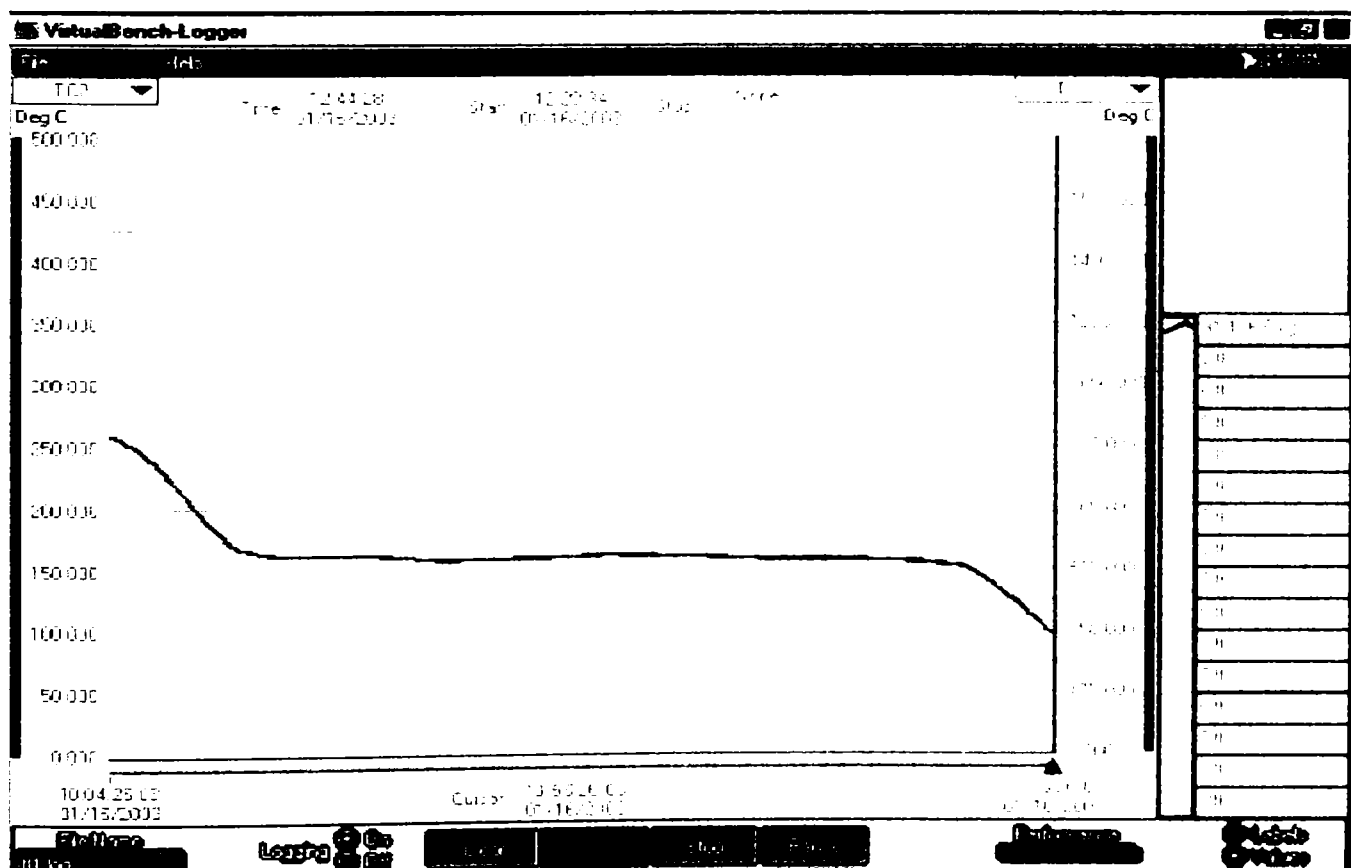


Fig. 6.21 Curba de răcire, proba AlSi12Cu, 40 Kg, timp de răcire 54 min. (soft LabView)

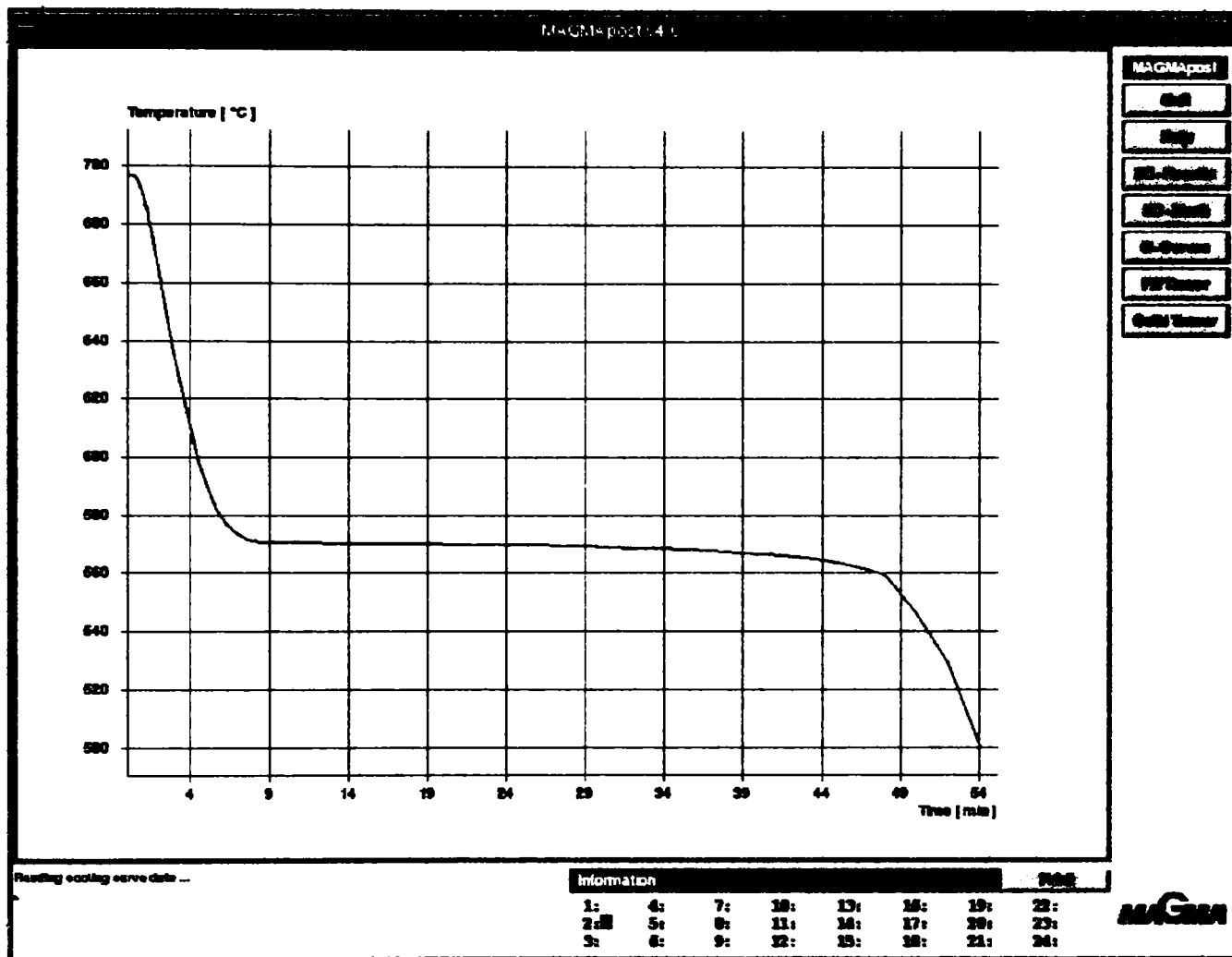


Fig. 6.22 Curba de răcire temperatură(°C)- timp(min) a aliajului AlSi12Cu, proba 40 Kg (Procesul de solidificare monitorizat de MagmaSoft) .

Din figura 6.18 se apreciază temperatura de început și sfârșit de solidificare ca fiind 580°C, respectiv 515°C. (valoare experiment 1, AlSi12Cu)

Din baza de date a programului MagmaSoft pentru aliajul probă AlSi12Cu se obțin următoarele caracteristici (valori experiment 2, AlSi12Cu) :

- temperatura inițială : 700°C
- temperatura de început de solidificare: 570°C
- temperatura de sfârșit de solidificare : 529°C
- căldura latentă de topire : 513,467 kJ/Kg [104].

#### Aliajul tip Al-Cu (4,82%)-Si (7,25%)

Analiza termică a acestei probe nu este concludentă din cauza cantității mici de material și a timpului redus de solidificare. Compoziția chimică este apropiată de cea a aliajului standardizat AlSi6Cu4 (tab. 6.1), prin urmare alura

curbei de răcire și intervalul de solidificare nu diferă în mod esențial. Curba de răcire (fig.6.23) este întreruptă datorită absenței semnalului de intrare în sistemul de măsurare.

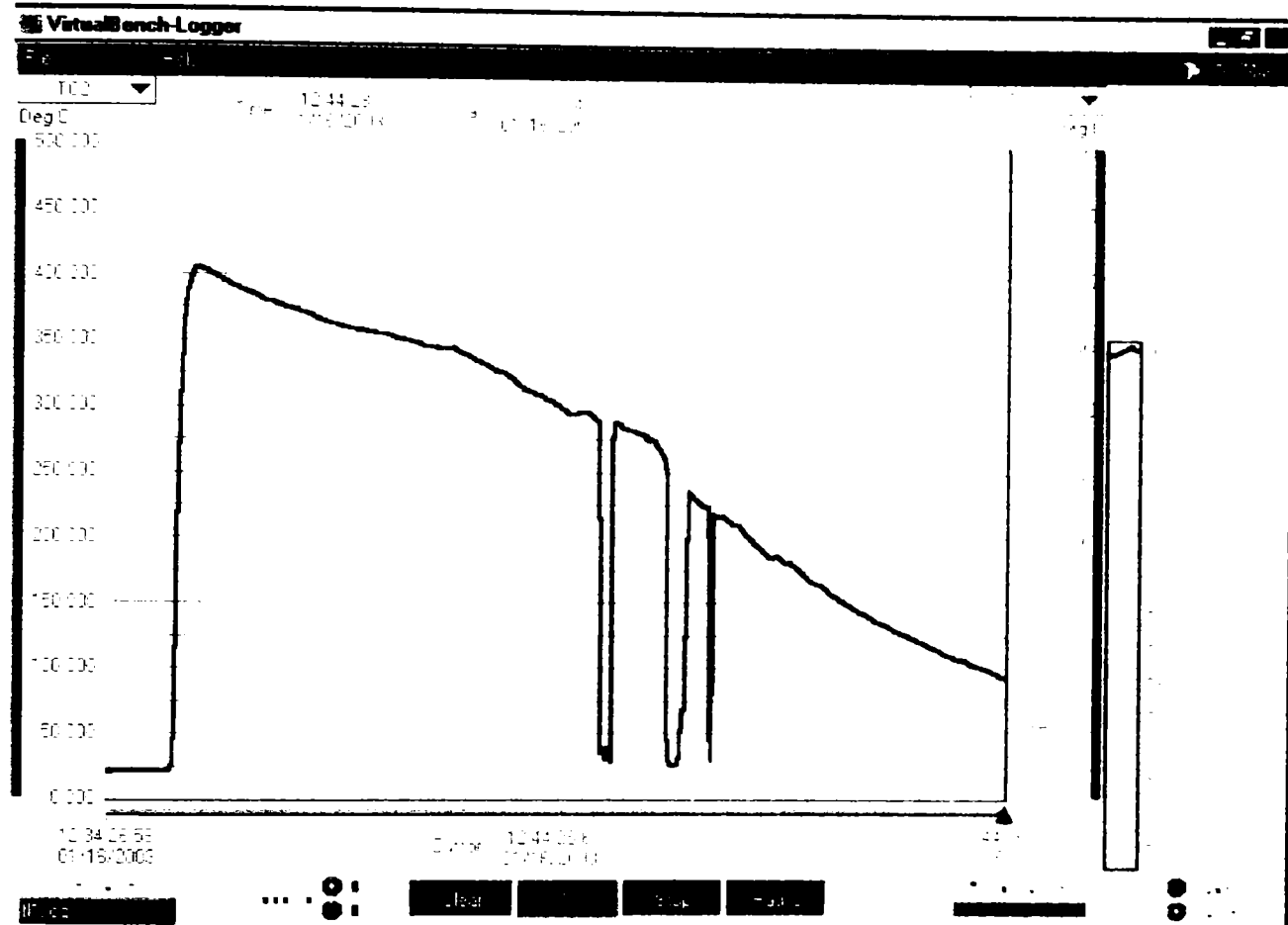


Fig. 6.23 Curba temperatură-timp, aliaj Al-Cu-Si nestandardizat. Se observă întreruperea înregistrării automate datorată scurtcircuitării conductorilor termocuplei. (soft LabView)

#### Aliajul AlSi6Cu4 (STAS 201/2-80)

Prin monitorizarea procesului de solidificare în laborator cu softul LabView (fig.6.24) și cu MagmaSoft [fig. 6.25 (simulare), 6.26], rezultă :

- din figura 6.24 se apreciază temperatura de început și sfârșit de solidificare ca fiind 615°C, respectiv 540°C. (valoare experiment 1, AlSi6Cu4)

- din baza de date a programului MagmaSoft pentru aliajul probă AlSi6Cu4 se obțin următoarele caracteristici ale analizei termice (fig.6.26, valori experiment 2, AlSi6Cu4) :

- temperatura inițială : 700°C ;
- temperatura de început de solidificare: 610°C
- temperatura de sfârșit de solidificare : 530°C
- căldura latentă de topire: 415 KJ/Kg [104]

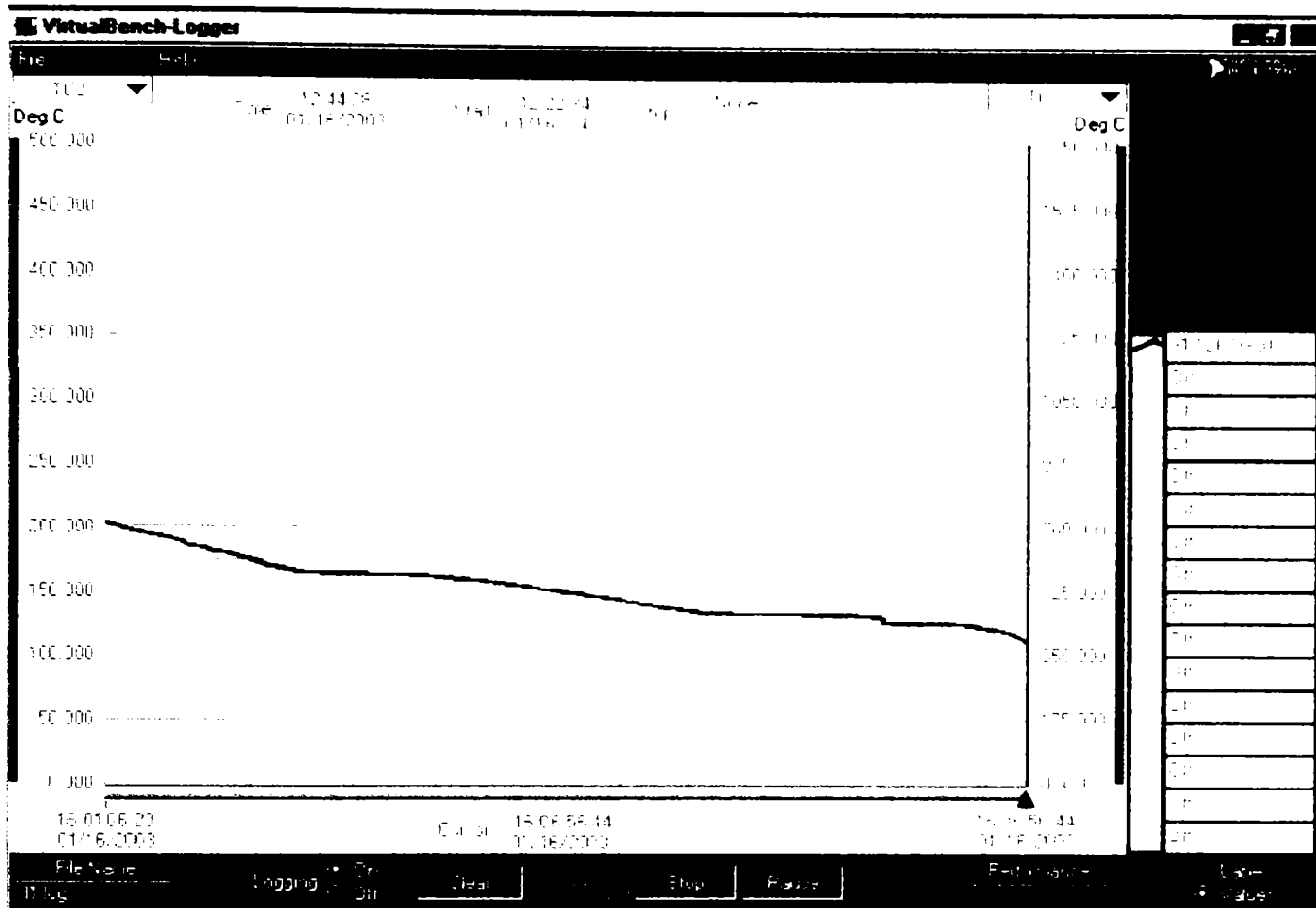


Fig. 6.24 Curba de răcire probă AlSi6Cu4, 315g ; timp de înregistrare 10 min. (soft LabView)

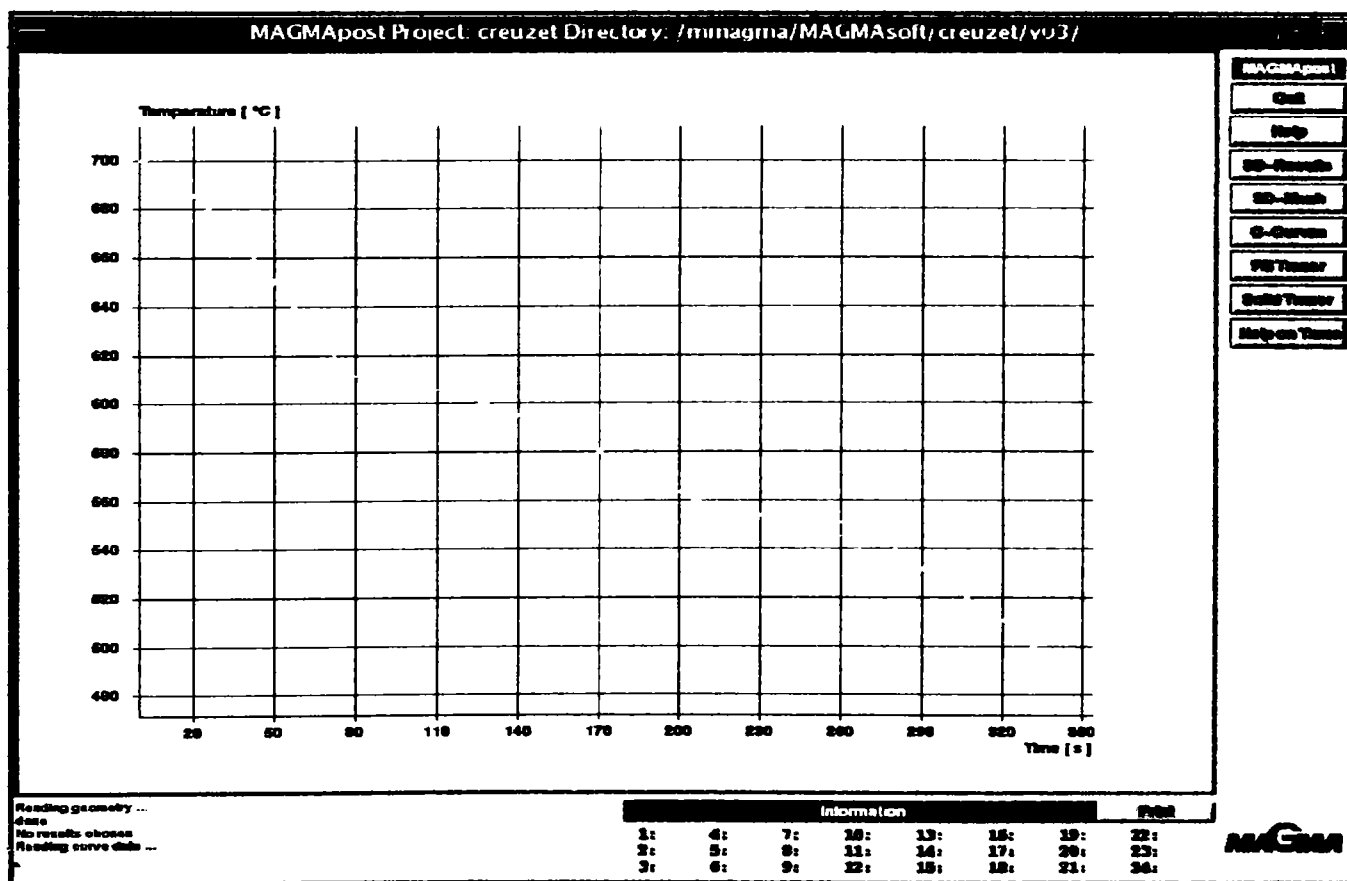


Fig. 6.25 Curba de răcire probă AlSi6Cu4, 300g aliaj, (monitorizare MagmaSoft).



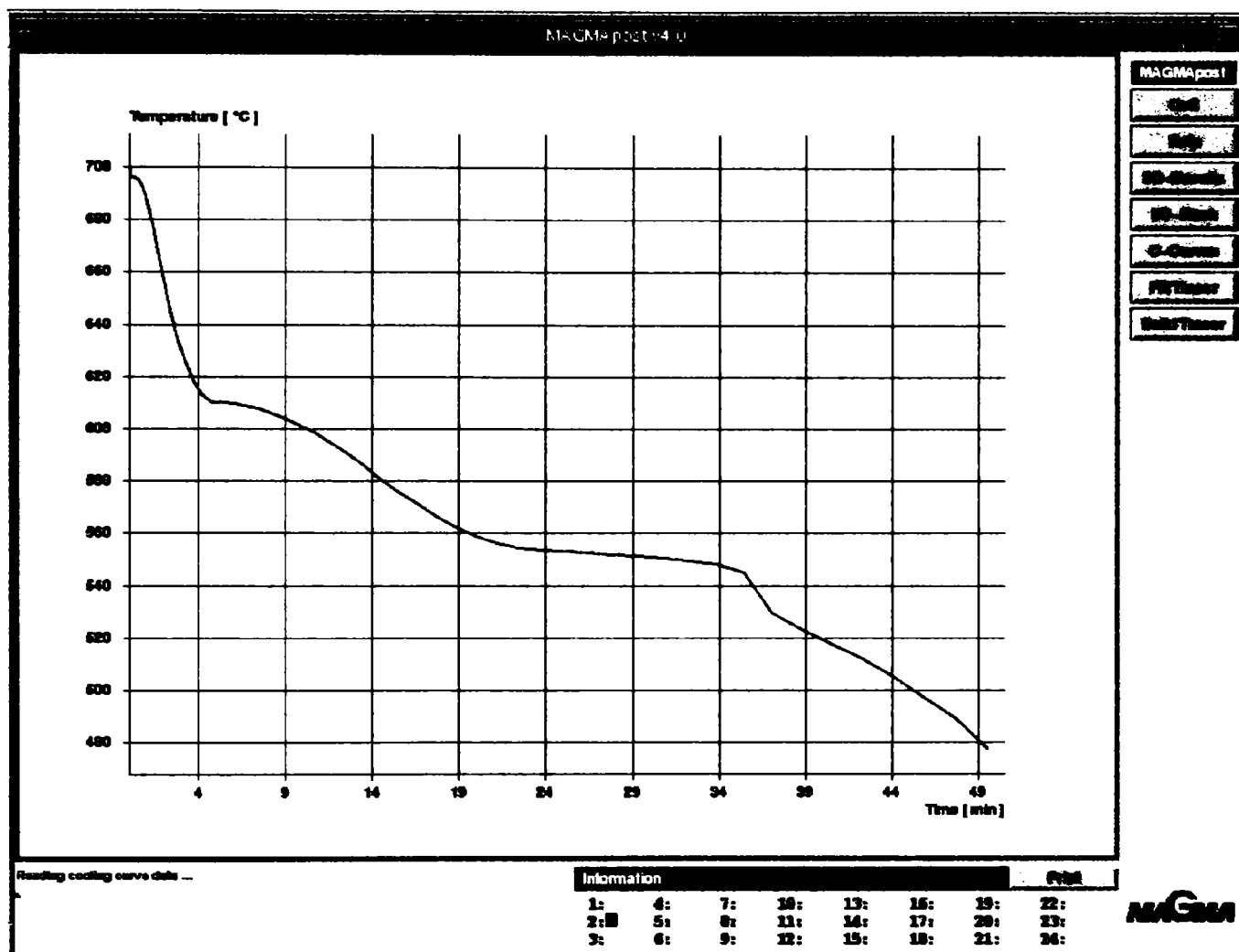


Fig. 6.26 Curba de răcire a aliajului AlSi6Cu4 , probă 40 Kg, (monitorizare MagmaSoft)

#### Aliajul: AlSi9Cu3 (STAS 201/2-80)

Prin monitorizarea procesului de solidificare în laborator cu softul LabView (fig.6.27) și cu MagmaSoft [fig. 6.28 (simulare), 6.29], rezultă :

- din figura 6.27 se apreciază temperatura de început și sfârșit de solidificare ca fiind 580°C, respectiv 490°C. (valoare experiment 1, AlSi9Cu3)

- curba de răcire, temperatură-timp, preluată din baza de date a softului MagmaSoft este prezentată în fig. 6.28 (pentru 300g aliaj), și 6.29 din care rezultă următorii parametrii (valori experiment 2, AlSi9Cu3) :

- temperatura inițială : 670°C ;
- temperatura de început de solidificare: 578°C
- temperatura de sfârșit de solidificare : 479°C
- căldura latentă de topire : 479,234 KJ/Kg [104]

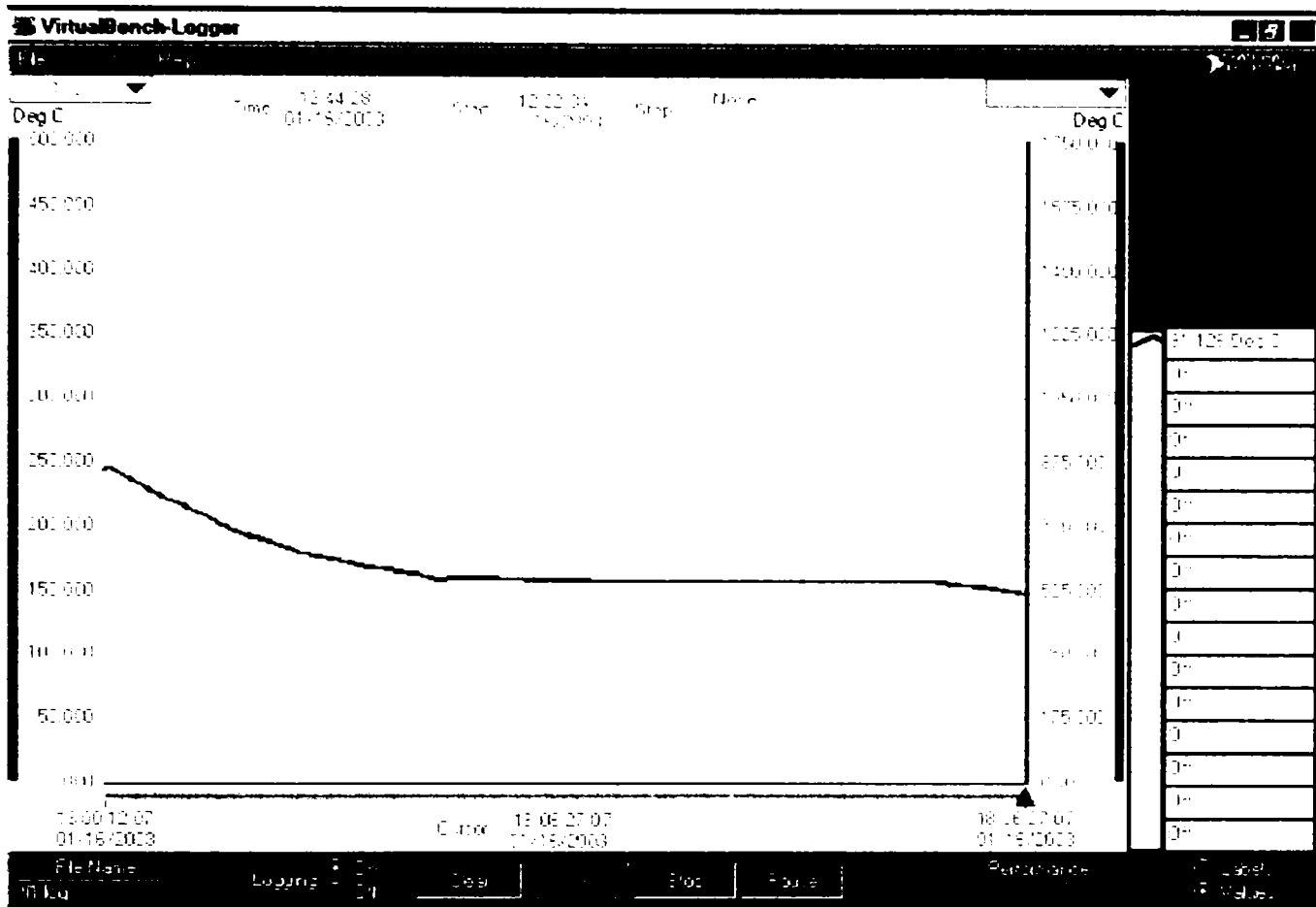


Fig. 6.27 Curba de răcire probă AlSi9Cu3, 300g ; timp de înregistrare 10 min. (soft LabView)

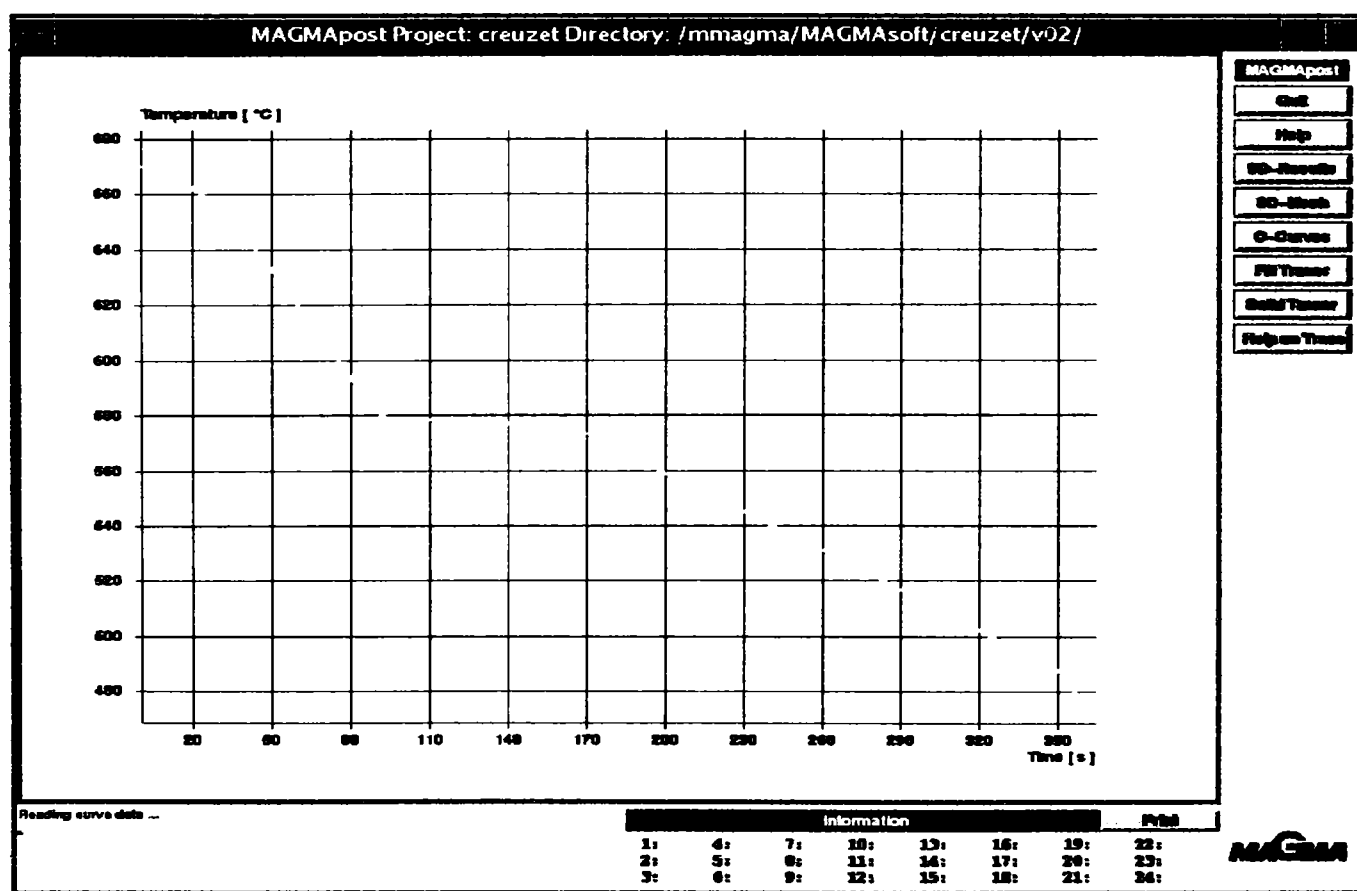


Fig. 6.28 Curba de răcire probă AlSi9Cu3, 300g aliaj, (monitorizare MagmaSoft).

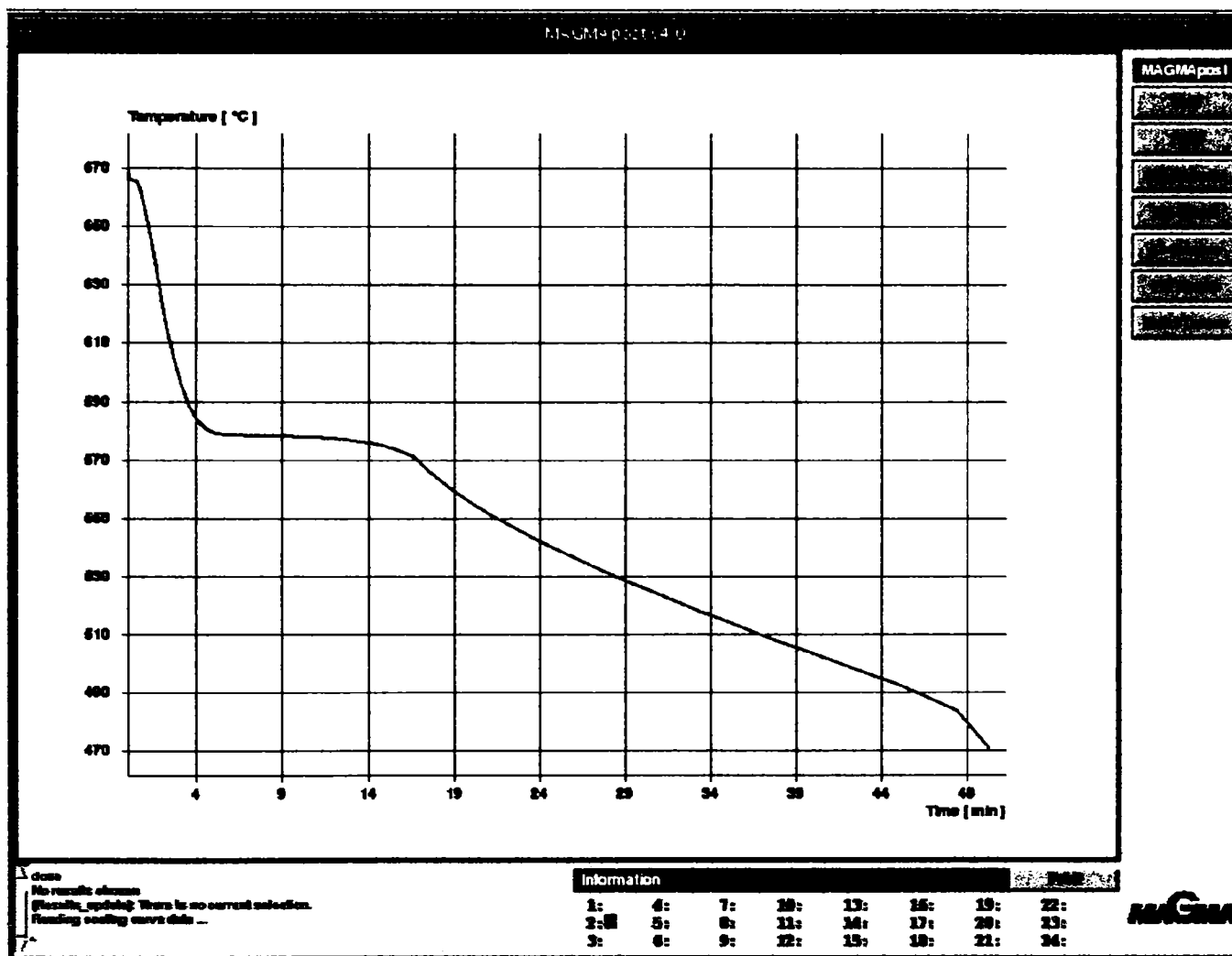


Fig. 6.29 Curba de răcire a aliajului AlSi9Cu3, proba 40 Kg, (baza de date MagmaSoft).

Cu informațiile obținute în urma analizei termice de laborator și din baza de date a softului MagmaSoft pentru aliajele AlSi6Cu4, AlSi9Cu3, AlSi12Cu, se testează gradul de eficacitate și eroare al modelului matematic, realizat în lucrare.

### 6.4 Testarea modelului, interpretarea și prelucrarea rezultatelor prin compararea cu modelul real

Poziționarea compoziției pentru componentele Al, Cu, Si, a aliajelor ternare  $\text{AlSi}_6\text{Cu}_4$ ,  $\text{AlSi}_9\text{Cu}_3$ ,  $\text{AlSi}_{12}\text{Cu}$ , pe triunghiul Gibbs, după compoziția în procente greutate de Al, Cu, Si este ilustrată în figura 6.30.

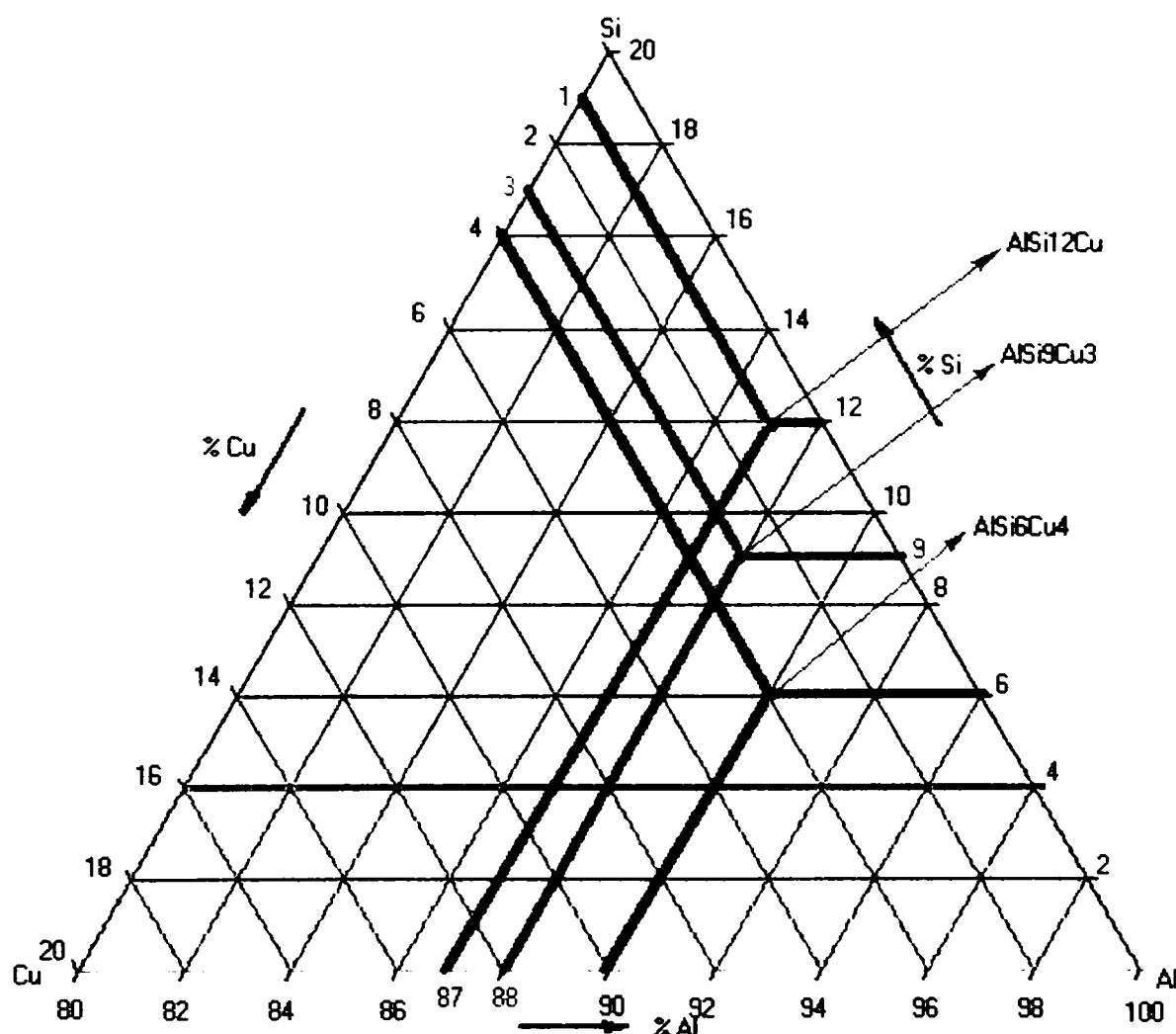


Fig. 6.30 Poziționarea pe triunghiul Gibbs în % greutate a compoziției aliajelor utilizate în experiment  $\text{AlSi}_6\text{Cu}_4$ ,  $\text{AlSi}_9\text{Cu}_3$ ,  $\text{AlSi}_{12}\text{Cu}$ .

Ridicarea isoplețelor în diagrama ternară Al-Cu-Si ca drepte perpendiculare pe planul bazei, din punctele corespunzătoare compoziției pe triunghiul Gibbs al celor trei aliaje (fig. 6.30), intersectează suprafețele solidus și liquidus în puncte, pe anumite izoterme, temperaturile indicate fiind echivalente cu temperatura de început de solidificare, respectiv de sfârșit de solidificare, (fig.

6.31, 6.32). Aceste reprezentări grafice indică fracțiunea din diagrama ternară spațială Al-Cu-Si (fig.5.19) pe domeniul de concentrații:  $x_{Al} = 80-100 \%$ ,  $x_{Cu} = 0-20\%$ ,  $x_{Si} = 0-20\%$ , (bază fiind suprafața triunghiului Gibbs din fig. 6.30), cu isoplețele ridicate pentru compozițiile chimice ale aliajelor  $AlSi_6Cu_4$ ,  $AlSi_9Cu_3$  și  $AlSi_{12}Cu$ .

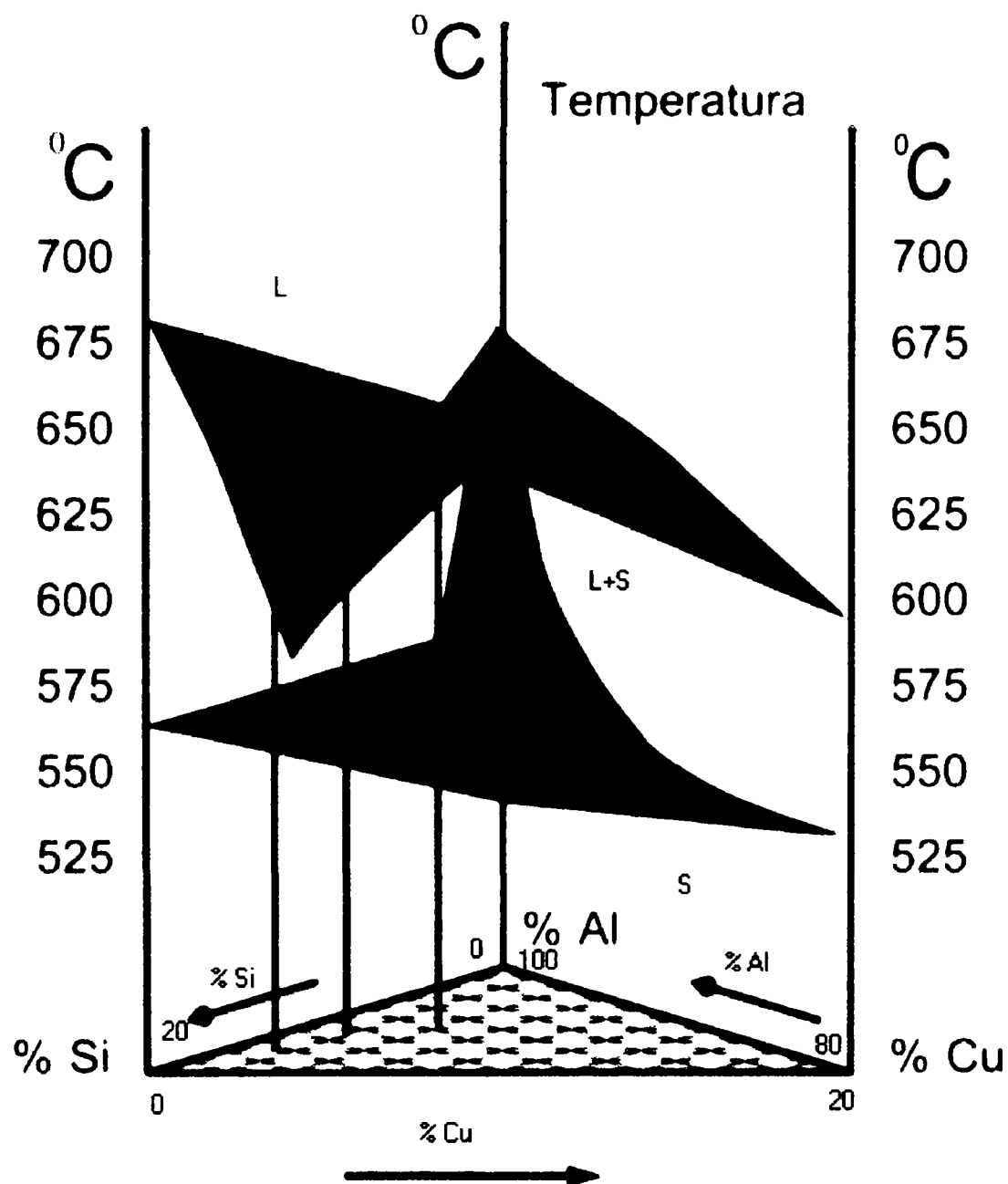


Fig. 6.31 Isoplețele aliajelor  $AlSi_6Cu_4$  (albastru),  $AlSi_9Cu_3$  (verde),  $AlSi_{12}Cu$  (roșu), ridicate în diagrama ternară AlCuSi din punctele corespunzătoare compoziției în % greutate pe triunghiul Gibbs.

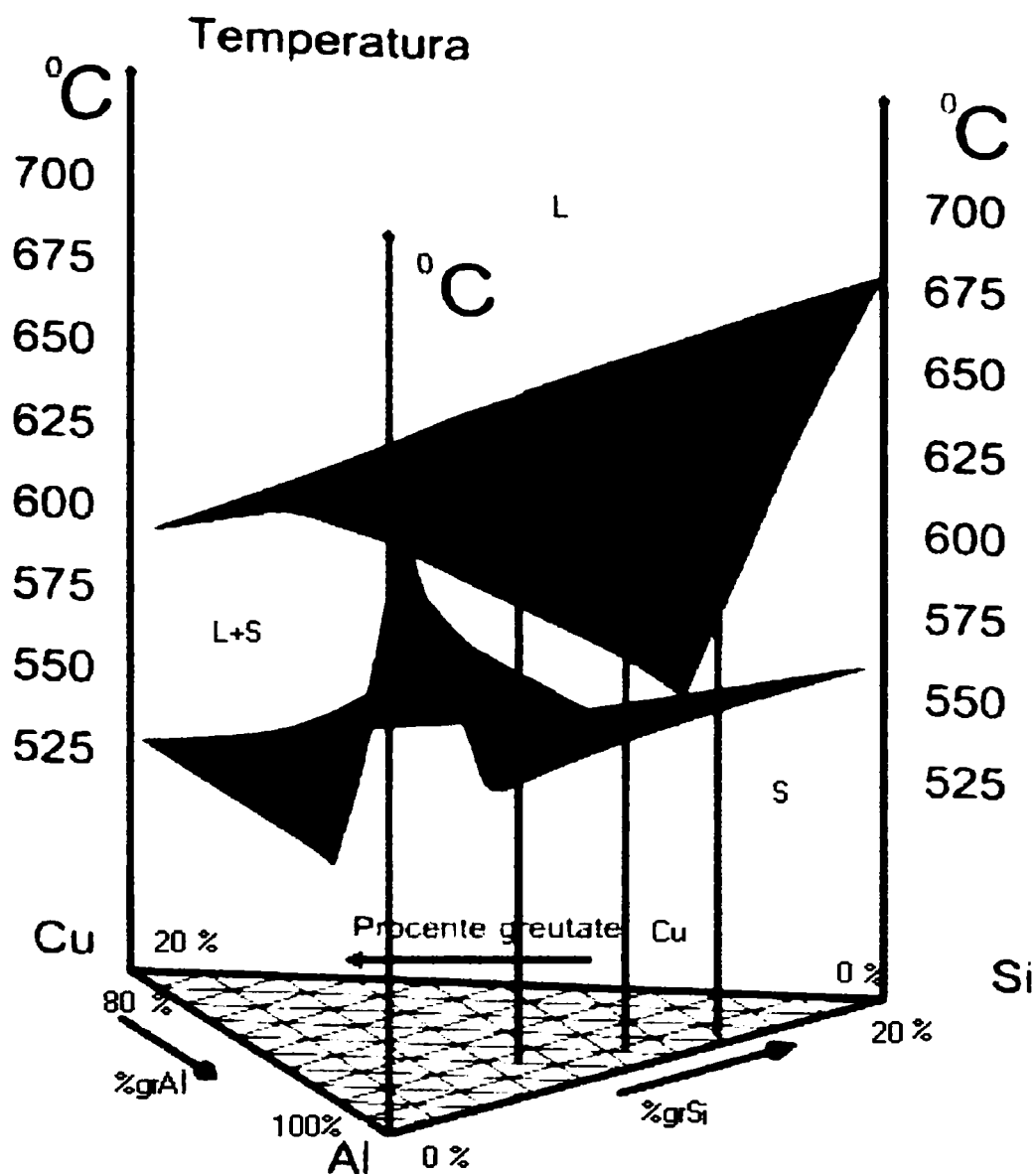


Fig. 6.32 Isopletele aliajelor  $\text{AlSi}_6\text{Cu}_4$  (albastru),  $\text{AlSi}_9\text{Cu}_3$  (verde),  $\text{AlSi}_{12}\text{Cu}$  (roșu), ridicate în diagrama ternară  $\text{AlCuSi}$  din punctele corespunzătoare compoziției în % greutate pe triunghiul Gibbs (rotire cu  $180^\circ$  față de fig. 6.31).

S-a urmărit poziționarea locului geometric al celor trei puncte, de coordonate: *temperatura de început de solidificare aliaj - concentrație*, pe suprafața liquidus și poziționarea celor trei puncte pe suprafața solidus (*temperatura de sfârșit de solidificare - concentrație*) din diagrama ternară spațială ( $\text{Al-Cu-Si}$ ) determinată teoretic. Se observă locul de intersecție al isopletelor cu suprafețele liquidus și solidus ale diagramei ternare spațiale, (fig. 2.31, 6.32, 6.33), valorile temperaturilor corespunzătoare fiind date în tabelul 6.2.

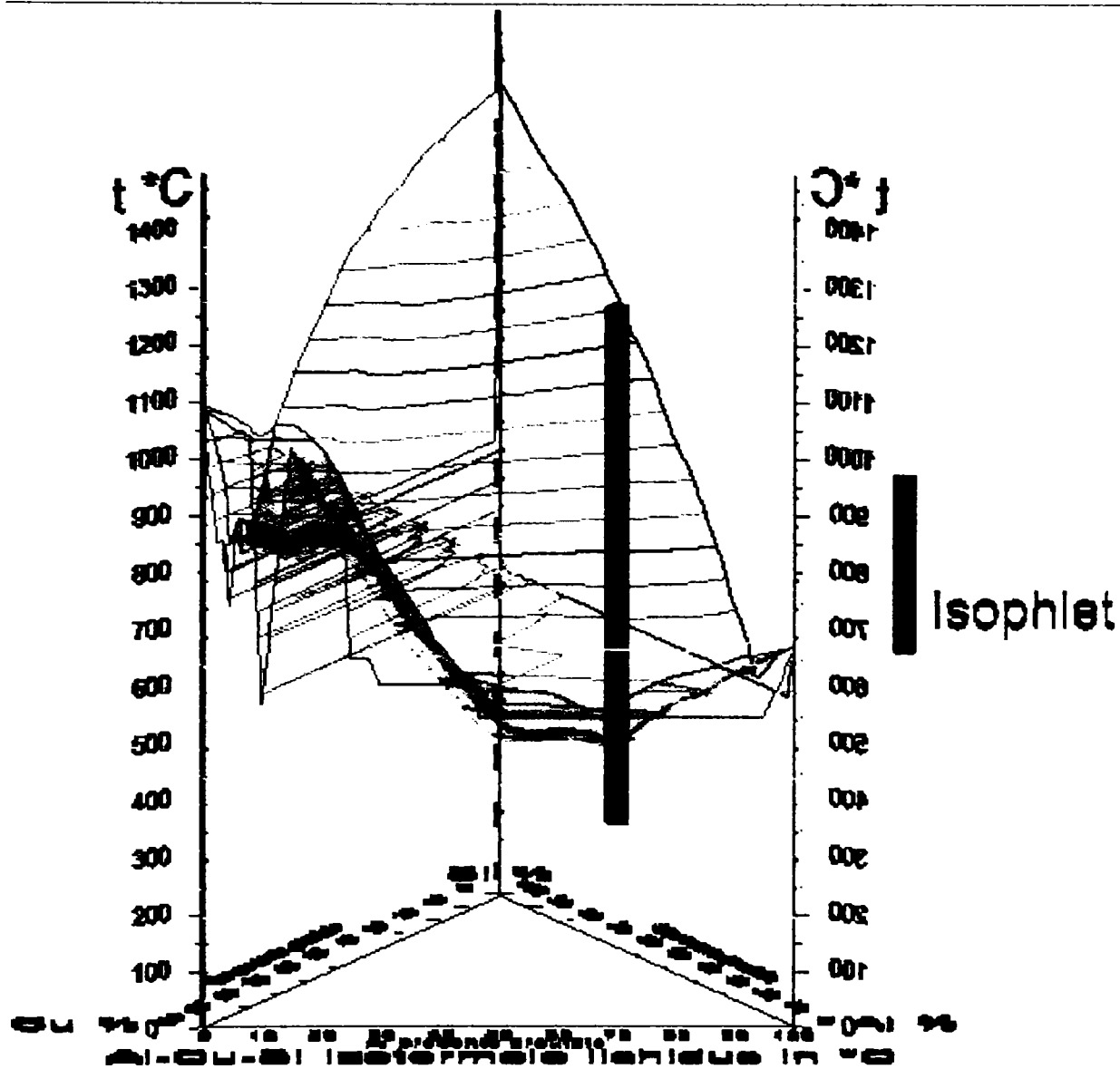


Fig. 6.33 Modelul matematic grafic, cu suprafețele transparente. Determinarea temperaturilor de început și sfârșit de solidificare prin ridicarea isoplețelor de pe planul triunghiului de bază.

Tabelul 6.2

Aliaje probă	Început de solidificare (°C)		Sfârșit de solidificare (°C)		Interval de solidificare (°C)	
	Valoare calculată	Valoare experimentală	Valoare calculată	Valoare experimentală	Valoare calculată	Valoare experimentală
AlSi6Cu4	628	$y_1$ : 615	576	$y_1$ : 540	52	$y_1$ : 75
		$y_2$ : 610		$y_2$ : 530		$y_2$ : 80
		$\bar{y}$ : 612,5		$\bar{y}$ : 535		$\bar{y}$ : 77,5
AlSi9Cu3	618	$y_1$ : 580	555	$y_1$ : 490	63	$y_1$ : 90
		$y_2$ : 578		$y_2$ : 479		$y_2$ : 99
		$\bar{y}$ : 579		$\bar{y}$ : 484,5		$\bar{y}$ : 94,5
AlSi12Cu	630	$y_1$ : 580	558	$y_1$ : 515	72	$y_1$ : 65
		$y_2$ : 570		$y_2$ : 529		$y_2$ : 41
		$\bar{y}$ : 575		$\bar{y}$ : 522		$\bar{y}$ : 53

Temperaturile determinate prin experiment au valori mai mici decât cele obținute din modelul grafic. Diferențele dintre valorile temperaturilor obținute în modelul matematic și experiment, prezentate în tabelul 6.2, se pot datora:

- influenței elementelor de aliere și impurităților din aliajele utilizate în experiment, prin interacțiunile interatomice ;
- erorilor aduse de aparatele de măsură ;
- regimului de răcire și cantității de material supusă analizei termice ;
- gradului de eroare al modelului matematic.

**Testarea modelului matematic al suprafeței liquidus**, se face pe baza indicatorilor de adecvanță [101], prezentați în capitolul 6.1 și a rezultatelor teoretice și experimentale din tabelul 6.2:

- **Dispersia de adecvanță  $\sigma^2$** , (relația 6.1):

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{n - m - 1}$$

în care:

$n = 3$ , nr. de seturi de date;

$m = 1$ , nr. de variabile independente;

$y_{i,\text{exp}} = 612,5^\circ\text{C}$  (AlSi6Cu4),  $579^\circ\text{C}$  (AlSi9Cu3),  $575^\circ\text{C}$  (AlSi12Cu), valoarea medie a temperaturii de început de solidificare, determinată experimental;

$y_{i,\text{calc}} = 628^\circ\text{C}$  (AlSi6Cu4),  $618^\circ\text{C}$  (AlSi9Cu3),  $630^\circ\text{C}$  (AlSi12Cu), valoarea temperaturii de început de solidificare rezultată pe baza modelului grafic.

În cazul în care fiecare set de date conține numai două date, se poate folosi relația [114], [115], [116]:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{2n} \quad (6.9)$$

obținându-se valoarea:

$$\sigma^2 = 797,70833 \quad (6.10)$$



- **Abaterea standard S**, calculată din dispersia de adecvată, se obține cu relația [114]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,\text{exp}} - y_{i,\text{calc}})^2}{2n}} \quad (6.11)$$

are valoarea:

$$S = 28,24^\circ\text{C} \quad (6.12)$$

- **Coefficientul de corelație r**, (relația 3.34) al modelului matematic cu modelul real [106]:

$$r \equiv \sqrt{\frac{S_t - S_r}{S_t}}$$

în care -  $S_t$  este **deviația standard**, ce cuantifică împrăștierea datelor în jurul valorii medii  $\bar{y}$  experimentale n, după relația (3.35):

$$S_t = \sqrt{\sum_{i=1}^n (\bar{y} - y_i)^2}$$

iar pentru modelul suprafeței liquidus:

$$S_t = 4786,25 \quad (6.13)$$

-  $S_r$  se definește ca **deviația (abaterea) modelului față de experiment** calculată (relația 6.9),  $S_r = \sigma^2$

Se obține coeficientul de corelație r pentru suprafața liquidus modelată:

$$r = \sqrt{\frac{4786,25 - 797,70833}{4786,25}} = 0,912870892 \quad (6.14)$$

### Testarea modelului matematic al suprafeței solidus

Aceiași indicatori statistici pentru suprafața solidus au valorile:

- **Dispersia de adecvanță**, calculată cu (6.9):

$$\sigma^2 = 140670833 \quad (6.15)$$

- **Abaterea standard**, calculată cu (6.11):

$$S = 37,5^\circ\text{C} \quad (6.16)$$

- **Deviația standard**, calculată cu (3.35)

$$S_t = 8440,25 \quad (6.17)$$

- **Deviația (abaterea) față de experiment sau  $\sigma^2$**  (6.15)

$$S_r = 1406,70833$$

- **Coefficientul de corelație**, calculat cu (3.34):

$$r = \sqrt{\frac{8440,25 - 1406,70833}{8440,25}} = 0,912870929 \quad (6.18)$$

### 6.5 Exploatarea modelului grafic al suprafeței liquidus

Prin proiecția izotermelor de pe suprafața liquidus pe planul triunghiului Gibbs, al sistemului Al-Cu-Si, rezultă o zonă cuprinsă în următoarele intervale de concentrație:  $x_{Al} = 45 \div 70 \%$ ,  $x_{Cu} = 25 \div 45 \%$ ,  $x_{Si} = 5 \div 13 \%$ , aliajele de compoziție chimică cuprinsă în această zonă de compoziție având o temperatură de topire, sub  $504^\circ\text{C}$  (fig. 6.34).

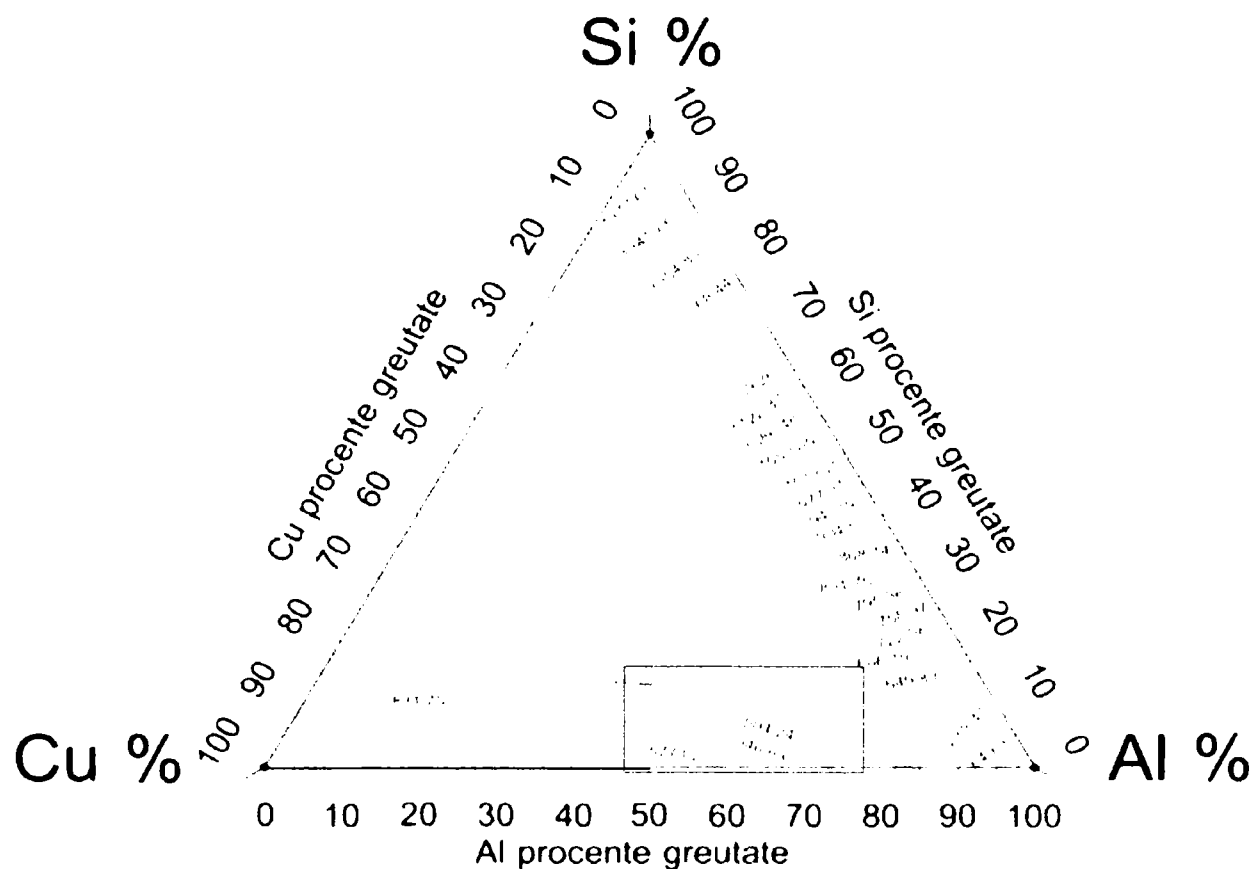


Fig. 6.34 Proiecția izotermelor de pe suprafața liquidus, cu delimitarea zonei de compoziții:  
 $x_{Al} = 45 \div 70 \%$ ,  $x_{Cu} = 25 \div 45 \%$ ,  $x_{Si} = 5 \div 13 \%$ .

Investigarea diagramei sub temperatura de  $504^{\circ}\text{C}$  (fig. 6.35) duce la concluzia că sistemul ternar Al-Cu-Si are patru zone de compoziție în care poate exista eutecticul ternar, la temperatura  $476,4^{\circ}\text{C}$ .

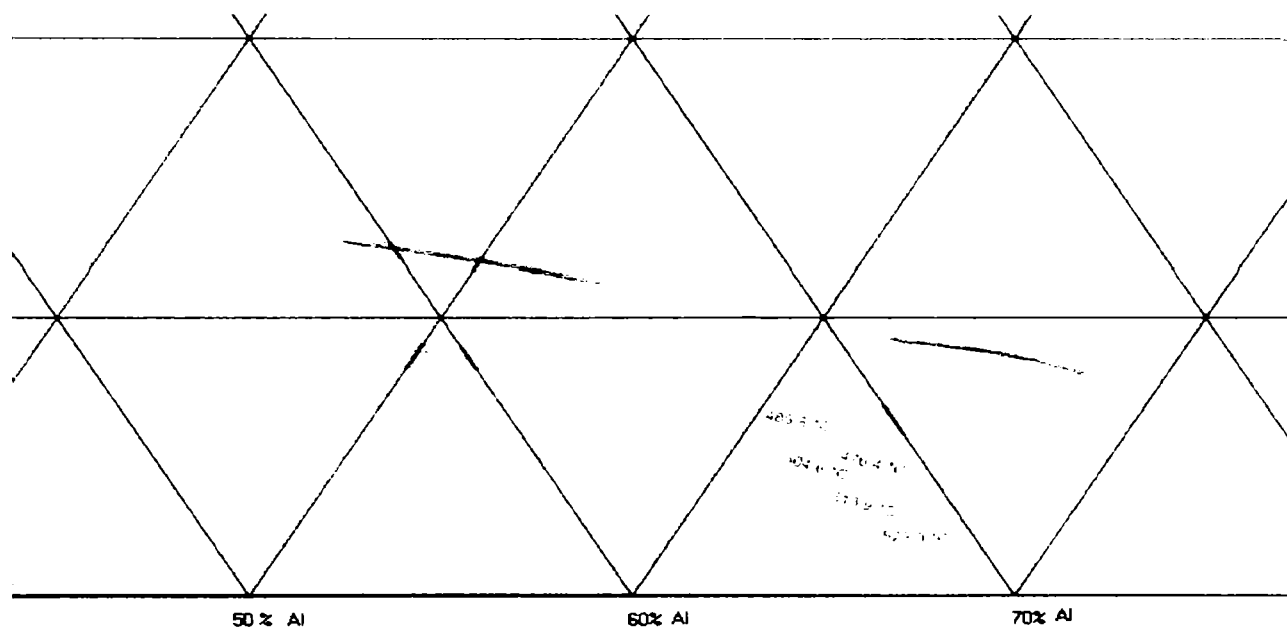
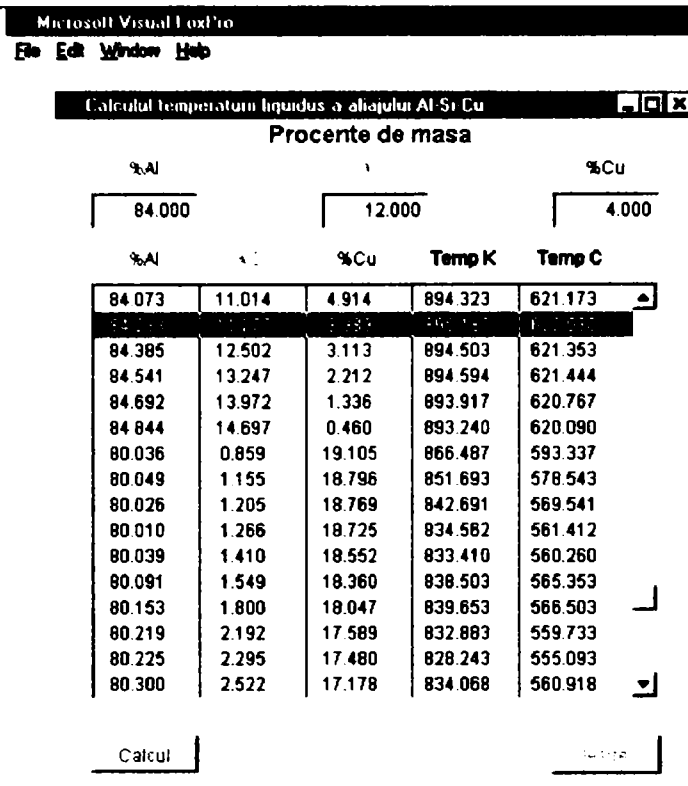


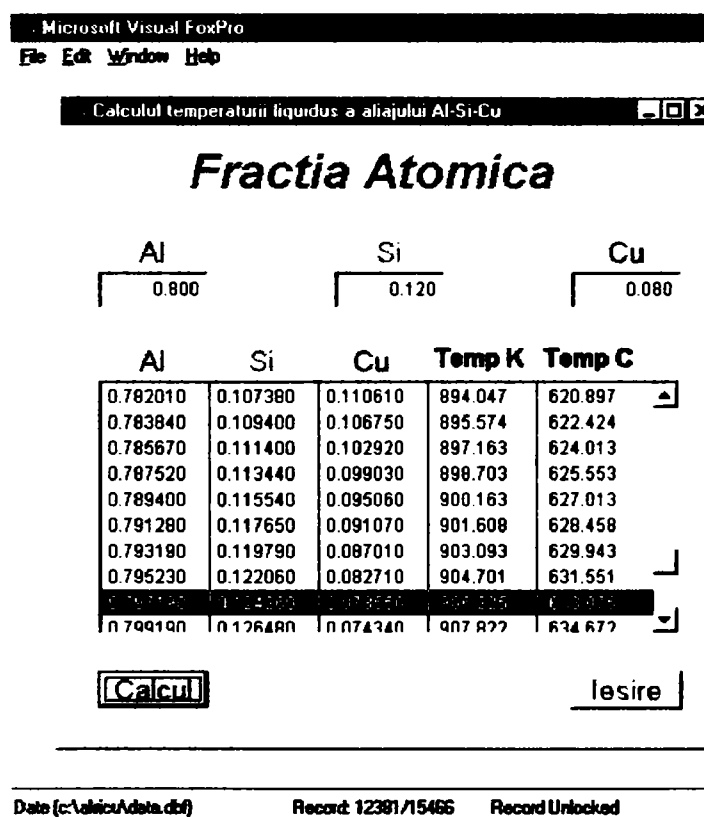
Fig. 6.35 Proiecția pe triunghiul Gibbs a izotermelor din zona eutecticelor ternare. Zonele delimitate de izoterma de  $476,4^{\circ}\text{C}$ .

S-a conceput un program în Microsoft Visual FoxPro, executabil sub Windows, de calcul rapid al temperaturii liquidus pentru sistemul ternar Al-Cu-Si, ce utilizează baza de date a modelului matematic al suprafeței liquidus, indicându-se compoziția exprimată în % de masă (fig. 6.36) sau fracție atomică (fig. 6.37) a componentelor (vezi Anexa: Programe).



Date (c:\alnicu\data.dbf)      Record: 6362/8583      Record Unlocked

Fig. 6.36 Calculul temperaturii liquidus pentru concentrația componentelor dată în % de masă



Date (c:\alnicu\data.dbf)      Record: 12381/15466      Record Unlocked

Fig. 6.37 Calculul temperaturii liquidus pentru concentrația dată în fracție atomică.

### 6.6 Concluzii

- Din modelul matematic grafic al suprafeței liquidus s-au selectat (computerizat) 15467 puncte de pe suprafață cu coordonatele :  $x_{Al}$ ,  $x_{Si}$ ,  $x_{Cu}$ , (% atomice) și temperatura (K). Cu aceste date, cu programul STATISTICA 5, s-a calculat ecuația de aproximare a suprafeței liquidus (6.4) prin regresie multiplă neliniară, selectând în datele de intrare, modelul de aproximare ful-cubic și coeficientul de încredere de 95%.
- Aplicabilitatea practică a ecuației *modelului statistic* (6.4) și a reprezentării grafice (fig. 6.1-6.4), este aceea că permite aproximarea temperaturii de topire a oricărui aliaj de tip (Al-Cu-Si), dacă se cunoaște compoziția sa chimică (% atomice). De asemenea se poate aproxima compoziția aliajului, cunoscând doar temperatura de topire și concentrația unuia dintre componenți de exemplu  $x_{Al}$ , ceilalți doi reprezentând : necunoscuta  $X$ , ( $x_{Cu}$ ) și componentul calculat prin diferență ( $x_{Si}$ ) cu relația :  $x_{Si} = 100 - x_{Al} - X$ .
- Reprezentările grafice (6.1-6.10) în format 3D și 2D permit aprecieri cu privire la comportarea termică a aliajului Al-Cu-Si, în toate variantele de concentrație.
- Figurile (6.11-6.16), arată variația temperaturii de topire în funcție de concentrația fiecărui component al sistemului Al,Cu,Si, prin dreapta de regresie liniară a frecvenței valorilor (temperatură-concentrație) introduse în program, din perimetrul indicat de elipsa de împrăștiere a rezultatelor .
- Experimentul (analiza termică) realizat în condiții de laborator, cu probe de aliaje standardizate (tab. 6.1), utilizând tehnica avansată de măsurare (softul LabView, fig. 6.17) și monitorizarea solidificării aliajelor cu programul de simulare MagmaSoft (tab. 6.2) permite verificarea modelului matematic și aprecierea indicatorilor statistici pentru suprafețele liquidus și solidus, (relațiile 6.1-6.18)
- Proiecția izotermelor de pe suprafața liquidus prin felierea cu ajutorul calculatorului a modelului calculat al acestei suprafețe (fig. 6.34), permite vizualizarea a patru zone cuprinse în perimetrul izotermei de 476,4°C, în care poate fi eutecticul ternar (6.35).
- Programul de calcul al temperaturii liquidus, realizat în Microsoft Visual FoxPro, permite determinarea rapidă a temperaturii de început de solidificare pentru aliajele din sistemul Al-Cu-Si cunoscându-se compoziția acestora, prin utilizarea bazei de date a modelului matematic al suprafeței liquidus (fig.6.36-6.37, Anexa : Programe)

---

## CAPITOLUL VII

### CONCLUZII GENERALE

#### **7.1 Concluzii asupra lucrării**

Tehnica actuală utilizează o gamă variată de materiale, cele mai multe fiind aliaje binare, ternare sau polinare. Tendința generală manifestată intens în ultimele decenii este matematizarea progresivă în cercetarea materialelor, utilizarea din ce în ce mai mult a metodelor matematice și a calculului computerizat.

Diagramele de echilibru fazic și diagramele de variație a proprietăților în funcție de compoziția și parametri tehnologici, precum și modelele matematice analitice și experimentale, reprezintă la ora actuală documente științifice fundamentale ale materialologiei, în ele fiind concentrate principalele corelații ale acestei științe.

Tema lucrării de doctorat se înscrie pe această direcție aducându-și contribuția la studierea echilibrelor fizico-chimice în sistemul Al-Cu-Si.

În vederea elaborării lucrării, au fost apelate cunoștințe și documentări din diferite domenii cum ar fi:

- știința materialelor;
- chimie-fizică (termodinamică chimică, echilibre fizico-chimice);
- matematică (statistică, utilizarea unor funcții sofisticate de tip B-spline, calcul de probabilitate, ecuații de regresie);
- tehnici de măsurare a diferiților parametri (temperatură, concentrație);
- informatică (soft-uri: MathCAD 2000 Professional, CurveExpert, 3D Studio Max, Statistica 5, Microsoft Visual FoxPro);

- 
- modelare matematică bazată pe ecuații analitice din termodinamică, pe date experimentale din literatura de specialitate și pe calcule statistice;
  - optimizare (verificarea gradului de adecvanță și aproximare a modelelor în raport cu prognoza reală).

În consecință, în cazul lucrării, s-au efectuat următoarele:

- Urmărind obiectivul tezei de doctorat ce îl constituie contribuția la studierea echilibrelor fizico-chimice în sistemele condensate, s-a conceput un model matematic statistic pentru diagrama de echilibru fazic a sistemului ternar Al-Cu-Si.

- S-au studiat diagramele binare Si-Al, Al-Cu, Cu-Si, determinându-se ecuațiile analitice și funcțiile empirice statistice, optimizate, ale curbelor liquidus (cap. II,III,IV), cu datele experimentale din literatura de specialitate.

- Pentru stabilirea ecuațiilor analitice ale curbelor liquidus care separă domeniul monofazic lichid de domeniul bifazic în care componentul solid are proprietăți termice și termodinamice cunoscute, au fost aplicate trei modele de calcul pentru: soluția lichidă ideală ( $\Delta C_p=0$  și  $\Delta C_p \neq 0$ ) și neideală de tip regular.

-S-a ales *modelul soluției regulate* pentru curbele:  $T_{Al-E}$  (funcția F3, relația 2.27),  $T_{Si-E}$  (funcția F6, relația 2.39, cap. II) din diagrama de echilibru fazic Si-Al, curba  $T_{Si-E}$  (funcția H2, relația 4.6, cap.IV) din diagrama (Si-Cu) .

- S-a ales *modelul soluției ideale* pentru curba  $T_{Al-E}$  (funcția G1, relația 3.3, cap. III) din diagrama Al-Cu. Calculul ecuațiilor analitice ale curbelor cât și reprezentările lor grafice s-a efectuat cu programul de calcul MathCAD 2000 Professional.

- 
- Ecuatiile empirice ale curbilor liquidus s-au stabilit pentru cazurile când nu au existat date termice și termodinamice ale fazelor solide. Selectarea ecuațiilor optime ale curbilor de echilibru s-a realizat pe baza coeficientului de corelație  $r$  și a erorii standard estimate  $S$ , prin prelucrarea statistico matematică a datelor experimentale din literatura de specialitate, cu programul de calcul statistic *CurveExpert*, (cap. III, IV).
  - Suprafața liquidus este mărginită de curbele liquidus din sistemele binare obținute prin concatenarea funcțiilor pe subdomenii ale intervalului de definiție al fiecărei funcții, selectată după coeficientul de încredere maxim (cap.V).
  - Generarea suprafețelor curbe, liquidus și solidus din diagrama spațială de echilibru fazic a sistemului ternar Al-Cu-Si s-a realizat computerizat utilizând instrumente matematice ce folosesc seturi de funcții matematice complexe care definesc suprafața printr-un set de puncte de control specificate de utilizator. Aceste puncte au rezultat prin prelucrarea matematică a curbilor liquidus și solidus a sistemelor binare Si-Al, Al-Cu, Cu-Si, cu programul de grafică *3D Studio Max*.
  - Diagrama ternară de echilibru fazic, modelată prin calcul matematic și termodinamic, delimitează domeniile de transformare de fază (domeniul monofazic lichid, domeniul bifazic lichid-solid, domeniul fazelor solide) fără a indica numărul și natura fazelor din aceste domenii (fig. 5.21-5.24).
  - Proiecția izotermelor suprafeței liquidus (fig. 5.15) și solidus (fig. 5.19) pe planul triunghiului Gibbs, obținute prin felierea computerizată a suprafeței cu plane paralele orizontale, oferă informații asupra formei fizice și a caracteristicilor termice a fiecărui punct de pe aceste suprafețe.
  - Caracterizarea termodinamico-analitică a sistemului ternar Al-Cu-Si se face după modelul soluției ternare regulate, urmărindu-se modul de calcul al parametrilor de interacțiune binari  $\omega_{\text{Si-Al}}$ ,  $\omega_{\text{Al-Cu}}$ ,  $\omega_{\text{Cu-Si}}$  și al coeficienților de activitate  $\gamma_{\text{Al}}$ ,  $\gamma_{\text{Cu}}$ ,  $\gamma_{\text{Si}}$ , în soluția ternară (cap.V).



- Determinarea ecuațiilor de dependență a *energiei libere Gibbs de exces* ( $G_{ex}$ ) de concentrație și parametrul de interacțiune  $\omega$  (5.63) în sistemele binare (Al-Si, Si-Cu, Cu-Al), permite reprezentarea computerizată cu programul 3D StudioMax, a modelului grafic al suprafeței energiei libere Gibbs de exces în sistemul ternar Al-Cu-Si ( $G_{ex, AlCuSi}$ ), (fig. 5.25-5.27).
- Valorile mari și pozitive (5.68, 5.69) ale parametrilor de interacțiune binari  $\omega_{Si-Al}$  și  $\omega_{Cu-Si}$ , denotă interacțiuni de natură repulsivă între aceste elemente, care în anumite condiții duc la formarea unui domeniu de nemiscibilitate (lacună de solubilitate), a amestecului ternar. Valoarea negativă a parametrului  $\omega_{Al-Cu}$ , (5.70) implică o interacțiune de atracție între aceste elemente.
- Din calculele de variație ale energiei libere Gibbs de exces ( $\Delta G_{ex}$ ) în funcție de concentrație ( $x$ , fracție atomică), în sistemele binare (Si-Al), (Al-Cu), (Cu-Si), considerate neideale, regulate, s-au reprezentat grafic cu programul 3D StudioMax curbele  $\Delta G_{ex} = f(x)$ , pentru sistemele binare și suprafața de variație  $\Delta G_{ex} = f(x_{Al}x_{Cu}x_{Si})$  a sistemului ternar Al-Cu-Si (cap.V, fig. 5.25-5.27).
- Interpretarea statistică a modelului matematic s-a realizat computerizat, prin selectarea unui număr de 15.467 puncte (Anexa: Tabele XLS) de pe suprafața liquidus de coordonate:  $x_{Al}$ ,  $x_{Cu}$ ,  $x_{Si}$  (% atomice), temperatură de topire (K), cu care, în programul *Statistica 5*, s-a determinat ecuația de aproximare a suprafeței liquidus (6.4, cap.VI) prin regresie multiplă neliniară, cu un coeficient de încredere de 95%. Reprezentările grafice în spațiul 3D (fig. 6.1-6.3) cât și proiecțiile pe planul triunghiului de bază (fig. 6.4) permit aproximarea temperaturii pe zone de suprafață (cap.VI).
- Aplicabilitatea practică a ecuației modelului statistic (6.4), constă în aceea că permite prin calcul aproximarea temperaturii de topire a oricărui

---

tip de aliaj din sistemul Al-Cu-Si, dacă se cunosc proporțiile a două din cele trei componente ale sistemului (cap. VI).

- Influența fiecărui component (Al, Cu, Si) asupra variației temperaturii de topire a sistemului metalic Al-Cu-Si, este reprezentată statistic prin dreptele de regresie liniară (fig. 6.12, 6.14, 6.16) de ecuații (6.5, 6.6, 6.7) cu coeficientul de încredere 95% (cap. VI)

- Modelul matematic a fost testat practic, în condiții de laborator (fig. 6.17), utilizând softul LabView pentru înregistrarea automată a temperaturii în analiza termică la răcire, a patru probe de aliaje Al-Cu-Si (tabel 6.1) și cu programul de simulare MagmaSoft. Rezultatele experimentului (fig. 6.18-6.29), permit compararea valorilor obținute din modelul matematic și cele din modelul real pentru materialele din probele studiate (tab. 6.2).

- Testarea modelului matematic pe baza indicatorilor de adecvanță :

1) dispersia de adecvanță  $\sigma^2$  (6.9), pentru suprafața liquidus (6.10) și solidus (6.15);

2) abaterea standard  $S$  (6.11), pentru suprafața liquidus (6.12) și solidus (6.16);

3) coeficientul de corelație  $r$  (3.34), pentru suprafața liquidus  $r=0,912870892$  (6.14) și solidus  $r=0,912870929$  (6.18) duce la concluzia că modelul matematic are un grad de încredere mulțumitor.

- Modelul matematic grafic al suprafeței liquidus, prin proiecția izotermelor (fig. 6.34) permite amplasarea zonei eutecticului ternar în perimetrul izotermei de 476,4°C (fig. 6.35).

- Programul de calcul al temperaturii liquidus, realizat în Microsoft Visual FoxPro, facilitează determinarea rapidă a temperaturii de început de solidificare pentru aliajele din sistemul Al-Cu-Si, cunoscându-se compoziția acestora, prin utilizarea bazei de date a modelului matematic al suprafeței liquidus.

## 7.2 Contribuții personale

La modul general, contribuțiile personale în realizarea acestei teze, constau în abordarea originală a completării studiilor referitoare la echilibrele fizico-chimice a sistemelor binare (Al-Si, Si-Cu, Cu-Al), respectiv a sistemul ternar (Al-Cu-Si). În acest mod s-au abordat o serie de neclarități privitoare la diagramele de echilibru fazic reprezentate în spațiul tridimensional, fapt realizat pe cale computerizată.

Utilizând tehnica de calcul avansată se ușurează atât desfășurarea calculelor matematice cât și a cercetărilor experimentale, soft-urile utilizate (MathCAD 2000 Professional, CurveExpert, 3D Studio Max, Statistica 5, Microsoft Visual FoxPro) permițând scurtarea duratei de timp și mărirea preciziei în efectuarea cercetărilor.

Concret, contribuțiile personale în realizarea tezei de doctorat sunt următoarele:

- Conceperea modelului diagramei ternare Al-Cu-Si prin modelarea matematică a curbelor liquidus din diagramele binare Si-Al, Al-Cu, Cu-Si, în scopul optimizării ecuațiilor acestor curbe.
- Aplicarea modelelor soluției ideale și neideale de tip regular și calculul termodinamico-analitic al curbelor liquidus din diagramele Al-Cu și Cu-Si, cu programul de *MathCAD 2000 Professional* (cap. III, IV). Se obține astfel **modelul analitic** al fragmentelor de curbă liquidus pentru cazul în care sunt cunoscute proprietățile termodinamice ale solidului (funcțiile  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  respectiv  $H_1$ ,  $H_2$ ).
- Selectarea ecuațiilor empirice optime calculate statistic cu programul *CurveExpert* pentru curbele liquidus, pe baza coeficientului de corelație și a erorii standard estimată, utilizând datele experimentale din literatura de specialitate, pentru diagramele Al-Cu, Cu-Si (cap. III,IV). Aceste ecuații

---

reprezintă *modelul experimental* și au fost aplicate pentru fragmentele de curbă liquidus în cazul în care nu s-au cunoscut proprietățile termodinamice ale solidului care se repară (funcțiile G4-G12, respectiv H3-H8).

- Modelarea suprafeței liquidus cu programul *3D StudioMax*, prin concatenarea funcțiilor selectate pentru curbele liquidus, pe intervalele de concentrații corespunzătoare (fig. 5.2-5.5), obținându-se *modelul grafic statistic* al suprafeței liquidus.

- Reprezentarea grafică computerizată a suprafeței liquidus calculată pentru concentrația componentelor Al, Cu, Si exprimată în % atomice și concentrația exprimată în % de masă, în funcție de temperatură (fig. 5.6-5.13).

- Proiecția izotermelor suprafeței liquidus pe planul triunghiului Gibbs (fig. 5.14, 5.15) obținute prin felierea computerizată a suprafeței cu plane paralele orizontale, ce oferă informații asupra formei fizice și a caracteristicilor termice a fiecărui punct de pe aceste suprafețe.

- Generarea suprafeței solidus a sistemului ternar Al-Cu-Si (fig. 5.16-5.18), pe baza datelor din diagramele binare (tab. 5.1) și proiecția izotermelor acestei suprafețe pe planul Gibbs (fig. 5.19, 5.20).

- Reprezentarea intervalului bifazic, lichid-solid cuprins în spațiul dintre suprafața liquidus și solidus (fig. 5.21-5.24).

- *Modelarea fizico-chimico-matematică* a sistemului ternar Al-Cu-Si, considerând soluția ternară neideală, regulată (cap. V).

- Calculul parametrilor de interacțiune binari  $\omega_{\text{Si-Al}}$ ,  $\omega_{\text{Al-Cu}}$ ,  $\omega_{\text{Cu-Si}}$  și al coeficienților de activitate  $\gamma_{\text{Al}}$ ,  $\gamma_{\text{Cu}}$ ,  $\gamma_{\text{Si}}$ , în soluția ternară (cap. V).

- Calculul variației energiei libere Gibbs de exces  $G_{\text{ex}}$  (kcal/mol) în sistemele binare (Al-Si), (Si-Cu), (Cu-Si) și în sistemul ternar Al-Cu-Si (fig. 5.20-5.22).

- 
- Interpretarea statistică a modelului matematic al suprafeței liquidus, prin calculul ecuației suprafeței (6.4) de variabile  $x_{Al}$ ,  $x_{Cu}$ ,  $x_{Si}$  (% atomice) și temperatura (K), cu programul de calcul *Statistica 5*.
  - Reprezentările grafice ale suprafeței statistice ternare, în spațiu (fig. 6.1-6.3) și în plan (fig. 6.4-6.5).
  - Reprezentările statistice ale temperaturii în funcție de două componente (fig. 6.6-6.8) și aprecierea temperaturii de topire a aliajelor de diverse compoziții de Cu și Si, în anumite intervale de compoziție a Al (fig.6.9-6.10).
  - Determinarea cu programul *Statistica 5* a ecuațiilor de regresie liniară pentru fiecare component (6.5-6.7) și a reprezentării dreptelor de regresie liniară (fig. 6.12, 6.14, 6.16) a frecvenței valorilor (temperatură-concentrație) introduse în program, cu un coeficient de corelație de 95%.
  - Reprezentarea elipsei de împrăștiere a rezultatelor (dispersia) la același coeficient de corelație de 95% (fig. 6.11, 6.13, 6.15).
  - **Planificarea experimentului fizico-chimic** prin conceperea instalației de măsurare (fig. 6.17) și prelucrarea datelor experimentale ( fig 6.18-6.29).  
Utilizarea programelor de calcul computerizat MathCAD 2000 Professional, 3 D StudioMax, CurveExpert, Statistica 5, LabWiev, MagmaSoft, Microsoft Visual FoxPro.
  - Compararea modelului calculat cu modelul real (tab. 6.2, fig. 6.30-6.33).
  - **Testarea modelului matematic al suprafeței liquidus și solidus** pe baza indicatorilor de adecvanță: dispersia de adecvanță  $\sigma^2$ , abaterea standard  $S$ , coeficientul de corelație  $r$ , (6.1, 6.9-6.18).
  - Aplicarea modelului matematic, la aprecierea zonei de compoziție în perimetrul izotermei de 476,4°C în care se află eutecticul ternar, la proiecția izotermelor suprafeței liquidus pe triunghiul Gibbs.

- 
- Conceperea unui program în Visual FoxPro executabil sub Windows (Anexa: Programe) care permite determinarea rapidă a temperaturii liquidus din baza de date a modelului matematic al suprafeței liquidus, pentru sistemul ternar Al-Cu-Si, cunoscând compoziția exprimată în % de masă (fig. 6.36) sau fracție atomică (fig. 6.37).
  
  - Realizarea Anexei prin scriere unui CD (700 MB) ce conține:
    - Diagramele binare Al-Si, Si-Cu, Cu-Al;
    - Proprietăți Al-Cu-Si (graficele de variație ale proprietăților fizice în funcție de temperatură, pentru aliajele AlSi6Cu4, AlSi9Cu3, AlSi12Cu, din baza de date MagmaSoft);
    - Tabele XLS ( tabele XL cu rezultatele experimentului și a modelului statistic);
    - Fișiere Stat (fișiere din programul Statistica 5, tabele, grafice, histograme);
    - Max script-uri (script-urile utilizate în programul MagmaSoft pentru construirea modelului grafic al suprafețelor);
    - Poze (pozele în extensie bmp. și jpg. obținute pe parcursul realizării lucrării);
    - Avi-uri (imagini în mișcare)
    - Programe (softul programului de calcul al temperaturii de început de solidificare, care folosește baza de date a modelului matematic al suprafeței liquidus).

---

**BIBLIOGRAFIE**

- 1- ALOMAN, A, -Teoria diagramelor de echilibru, Editura Academiei Române, București 1999, p.22, 64-66, 141, 591, 667, 796-798, 843.
- 2- ALOMAN, A -Echilibre fazice în sisteme unare, binare, ternare și cuaternare, București, Editura PRINTECH 1999, p.247,248
- 3- ALOMAN, A, -Modelarea termodinamico- matematică a echilibrelor fazice binare, Editura Bren, București, 2001, p.32
- 4- ALOMAN, A, TALOI, D, -Termodinamica analitică computerizată a aliajelor Bi-Cd, Editura Printech, 1999, p.175
- 5- ALOMAN, A, -Diagrame de echilibru fazic ternare, Editura Printech 1999, p.9-12
- 6- ALOMAN, A, -Fazele și compoziția chimică a materialelor, Editura Bren 2001, p.46-47
- 7- ALOMAN, A, -Statistică și probabilitate în experimentul științific, Editura Matrix Rom, București 1988, p.35-55
- 8- ALOMAN, A, -Ecuatii pentru calculul termodinamic al curbilor de transformare de fază din diagramele de echilibru binare, *Noutăți în metalurgie*, v.3, nr.1, 1996, p.3-49
- 9- ALOMAN, A. – Structura materialelor. Structura electronică și legătura chimică, Editura Semne, București, 2000, p.3
- 10- ALOMAN, A, -Elemente de termodinamică pentru știința materialelor, v.1-2, Institutul Politehnic, București, 1992, p.792
- 11- AYE, H., LUPIS, C.H.P. -Numerical techniques of the calculation of binary phase diagrams, *Metalurgical transactions*, v.6A, nr.5, 1975, p.1049-1056

- 
- 12- BALE, C. W., PELTON, A.D. -Mathematical representation of thermodynamic properties in binary systems and solution of Gibbs-Duhem equation, *Metalurgical transaction*, v.5A, nr.11, 1974, p.2323-2337
  - 13- BATALIN, G.I, BELOBORODOVA, E.A, STUKALO, V.A, GONGHARUK, -*Russian Journals of Physical Chemistry*, 45 Nr.8, 1989, p.2007-2009
  - 14- BATALIN, G.I, BELOBORODOVA, E.A, STUKALO, V.A, GONGHARUK, -*Russian Journals of Physical Chemistry*, 42 Nr.3, 1988, p.781-784
  - 15- BOURCEANU, G, -Fundamentele termodinamicii chimice, Editura Univesității Al. I. Cuza, Iași 1998, p.551
  - 16- BREZEANU, M, și colaboratorii, -Chimia metalelor, Editura Academiei, București, 1990, p.102
  - 17- BROUWER N, OONK, H.A.J, -A direct method for deviation of thermodynamic excess functions from T-x phase diagrams, I- Possibilities and limitations., *Zeitschrift für physikalische Chemie, Neue Folge*, v.105, nr.3-4, 1977, p.113-123
  - 18- CASTANET, R., s.a, -Experimental determination and computation of the phase diagrams from their thermodynamic functions, *Calphad*, v.3, 1979, p.205-222
  - 19- CASTELLAN, G. W, -Physical Chemistry, California, 1971
  - 20- CĂLIN, M, PETRESCU, M, -*Buletinul Științific de Chimie și Știința Materialelor*, Institutul Politehnic București, Nr. 54 (3-4), 1992, p.151-157
  - 21- CHANG, A, Y. YAN, -A thermodynamic analysis of the Cu-Si system, *Journal Alloy Compounds*, 2000, p. 308, p.221-229



- 
- 22- CHANG, A, Y. YAN, -Calculated phase diagrams of Aluminium alloys from binary Al-Cu to multicomponent comercial alloys, *Journal Alloy Comounds*, 2001, p.151,320
  - 23- CHANG, A., SMITH, J.F.- Calculation of the phase diagrams and thermochemistry of alloy phases, *Warrendale, PA, The Metallurgical Society of the AIME*, 1980, p.286
  - 24- CHIREEV, V.A, -Curs de chimie-fizică, Editura Tehnică, București 1954, traducere din limba rusă, p.312
  - 25- CHROMIK, R.R, NEILS, W.K., COTTS, E.J, -Thermodynamic and kinetic study of solid state reaction in the Cu-Si system, *Journal of Applied Physics*, vol.86, no.8, oct.1999, p.4273-4281
  - 26- CIORĂNESCU NENIȚESCU, E,- Enciclopedia de chimie, vol VI, Editura Științifică și enciclopedică, București, 1989, p.287
  - 27- COLAN, H, -Studiul metalelor, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983, p.76
  - 28- COX, J.D., WAGMAN, DD., MEDVEDEV V.A, CO -Key Values for Thermodynamics, *Hemisphere Publishing Corp.*, New York, USA, 1989,p.7-12
  - 29- CRIȘAN, M, ANGHEL, A. -Tranziții de fază și fenomene critice, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1983, p.12
  - 30- DAVĂDOV, A. S, -Teoria corpului solid, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1982, p.255
  - 31- DEDGE, B, -Chemical engineering thermodynamics, McGraw-Hill Company Inc., New York- London, 1987, p.69
  - 32- DEVEREUX, O.F.- Topics in metallurgical thermodynamics, New York, Willey, 1983, p.576
  - 33- DINSDALE, A.T, - SGTE (Scientific Group Thermodata Europe) Data for pure elements. *Calphad*, v.15, 1991, p.319-427

- 
- 34- DRAGOMIR, I, -Teoria proceselor Siderurgice, Editura Didactică și Pedagogică, București 1985, p.188
- 35- DRĂGULESCU, C, PETROVICI, E, Introducere în Chimia anorganică modernă, Editura Facla, Timișoara, 1973, p.142
- 36- EVERDEL, M. H, - Introduction to chemical thermodynamics, Editura Revolucionaria, Institutul Cubano del Libero, 1975, p.203
- 37- FOU DOT, F., OCHIN, P., HARMELIN, M.G., FRIES, S.G., JANZEN, T., SPENCER,P.J., LIANG, P., SEIFERT, H.J. - Experimental Investigation of Ternary Invariant Reactions Predicted by Thermodynamic Calculations to the Al-Cu-Mg System. Proceedings of the XXIV JEEP, *Jornees d'Etudes des Equilibres Entre Phases*, Nancy 1998, p.173-176
- 38- GERU, N, -Metalurgie fizică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981, p.103-121
- 39- GLASTONE, S, -Teoretical Chemistry, Editura Van Nostrand, New York, 1981
- 40- GOLUMBA, M , MEHEDINȚEANU, M, -Tehnologia materialelor, Editura Didactică și pedagogică, București, 1983. p.156
- 41- GRECU, N, -Metalurgie fizică, Editura Didactică și Pedagogică București, 1981, p.213-216
- 42- GUMINSKI, K, -Termodinamica proceselor ireversibile, Editura Academiei Republicii Populare Române, 1964, p.21
- 43- HILDEBRAND J.H., s.a, -Regular and related solutions. Editura Van Nostrand, New York,1970, p.228
- 44- JAMES, A.M., M.P., LORD, M.P., -Macmillan's Chemical and Physical Data, Editura Macmillan, London, UK, 1992, p.88
- 45- KANIBOLOTSKV, D.S, BIELOBORODOVA, - Thermodynamic properties of boundary system in ternary Al-Cu-Si, Al-Fe-Si and Al-Fe-Ge, systems, - Kiev, Ukraine, 2001

- 
- 46- KARAPETYANTS, M, -Chemical Thermodynamics, *Mir Publishers Moscow* 1975, traducere în limba engleză 1978, p.359-362
- 47- KAYE , G.W.C., LABY, T.H. - *Tables of physical and chemical constants*, Editura Longman, London, UK, ediția a 15-a, 1993
- 48- KIRKWOOD, J. G, OPPENHEIM I, -Chemical Thermodynamics, Editura McGraw- Hill, New York, 1981
- 49- KITTEL, C, -Introducere în fizica corpului solid, Editura Tehnică București, p.324
- 50- KOZLOVSKAIA, V.M., RUBINSTEINR, N, -Rasciot rastvorimsti i davleniia para dlea sistem poluprovodnik-primes. *Fizika tviorodogo tela*, v.3, nr.11, 1961, p.3354-3362
- 51- LAIBER, V, DAVID, D, -Calculatoare electronice în industria chimică, Editura Tehnică, București, 1977, p.136
- 52- LĂZĂRESCU, I. - Aluminiul, Editura Tehnică, București, 1978, p.25
- 53- MA, D, SAHM, P.R,- Primary Spacing in Directional Solidification of Materials, *Metallurgical Transactions. A*, 29A, 1998, p.1113-1119
- 54- MACAROVICI, C, -Analiza chimică cantitativă anorganică, Editura Academiei RSR, București, 1979, p.396
- 55- MARIN, D,- Metale de înaltă puritate, Editura Tehnică, București, 1988, p.5,101,248
- 56- MASSALSKI, T.B, s.a, -Binary alloy phase diagrams, V.1-3, *Materials Park*, Ohio, ASM International, 1990, p.233, 301,507.
- 57- MULLER, A, Matematical description of solidification cooling curves of pure metals, *Materials Research*, Vol. I, Nr.1, Porto Alegre, 1998, Brazilia, p.29-38
- 58- MURRAY, J.L, -Al-Cu (Aluminium-Cooper), *Int.Met.Rev.*, 30(5), 1985, p.17

- 
- 59- NEGOIU, D, -Tratat de chimie anorganică, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1985, p.273
- 60- NESTLER, B., WHEELER, A. A., -An Anisotropic Multiphase-Field Model: Interfaces and Junctions. Modeling of Casting, *Welding and Advanced Solidification VIII*, Editat de B. G. Thomas, C. Beckermann, Warrendale: TMS 1998, p.541-548
- 61- OLESINSKI R.W, ABBASCHIAN, G.J. -The Cu-Si System, *Buletin of Alloy Phase Diagram*, v7, Nr.2, 1986, p170-178
- 62- OPREA, F, TALOI, D, -Teoria proceselor metalurgice, Editura Didactică și Pedagogică, București 1978, p.260
- 63- PASCOE, G, MACKOWIAK, J, -The application of simple models to the calculation of possible phase boundaries in binary equilibrium phase diagrams from simple free-energy/concentration function, *Journal of The Institute of Metals*, v.98, 1970, p.253-256
- 64- PELTON, A.D, SCHMALZRIED, H., STICHER, J. -Matemathical Description of Solidification Cooling Curves of Materials, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v.4, 1979, p.1103
- 65- PERAKIS, J, CHATILLON, C, PATTORET, A, -Chimie Physique- *Academia de Științe Paris*, Seria C, 276, 1973, p.1513-1516
- 66- PLĂVIȚIU, C.N, -Termodinamica, Editura Victor, București 2000, p.308
- 67- PRIGOGINE, I, - Introduction a la thermodynamique des processus irreversibles, Editura Dunod, Paris, 1988, p.75-83
- 68- PRIGOGINE, I, DEFAY, R, Chemical thermodynamics, Longmans Green &Co, London-New York, Toronto, 1984
- 69- RIPAN, R, LITEANU, I. -Chimia metalelor, Editura Didactică și pedagogică, București, 1977, p.98
- 70- RUNYAN W.R, Silicon semiconductor technology, McGraw-Hill , New York, 1965, p.57

- 
- 71- SCHÖNBERGER, E, NIAC, G. -Chimie-fizică, Vol. II, Editura Tehnică, București, 1970, p.103
- 72- SCHUMANN, H. -Metalurgie fizică, Ed. Tehnică, București,1962, p.558,559
- 73- SCHUMM, R.H., D.D. WAGMAN, D.D. BAILEY, S., W.H. EVANS, V.B, *Technical Notes*, Parker in National Bureau of Standards (USA) 1973, p.270-271 ; 270-278.
- 74- SEEBELBERG, M.,TIADEN, J. -Simulations of Binary Eutectic Microstructures Using the Multi-Phase-Field Method. Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification VIII. Editat de B. G. Thomas, C. Beckermann, Warrendale: TMS 1998, p.557-564
- 75- SOMMER, F, CHOI DAE KUE, PREDEL, B, *Zeitschrift für Metallkunde* , Nr. 80 (5), 1989, p.366-369
- 76- STEINBACH, G. J. SCHMITZ, -Direct numerical simulation of solidification structure using the phase field method, *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification*, v.VIII, Editat de B. G. Thomas, C. Beckermann, Warrendale: TMS 1998, p.521-532
- 77- STEINBACH, I., B. KAUERAUF, C. BECKERMANN, J. GUO, Q. LI, -Three-Dimensional Modeling of Equiaxed Dendritic Growth on a Mesoscopic Scale. *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification* v.VIII, Editat de B. G. Thomas, C. Beckermann, Warrendale: TMS 1998, p.573-580
- 78- STERNBERG, S, DANESȘ, F, -Termodinamica chimică aplicată, București, Editura Academiei, 1978, p.400
- 79- STERNBERG, S, LANDAUER, O, -Chimie-fizică, Editura Didactică și Pedagogică, București 1981, p.226
- 80- STOICA, L, CONSTANTINESCU, I, s.a, -Chimie generală și analize tehnice, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1991, p.144

- 
- 81- STOICA, L, CONSTANTINESCU, I, MĂRCULEȚIU, V.T,  
-Chimie pentru metalurgi, Editura Tehnică, București, 1987, p.197-224
- 82- STROGANOV G.B, s.a.' Splavâ aluminiia s kremniem',  
*Metallurghia*, Moscova, 1977, p.272
- 83- STULL D.R., SINKE, G.C, -Thermodynamic properties of the  
elements, *American Chemical Society*, Washington DC, , 1956
- 84- TALOI, D, BRATU, C, -Optimizarea proceselor metalurgice,  
Editura Didactică și Pedagogică, București, 1983, p.14,45,54,69,96
- 85- TALOI, D, FLOREA, O, Teoria proceselor metalurgice, Editura  
Didactică și Pedagogică, București, 1978, p.128-175,260
- 86- TIADEN, J., B. NESTLER, H.J., DIEPERS, I. STEINBACH, The  
Multiphase-Field Model with an Integrated Concept for Modelling  
Solute Diffusion, *Physica*, Metals Park, Ohio ,1998, p.73-86
- 87- Trușculescu, M. -Studiul metalelor, Editura Didactică și  
Pedagogică, București, 1977, p.328
- 88- VAINȘTEIN, B.K, -Cristalografia modernă, Vol.I, Editura  
Științifică și Pedagogică, București, 1989, p.97-100
- 89- VÂLCU, R, -Termodinamica proceselor ireversibile, Editura  
Tehnică, București, 1982
- 90- VERMEȘAN, E, IONESCU, I, -Chimie metalurgică, Editura  
Didactică și Pedagogică București, 1981, p.191
- 91- WANG, T.H, CISZEK, T.F, -Incorporation of Cu and Al in thin  
layer silicon grow from Cu-Al-Si, *Conference Record of the Twenty-  
Fourth IEEE. Photovoltaic Specialists Conference*, Hawai, 1994,  
p.1250
- 92- WELLS, A.F, -Structural inorganic chemistry (Ediția a VI-a),  
Clarendon Press-Oxford, 1965. p.402

- 
- 93- WEST D.R.F. -Ternary equilibrium diagrams, Chapman and Hall, New York ,1982, p.160
- 94- ZURADA, M JACEK, -Introduction to Artificial Neural Systems (ISBN 0-534-95460-X ) PWS Publishing Company, Hardcover, 1992
- 95- \*\*\* Addison Wesley Publishing Company, California, 1981
- 96- \*\*\* *ASM Handbook. Vol.3. Alloy phase diagrams.* Materials Park, Ohio, ASM, 1992, 3-12/(79Cha)p.600
- 97- \*\*\* HÜTTE, - Manualul Inginerului. Fundamente, Editura Tehnică, Copyright c, București, 1995, p.F23
- 98- \*\*\*Metals Handbook., American Society for Metals. Ediția a 10-a, v.1-4, Materials Park, Ohio,1993
- 99- \*\*\*Metals Handbook. ASM, Vol 8. Metallography, structures and phase diagrams. Metals Park, Ohio, 1992
- 100- \*\*\* Revista de Turnătorie, Nr. 3/2000, p.21
- 101- \*\*\*World Wide Web presentation of Chemicool Periodic Table is © Copyright 1996-99 by David D. Hsu
- 102- \*\*\*Ludecke, D., Z., *Metallkde.* Vol 77, (1986), p278-283.
- 103- \*\*\*GTT's Technical Thermochemistry Web Page.
- 104- \*\*\* MAGMA SOFT, GeissereiTechnologie GmbH D-52072 Aachen, Germany.
- 105- \*\*\* MathCAD 2000 Professional – Mathsoft Inc. Cambridge, MA, SUA
- 106- \*\*\* CurveExpert 1.3 Copyright © 1995-2001, Daniel Hyams, Microsoft Corporation, SUA, 1993
- 107- \*\*\* 3D StudioMax, 5.0 Portions Copyrighted © 1989–2002 mental images GmbH & Co. KG Berlin, Germany.
- 108- BAICU, R., VOLOVICI, D.- Sisteme de prelucrare grafică, Editura Albastră, Cluj-Napoca, 1999, p.332-347.

- 
- 109- TODINCĂ, T., GEANTĂ, M. – Modelarea și simularea proceselor Chimice, Editura politehnica, Timisoara, 1999, p.163-175.
- 110- RUJA, I. –Tehnica reglării automate, Editura Eftimie Murgu, Reșița 1998, p.172-174.
- 111- PERJU, D., COFAN, N. – Mathematical modeling of some chemical processes using graphs, *Buletin for Applied Mathematics. PAMM*, Budapest, 832/92, LXIII/ p.225/233
- 112- PERJU, D., KOHN, D. – Heat Transfer by Conduction in an Unsteady State Regim, Through a Heterogene Wall III Pneumatic modeling, *Chem. Bull." Politehnica"Univ. Timișoara*, vol.41 (55) 1996, p.105-121
- 113- DEAKY, A., PERJU, D., TODINCĂ, T., - Contribuții la măsurarea temperaturii cu rezistențe pneumatice turbulente. *Buletinul Științific și Tehnic IPT seria Chimie*, tom 25(39), fasc.2, 1980, p.71.
- 114- \*\*\*\*Colecție STAS (STAS 7122-65) Statistica matematică în tehnică; Seria tehnică A, 59, Editura de Stat pentru imprimate și publicații, 1966, p.33.
- 115- RESA, D s.a., - Probleme de statistică rezolvate pe calculator, Editura Facla, Timișoara, 1984.p. 122-156.
- 116- CEAUȘESCU, D., -Utilizarea statisticii matematice în chimia analitică, Editura Tehnică, București, 1982, p.100-110.
- Lucrările comunicate și publicate de autoarea tezei:
- 117- GROPȘIAN, Z., CZIPLE, F. -*Asupra metodelor de determinare experimentală a echilibrelor în sisteme solid-lichid*, Un sfert de veac de la fondarea învățămîntului superior la Reșița, 25-26 Octombrie 1996, p.195
- 118- CZIPLE, F. -*Influența solvenților în cristalizarea din soluții*, Un sfert de veac de la fondarea învățămîntului superior la Reșița 25-26 Octombrie 1996, p.203



- 
- 119- CZIPLE, F., FILIP, T. -*Entropia într-un K-experiment chimic*, Un sfert de veac de la fondarea învățămîntului superior la Reșița 25-26 Octombrie 1996, p.207
- 120- GROPȘIAN, Z., CZIPLE, F. -*Influența adaosurilor asupra formei cristalului*, Un sfert de veac de la fondarea învățămîntului superior la Reșița, 25-26 Octombrie 1996, p.199
- 121- CZIPLE, F. -*Probabilitatea termodinamică de stare și entropia*, Analele Universității Eftimie Murgu, Reșița, 2001, p.333
- 122- CZIPLE, F., ALEXANDRU, C. -*Variația funcțiilor termodinamice la apariția defectelor structurale*, Analele Universității Eftimie Murgu, Reșița, 2001, p.341
- 123- CZIPLE, F. - *Model de reprezentare a suprafeței liquidus din diagrama spațială a sistemului ternar Al-Cu-Si prin modelarea termodinamico-matematică computerizată a curbelor liquidus din diagramele binare*, Analele Universității Eftimie Murgu, Reșița, 2002, p. 163
- 124- CZIPLE, F. - *Calculul termodinamic al unei curbe liquidus din diagrama de echilibru fazic a sistemului binar Al-Cu, în cazul soluției lichide ideale*, Analele Universității Eftimie Murgu, Reșița, 2002, p.157
- 125- CZIPLE, F. -*Caracterizarea termodinamică a soluțiilor ternare regulate. Aplicație la sistemul Al-Cu-Si*, Analele Universității Eftimie Murgu, Reșița, 2002, p.153