UNIVERSITATEA TEHNICĂ
DIN CLUJ-NAPOCA

Dan Anastasiu POP

SUPERALIAJE PE BAZĂ DE CROM OBŢINUTE PRIN ALIERE MECANICĂ. MECANISMUL ALIERII

EDITURA CURS
Cluj-Napoca
2017

Pe copertă: Imagini AFM (imagine topografică, imagine 3D şi imagine de fază) ale unei pulberi (Cr80Fe20)Al5.

Editor: dr. Monica Hriscu
Recenzia: dr. Traian Marinca

EDITURA CURS • COMENZI ONLINE

Al. Padin nr. 12 apt. 35, 400508 Cluj-Napoca, România
tel. 0727-305103, contact@edituracurs.ro
www.edituracurs.ro

© 2017. Toate drepturile aparțin reprezentanților legali ai autorului.
Reproducerea parțială sau totală a conținutului acestei lucrări
este permisă numai cu acordul scris al reprezentanților legali ai autorului.

Descrierea CIP a Bibliotecii Naţionale a României

POP, DAN-ANASTASIU
Superaliaje pe bază de crom obţinute prin aliere mecanică : mecanismul alierii / Dan Anastasiu Pop. - Cluj-Napoca : Curs, 2017
Conține bibliografie
ISBN 978-606-94084-5-2

66

Tiparul: SC Mega Print SRL, Cluj-Napoca

PRINTED IN ROMANIA

Cuprins

Cuvânt înainte 6

ASPECTE GENERALE

1. Introducere 9
2. Proprietăţile fizice şi chimice ale cromului 15
   2.1. Caracterizarea generală a elementelor din grupa VIb din care face parte cromul 16
   2.2. Stare naturală. Obţinere 17
   2.3. Proprietăţi 17
   2.4. Combinaţiile cromului în starea de oxidare +2 (combinaţii cromoase) 18
   2.5. Combinaţiile cromului în starea de oxidare +3 (combinaţii cromice) 19
   2.6. Combinaţiile cromului în starea de oxidare +6 22
   2.7. Combinaţii halogenate 24
   2.8. Combinaţii ale cromului în alte stări de oxidare 25
3. Utilizarea cromului în oţeluri 26
   3.1. Oţeluri aliate. Generalităţi 26
   3.2. Oţeluri aliate cu crom 28
   3.3. Oţeluri aliate de scule 31
   3.4. Oţeluri rapide 32
   3.5. Oţeluri inoxidabile aliate cu crom 32
   3.6. Oţeluri aliate anticorozive şi refractare 35
   3.7. Influenţa cromului în elaborarea fontelor 37
4. Cromul în aliaje neferoase 38
   4.1. Bronzuri cu crom 38
   4.2. Aliaje cu baza de nichel cu crom 39
   4.3. Aliaje industriale Ni-Cr-Fe 42

ASPECTE EXPERIMENTALE

5. Descrierea morii cu bile folosite în cadrul experimentelor 44
   5.1. Domeniul de utilizare 44
   5.2. Caracteristici generale 44
   5.3. Determinarea volumului containerelor de măcinat 47
   5.4. Consideraţii privind câmpul de acceleraţii în containerele morii planetare cu bile 50
   5.5. Discuţia rezultatelor modelării matematice a morii 54

6. Analiza prin difracţie cu raze X 59
   6.1. Adâncimea de la care difractometrul extrage informaţie 59
   6.2. Metodă experimentală pentru determinarea „grosimii infinite” 61
   6.3. Rezultate 62
   6.4. Absorbţia razelor X în straturi eterogene 65

7. Comportarea pulberii de fier în procesul de măcinare 69
   7.1. Analiza granulometrică a pulberii de fier supusă procesului de măcinare 69
   7.2. Analiza microscopică a morfologiei pulberii de fier măcinate 85
   7.3. Analiza prin difracţie cu raze X a pulberii de fier măcinate 85
   7.4. Comportarea pseudo-vâscoasă a pulberilor supuse măcinarii mecanice 93

8. Comportarea compoziţiilor de pulberi crom-fier supuse măcinării 95
   8.1. Consideraţii introductive 95
   8.2. Analiza granulometrică a compoziţiilor de pulberi crom-fier supuse măcinării 96
   8.3. Analiza prin difracţie cu raze X a compoziţiilor de pulberi crom-fier supuse măcinării 107
   8.4. Evoluţia parametrului cristalografic pentru crom şi fier în cazul pulberilor studiate 126
   8.5. Determinarea dimensiunii cristalitelor pulberilor măcinate 142
   8.6. Consideraţii asupra depunerii de pulbere pe dispozitivele de măcinare 158
   8.7. Investigarea morfologiei pulberilor măcinate prin microscopie optică 164

9. Analiza rezultatelor 168
   9.1. Integrarea rezultatelor cu datele din literatura de specialitate 168
   9.2. Difuzia în stare solidă – mecanismul de bază al alierii mecanice 177
   9.3. Sumarul rezultatelor. Posibile direcţii viitoare de studiu 181

10. Contribuţii originale 187

Bibliografie personală selectivă 192
Bibliografie generală 193
Anexe 202

Cuvânt înainte

Dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți superioare celor deja existente, precum și modificarea şi îmbunătățirea caracteristicilor materialelor de uz curent prin obținerea lor prin metode neconvenționale, de neechilibru, sunt la ora actuală două direcții majore de cercetare pe plan mondial. Dezvoltarea de noi materiale și obținerea de materiale cu performanțe îmbunătățite se pot face cu ajutorul unei multitudini de tehnici, dintre care una de o deosebită importanță, atât din punct de vedere aplicativ, cât și din punct de vedere științific, este grupul de tehnici de sinteză cunoscut sub denumirea de mecanosinteză. În acest grup de tehnici de sinteză de neechilibru a materialelor sunt cuprinse, printre altele, măcinarea mecanică, alierea mecanică și măcinarea reactivă. Acest grup de tehnici este cunoscut de câteva decenii și există numeroase date cu privire la sinteza de materiale prin această metodă pe o gamă largă de sisteme, atât metalice, cât și nemetalice. Raportările cu privire la rezultatele cercetărilor efectuate utilizând această tehnică diferă de la un sistem studiat la altul. Prin această tehnică se pot obține materiale cu o structură nanocristalină (dimensiunea grăuntelui cristalin fiind mai mică de 100 nm), extindere de solubilitate sau faze metastabile. Un bun exemplu în ceea ce privește extinderea solubilității în stare solidă este sistemul cupru-fier. Un alt exemplu este obținerea de nanoparticule de ferită de zinc ($ZnFe_2O_4$) care au o ordonare feromagnetică; obținerea feritei de zinc prin metode de echilibru induce o ordonare paramagnetică în material la temperatura camerei. Termenul de aliere mecanică este utilizat în special la obținerea de aliaje și compuși metalici.

Lucrarea de față abordează tehnica alierii mecanice în sistemul crom-fier, obținerea de superaliaje pe bază de crom prin această tehnică, precum și descrierea mecanismului alierii în sistemul amintit. Pe lângă abordarea complexă din punct de vedere științific și tehnic, cartea are şi un pronunțat caracter didactic. Abordarea problemelor este de așa natură realizată, încât și un cititor mai puțin avizat în știința și ingineria materialelor ar putea avea o lectură plăcută din care să înțeleagă, în mare, fenomenele și mecanismele

discutate. Aici se simte mâna dascălului, a omului care formează oameni, care știe să spună lucruri multe și complicate pe înțelesul celor mulți, mai mult sau mai puțin avizați. Cartea se adresează, deopotrivă, studenților la știința și ingineria materialelor, chimie sau fizică, precum și cercetătorilor în domeniile menționate anterior, care vor să își îmbunătățească cunoștințele în ceea ce privește alierea mecanică și mecanismul alierii, cu precădere în sistemele pe bază de crom.

Ca un dascăl desăvârșit, autorul pune cititorul mai întâi în temă asupra sistemelor la care va face referire, dându-i în prima parte date esențiale cu privire la crom, aliajele cromului, compușii acestuia, precum și date cu privire la aplicațiile materialelor pe bază de crom. Capitole speciale sunt dedicate prezentării utilizării cromului în oțeluri și aliaje neferoase.

Mai mult de trei sferturi din carte este dedicată aspectelor experimentale, investigării probelor obținute prin aliere mecanică, precum și discutării rezultatelor cercetării prin strânsă corelare cu rezultatele raportate în literatura de specialitate. Un aspect deosebit de important al lucrării îl reprezintă utilizarea unui aparat matematic pentru a descrie fenomenele și mecanismele, aparat matematic de cele mai multe ori complex. În multe cazuri, autorul ne propune pentru diverse probleme un model matematic care poate fi adaptat la alți parametri de măcinare. Lucrarea reprezintă un ghid, riguros realizat, pentru utilizarea tehnicii alierii mecanice. De asemenea, sunt propuse soluții tehnice ingenioase pentru evitarea unor probleme de actualitate în alierea mecanică, cum sunt depunerile de material pe pereții containerelor sau fenomenul de dispunere și alunecare a bilelor în canale circulare pe durata măcinării mecanice. Tehnicile de investigare utilizate sunt tehnici curente utilizate în cercetarea materialelor, autorul corelând datele obținute prin aceste tehnici diverse pentru o foarte bună înțelegere a fenomenelor.

Modul de abordare al problemelor este unul poate mai rar întâlnit. În fiecare capitol ni se explică ce și mai ales de ce s-a realizat, care a fost scopul efectuării cercetărilor la fiecare pas. Capitolele se încheie de regulă cu concluzii și se descrie modul în care sunt exploatate mai departe datele obținute. De asemenea, ni se sugerează alte moduri în care pot fi utilizate datele prezentate.

Autorul subliniază deopotrivă direcțiile de perspectivă privind continuarea cercetă-rilor, direcții care sunt detaliate într-o bună măsură. Lucrarea prezintă referințe biblio-

grafice generale și şi o bibliografie personală selectivă pe această tematică. La finalul lucrării regăsim anexe în care sunt prezentate câteva lucrări publicate în reviste de specialitate în domeniul știința și ingineria materialelor, atât în engleză, cât şi română, unde autorul și-a publicat o parte din cercetările întreprinse.

La momentul scrierii acestui material, autorul era un dascăl cu experiență, iubit și respectat de către elevi și colegi și, totodată, un cercetător cu o bogată experiență în domeniul alierii mecanice, cu multiple colaborări la activ. Această carte este în acelaşi timp prima și ultima lăsată nouă moștenire de către dascălul și cercetătorul Dan Anastasiu Pop (Nuţu, pentru cei apropiați). Poate că Dumnezeu a vrut să-l aibă mai aproape de El, să-l aibă dascăl şi partener de discuții pe teme de cercetare în Rai, privându-ne pe noi de acest privilegiu, și l-a luat de lângă noi la o vârstă la care multora, poate, nici prin gând nu ne trece că ni s-ar putea întâmpla așa ceva.

Dr. Traian Florin MARINCA
Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

ASPECTE GENERALE

1. Introducere

Cromul este unul din cele mai versatile şi mai larg răspândite elemente de aliere în oţeluri. El măreşte rezistenţa la coroziune şi oxidare, este un agent de durificare, îmbunătăţeste rezistenţa la uzură şi creşte domeniul de rezistenţă util în zona temperaturilor înalte. Cromul este un constituent de neînlocuit în toate oţelurile inoxidabile; mai mult de 70% din cromul folosit pentru fabricarea oţelurilor se regăseşte în oţeluri cu diferite grade de inoxidabilitate. Urmează, în consumul cantitativ de crom, oţelurile aliate de construcţii (majoritatea din ele conţinând mai puţin de 3% crom), oţelurile pentru scule, superaliajele şi alte aliaje cu destinaţie specială; deşi adesea sunt produse şi aliaje cu un procent înalt de crom, ele sunt produse în cantitate mică, de aceea ocupând un loc mai puţin important în statistica întregii utilizări a cromului.

Republica Sud-Africană deţine mai mult de 70% din zăcămintele mondiale cunoscute şi este unul din liderii exportului. Zimbabwe, cu 25% din rezervele cunoscute, este de asemenea un furnizor major. Rezerve moderate are Kazahstanul, care are însă o rată mare de producţie. Turcia, Finlanda şi Brazilia au de asemenea zăcăminte semnificative.

Abundenţa cromului în scoarţa Pământului este relativ mare, dar factori politici şi economici au limitat în mod artificial sus-amintita abundenţă. În consecinţă, conservarea cromului a devenit obiectul unor studii intensive. În vreme ce asemenea programe au o eficacitate limitată, proprietăţile unice ale cromului ca element de aliere, ca în oţelurile inoxidabile, vor menţine, fără niciun dubiu, un nivel înalt al cererii.

Aproximativ jumătate din cromul folosit pentru producerea oţelurilor provine din deşeuri. Restul de crom provine în mod obişnuit din ferocrom, din care sunt disponibile mai multe forme comerciale.

Principalele impurităţi în ferocrom sunt carbonul şi siliciul. În mod obişnuit, concentraţia de carbon este cea care diferenţiază sub aspectul preţului diferitele forme de

ferocrom existente în comerţ. Reorientarea metodelor de producţie spre dubla rafinare, cum sunt AOD (argon oxygen decarburization), CLU (Creusot-Loire-Uddeholm) etc., a condus la creşterea folosirii ferocromului cu concentraţie mare de carbon. Ferocromul cu compoziţie scăzută de carbon, altă dată extrem de răspândit, este acum folosit în special pentru ajustări chimice finale în producţia de oţeluri inoxidabile. Alt aliaj ferocrom cu concentraţie joasă de carbon, folosit altă dată pe scară largă, este ferocromul cu siliciu. Ferocromul cu concentraţie mare de carbon, sau cel puţin categoriile denumite în mod comun ca adaosuri de crom, rămâne cel mai folosit pentru producţia de oţeluri inoxidabile sau oţeluri aliate. Ferocromul cu concentraţie înaltă de carbon, gradul 6-8%C, 65-70%Cr, a fost pentru mult timp standardul pentru industrie. Disponibilitatea redusă a raportului Cr:Fe înalt a făcut sa scadă preţurile, raportul Cr:Fe scăzut a făcut Africa de Sud mai atractivă şi a forţat industria de oţel să facă o schimbare spre folosirea pe scară largă a adaosurilor de crom. Ferocromul este disponibil, în general, în două categorii de concentraţii de crom: 63-67% şi 50-55%. Conţinutul este, în mod obişnuit de circa 5-12% pentru categoria de 63% crom şi de maximum 8% pentru categoria de 56% crom. Siliciul va fi între 2-4% în adaosul de crom, depinzînd de conţinutul de carbon. Carbonul şi siliciul au o relaţie inversă în topirea ferocromului (concentraţie mare de carbon şi mică de siliciu şi respectiv invers).

Industria a dezvoltat un număr mare de compoziţii de specialitate pentru a servi nevoile unei mari varietăţi de aplicaţii. De exemplu, ferocromul cu concentraţie mică de carbon poate fi furnizat într-o gamă de concentraţii de carbon mergând de la 0,010% maximum şi până la 0,25% maximum. Producţia de ELC (extra low carbon) inoxidabil este o aplicaţie tipică, în timp ce categoriile intermediare de 0,015% şi 0,05% carbon de ferocrom cu concentraţie joasă de carbon vor fi utilizate la producerea de superaliaje obţinute prin topire în vid, oţeluri inoxidabile obişnuite cu concentraţie joasă de carbon, precum şi în producţia de oţeluri jos şi înalt aliate, inclusiv categorii de oţeluri inoxidabile rezistente la coroziune şi temperaturi înalte. Alte aplicaţii pentru compoziţiile speciale ale ferocromului cu concentraţie joasă de carbon sunt ferocromurile cu concentraţii mici de carbon, azot şi concentraţii mici de carbon, azot şi siliciu. Ultimele două sunt folosite în mod frecvent ca un substitut pentru crom în producţia anumitor aliaje rezistente la temperaturi înalte sau aliaje pe bază de nichel. Pentru a substitui cromul în producţia de componente pentru echipamente nucleare se foloseşte un ferocrom cu concentraţie joasă de carbon şi cu o

concentraţie foarte mică de cobalt. Ferocromul rafinat cu concentraţie mare de carbon asigură un conţinut mic de siliciu şi titan. Ferocromul cu concentraţie mare de carbon, 8-10% C, este folosit pentru producerea aliajelor rezistente la temperaturi înalte şi la abraziune, deoarece conţine atât crom, cât şi carbon. Silico-ferocromul a fost folosit în producerea ferocromului cu concentraţie mică de carbon şi în producerea oţelurilor inoxidabile, în anii 1950, din cauza preţului scăzut. Două forme sunt disponibile: 40/43 şi 36/40. Utilizarea acestor aliaje este în declin datorită folosirii crescânde a rafinării AOD.

Cromul metalic pur se obţine fie pe cale aluminotermică, fie pe cale electrolitică. Cromul obţinut pe cale electrolitică necesită o a doua etapă de rafinare pentru reducerea carbonului, etapă care nu este necesară pentru cromul obţinut aluminotermic.

Cromul metalic este folosit în special în superaliaje şi alte aliaje rezistente la temperaturi înalte, în care elementele reziduale prezente în ferocrom (C, Si, Co, Fe, O, N, P, S, etc.) nu permit folosirea acestuia din urmă. Alte aliaje binare de crom aluminotermic disponibile pentru aliaje speciale sunt cromul cu concentraţie mare de carbon şi cromul cu molibden.

Oţelurile conţinând cel puţin 12% Cr sunt considerate inoxidabile, rezistente la oxidare şi coroziune datorită existenţei unui strat protector de oxid pe suprafaţa oţelului, subţire, dar extrem de aderent. Cel mai larg răspândit oţel inoxidabil este tipul 304, care conţine aprox. 18% crom şi 8% nichel. Este folosit în aplicaţii în industria chimică, în arhitectură, la autovehicule, în industria alimentară şi în alte aplicaţii de natură funcţională sau decorativă. Majoritatea oţelurilor inoxidabile ale seriei 300 pot fi privite ca modificări ale tipului de baza 18/8, cu compoziţii schimbate din motive metalurgice sau de rezistenţă la oxidare/coroziune. Astfel, tipul 304L are o restricţie de maximum 0,03% carbon pentru a se evita coroziunea intergranulară; tipurile 321 şi 347 conţin mici adaosuri de titan şi niobiu pentru acelaşi motiv; tipul 316 şi varianta lui cu concentraţie joasă de carbon, 316L, sunt uşor bogate în crom şi nichel şi conţin 2-3% molibden pentru creşterea rezistenţei la coroziune în fisuri. Tipul 310, cu 25% crom şi 20% nichel, are o mare rezistenţă la oxidare şi poate fi folosit la camere de ardere şi schimbătoare de căldură unde apar temperaturi înalte. Multe tipuri de oţeluri inoxidabile (seria 300 şi altele) pot fi modificate prin adăugarea de sulf şi seleniu pentru îmbunătăţirea prelucrabilităţii.

Tipul 409 este cel mai popular dintre oţelurile inoxidabile feritice şi este larg folosit în sistemele de evacuare şi în rezervoarele de combustibil. Dacă nichelul lipseşte, este mai

ieftin decât oţelurile austenitice. Tipul 410, o clasa martensitică, şi varianta modificată cu siliciu în concentraţie joasă, tipul 403, sunt folosite extensiv pentru producerea de palete pentru turbine de abur sau pentru producerea unor componente precum: valve, componente pentru pompe, mânere, paravane. Cuţitele se fabrică din tipul 440C, un oţel inoxidabil martensitic bogat în crom şi carbon. Până la 1% Cr se găseşte în majoritatea standardelor AISI/SAE (American Iron and Steel Institute / Society for Automotive Engineers) pentru oţeluri aliate, incluzând cele ale seriilor 41XX, 50XX, 51XX, 61XX, 86XX and 94XX. Oţelurile pentru rulmenţi, ca AISI 52100, conţin până la 1,5% crom pentru o rezistenţă mărită la uzură şi coroziune. Oţelurile carburate şi nitrurate conţin crom (ca în seriile Nitralloy), deoarece cromul are o afinitate puternica pentru carbon şi azot. În acest caz, cromul este folosit în combinaţie cu alte carburi sau nitraţi (vanadiu, aluminiu sau molibden) pentru a se forma învelişuri subţiri, dar foarte dure de nitraţi.

Cromul măreşte rezistenţa oţelurilor la acţiunea hidrogenului. Oţelurile cu crom, sau cu crom şi molibden, au fost multă vreme materiale standard în aplicaţii unde există o atmosferă cu concentraţie mare de hidrogen: combinate petrochimice, rafinării, conducte solicitate la temperatură mare etc. Se crede că, fiind stabilă la temperaturi înalte, carbura de crom rezistă la acţiunea reducătoare a hidrogenului prezent în aceste medii. Din aceleaşi cauze este folosită şi în oţelurile pentru construcţii. Aceste oţeluri vor avea o rezistenţă mărită la fluaj. Oţelurile folosite la temperaturi înalte vor conţine cantităţi crescute de crom şi molibden, depinzând de temperatura de lucru necesară pentru oţelurile respective. Conţinutul de crom se întinde în intervalul dintre min. 1,25% până la valorile maxime care apar în oţelurile inoxidabile austenitice şi în oţelurile rezistente la temperatură/coroziune.

Cromul este cel mai important element folosit în producerea oţelurilor de scule, după carbon. Carburile cromului, alături de cele ale vanadiului şi ale altor constituenţi, asigură rezistenţa necesară la frecare şi uzură. Cum s-a menţionat mai sus, cromul are tendinţa de a favoriza creşterea grăunţilor şi, deoarece majoritatea oţelurilor pentru scule necesită temperaturi înalte de austenitizare, se adaugă de asemenea şi vanadiu.

În tabelul 1.1 sunt prezentate aliajele existente pe piaţă [2-6] care conţin mai mult de 50% crom în procente de masă în compoziţia lor. După cum se observă, toate acestea sunt sub formă de pulberi metalice, ceea ce justifică un interes aparte pentru elaborarea acestora prin aliere mecanică. Datele provin de pe site-ul www.matweb.com, care cuprinde aproximativ 40.000 de materiale şi reprezintă cea mai mare bază de date din domeniu.