Contribuţii la studiul unor straturi speciale: straturi supraconductoare de temperatură înaltă şi straturi de înaltă duritate

Teză de doctorat

Autor: Mihaela Cătălina Stegărescu

11 May 2004

In memoriam
Dr. Constantin Constantin

MULŢUMIRI

Mulţumesc pe această cale şi exprim profunda mea recunoştinţă D-lui Profesor Doctor MIHAI POPESCU pentru întregul sprijin şi permanenta îndrumare acordate cu generozitate pe parcursul realizării acestei lucrări.

Rămân profund îndatorată D-lui Dr. Constantin Constantin pentru formarea mea ca cercetător şi pentru toate sfaturile acordate pe parcursul întregii mele activităţi.

Doresc să mulţumesc în mod deosebit D-lui Profesor Walter Hoyer de la Universitatea Tehnică Chemnitz, Germania, pentru îndrumarea atentă şi sfaturile utile pe care mi le-a acordat pe parcursul bursei de doctorat "Marie Curie Felowship". Mulţumesc de asemenea, Dr. F. Kleinsteuber din IPMT Chemnitz pentru sprijinul acordat în prepararea straturilor ultradure.

Doresc să exprim mulţumirile mele D-lui Prof. Dr. George Filoti pentru încrederea, ajutorul şi sfaturile acordate.

Datorez mulţumiri colaboratorilor apropiaţi şi colegilor din Institut pentru sprijinul si încurajările oferite, care într-un fel sau altul, m-au ajutat să duc la bun sfârşit această lucrare.

Mulţumesc părinţilor mei pentru tot ce au făcut pentru mine.

Nu în ultimul rând, mulţumesc celor dragi pentru întelegerea şi sprijinul oferite cu generozitate pe toată perioadă necesară pregătirii şi redactării prezentei lucrari.

Mulţumesc călduros stimaţilor referenţi pentru promptitudinea şi solicitudinea cu care au acceptat să facă parte din comisie.

Cuprins

Capitolul 1

Introducere

Cuvântul *ceramic* provine din grecescul *keramos* sau din sanscrită, având întelesul de *a arde, ars*[1]. Vechii greci, foloseau cuvântul pentru a descrie produsele obţinute prin acţiunea de ardere a pământului. Cele mai vechi materiale ceramice care au fost descoperite de către arheologi datează de circa 24000 de ani î.Chr. Din timpurile cele mai vechi tehnologiile de preparare au fost în mod constant dezvoltate prin prisma utilizării acestora de la simplele obiecte decorative preistorice la complexitatea materialelor ceramice dintre zilele noastre.

Între timp, cuvântul a căpătat semnificaţia unei clase largi de materiale. Ceramicile sunt de regulă materiale formate dintr-un amestec de compuşi conţinând oxigen şi metaloxizi, având în marea majoritate a cazurilor o structură internă de tip cristalin. Ca majoritatea compuşilor chimici, proprietăţile acestora sunt dictate de tipul de atomi, de legăturile chimice dintre aceştia şi de structura sau de modul de aranjare a atomilor în reţeaua cristalină. Majoritatea materialelor ceramice au legături chimice de tip covalent şi ionic, şi pot prezenta structură de tip cristalin, amorf sau combinaţia lor. Structura atomică are efecte asupra proprietăţilor chimice, termice, magnetice, electrice sau optice. Datorită proprietăţilor extrem de variate şi remarcabile în acelaşi timp, ceramicile se folosesc într-o multitudine de aplicaţii practice. Câteva dintre proprietăţile acestora se referă la duritate, rezistenţă la umiditate, rezistenţă la oxidare, supraconductibilitate. În ceea ce priveşte aplicaţiile, ceramicile se folosesc în electronică, telecomunicaţii, industria construcţiilor,

[1] Dicţionar Latin-român, Editura Humanitas.

aeronautică sau în nanotehnologie.

Cele două tipuri de ceramici care vor fi studiate în lucrarea de faţă, sunt materialele ceramice supraconductoare de temperatură înaltă şi materialele ceramice ultradure. Mai exact, vor fi prezentate rezultatele obţinute în domeniul obţinerii şi investigării straturilor ceramice de temperatură înaltă YBCO şi BSCCO precum şi rezultatele obţinute în domeniul straturilor ceramice ultradure de carbură de titan şi de ferocianură.

Capitolul 2 este dedicat prezentării generale a teoriei supraconductorilor şi proprietăţilor acestora. După un scurt istoric al domeniului şi al trecerii în revistă a caracteristicilor stării supraconductoare, expunerea se va axa pe prezentarea materialelor supraconductoare de temperatură înaltă. Două tipuri de materiale ceramice supraconductoare vor fi descrise pe larg în ultima secţiune a capitoului. Acestea sunt sistemele ceramice supraconductoare care au fost preparate şi investigate ulterior sistemele pe bază de ytriu (YBCO) şi sistemele pe bază de bismut (BSCCO).

În capitolul 3 se vor prezenta rezultatele obţinute prin selectarea metodelor de depunere a straturilor supraconductoare din sistemele pe bază de ytriu şi bismut şi prin studierea proprietăţilor specifice ale acestora. Vor fi prezentate metodele de obţinere a ţintelor supraconductoare, metodele de depunere utilizate pentru obţinerea straturilor spupraconductoare şi influenţa straturilor tampon. În ultima secţiune a capitolului se va studia o aplicaţie de tipul heterostructură supraconductor-feroelectric.

Materialele ultradure sunt materiale de tip ceramic care, datorită legăturilor chimice puternice între atomi, prezintă rezistenţă crescută la acţiunea de deformare plastică a unei forţe externe aplicate. Cea mai mare parte a lucrării se va ocupa cu studiul carburii de titan. În capitolul 4, vor fi investigate o serie de probe care prezintă un strat de TiC depus prin CVD[2] pe diverşi suporţi de oţeluri speciale. Investigarea probelor a fost făcută prin analiza structurală de difracţie de radiaţii X şi analiză microdurimetrică. S-a urmărit modul în care structura şi tipul suporţilor folosiţi influenţează proprietăţile fizice ale straturilor de carbură de titan. Capitolul prezintă în prima secţiunea o descriere introductivă a domeniului materialelor ultradure, a proprietăţilor acestora şi a caracteristicilor generale ale metodelor de depunere (cu accent pe metoda de depunere a straturilor studiate[3]).

[2]Chemical Vapour Deposition.

[3]Straturile de TiC au fost depuse prin CVD la IPMT- Chemnitz, Germania, în cadrul colectivului condus de Dr. F. Kleinsteuber.

Sectiunea 4.3 a capitolului 4 este dedicată dezvoltării unei metode de durificare bazată pe un procedeu termochimic, materialul folosit pentru studiu fiind o ferocianură de potasiu.

În capitolul 5 al lucrării vor fi prezentate rezultatele măsurătorilor de stres rezidual (tensiuni reziduale)în straturile de carbură de titan studiate din punct de vedere structural şi microdurimetric în capitolul 4. În secţiunea introductivă se face o prezentare generală a unor analize complementare existente în literatură precum şi o prezentare a tipurilor de stres rezidual existente în structurile cristaline. Secţiunea 5.2 a capitolului se ocupă cu definirea conceptelor fundamentale necesare analizei macrostresului prin experimente de difracţie de radiaţii X. Se insistă asupra definiţiilor, clasificărilor şi asupra metodei de determinare utilizate, prin detalierea explicită a formulelor de calcul. Rezultatele experimetale şi analiza acestora vor fi expuse în secţiune 5.3. Metoda de analiză a stresului este cu precădere metoda triaxială prin care se calculează matricea completă a stresului rezidual. În ultima parte a secţiunii dedicată rezultatelor obţinute se efectuează o analiză amănunţită a matricii stresului rezidual. Analiza întreprinsă are în vedere cu precădere interpretarea componentelor de forfecare ale stresului rezidual. Interpretarea rezultatelor se face prin utilizarea unui formalism de determinare a valorilor maxime ale componentelor de forfecare din suprafaţa stratului de carbură de titan şi ale componentelor de forfecare perpendiculară. Concluziile sunt arătate în ultima secţiune a capitolului, interpretările rezultatelor fiind efectuate în strânsă corelaţie cu studiile prezentate în capitolul 4.

Lucrarea se încheie cu un capitol de concluzii care cuprinde sinteza rezultatelor obţinute în capitolelele 3, 4 şi 5. Teza mai cuprinde un capitol de anexe. Acestea detaliază câteva caracteristici ale matricilor de rotaţie ale unui sistem de referinţă şi ale matricilor simetrice, precum şi demonstraţii ale formulelor utilizate în analiza stresului rezidual din capitolul 5.

Capitolul 2

Supraconductibilitatea: aspecte teoretice

La sfârsitul anilor 1980 cercetările în domeniul supraconductibilităţii au luat o mare amploare dupa ce Bednorz şi Müller în 1986 au descoperit "supraconductorii de temperatură critică înaltă", decoperire recompensată în 1987 cu premiul Nobel.

Supraconductorii au două proprietăţi unice care îi pot face din punct de vedere tehnologic foarte importanţi. În primul rând rezistenţa lor electrică nulă permite transportul de curent fără pierderi. Această proprietate şi-a găsit deja aplicabilitatea în bobinele magneţilor supraconductori din aparatele RMN şi se speră că întroducerea în reţelele naţionale de distribuţie elctrică va fi o veritabilă revoluţie tehnologică. În al doilea rând supraconductorii resping tot fluxul magnetic din interiorul lor şi sunt expulzaţi de un câmp magnetic. Cercetările din anii 1986 şi cele care au urmat şi-au atins scopul. Acum se caută un supraconductor care să funcţioneze la temperatura camerei fapt care face ca cercetările în domeniu să rămână deschise.

2.1 Descoperirea supraconductorilor

În 1908 Kammerling Onnes a reuşit să lichefieze heliul, ceea ce a deschis drumul a numeroase experienţe asupra comportamentului materialelor la temperatură joasă. După cum se ştie, plecând de la măsurătorile de conductivitate, rezistenţa electrică a unui metal scade cu scăderea temperaturii. În 1911 Onnes măsurând variaţia conductivităţii mercurului în funcţie de temperatură, a fost surprins să constate că la 4,2 K rezistenţa se anulează brusc [1]. El a numit acest fenomen supraconducţie. Temperatura la care se manifestă este temperatura critică (de supraconducţie), T_c. Ulterior, folosind o metodă inductivă s-a determinat pe un cilindru de plumb o valoare a rezistenţei electrice mai mică de $10^{-25}\Omega$, ceea ce justifică aproximaţia că, în momentul instalării fenomenului de supraconductibilitate în solid, valoarea conductibilităţii electrice tinde spre infinit, respectiv rezistenţa electrică spre zero (figura 2.1).

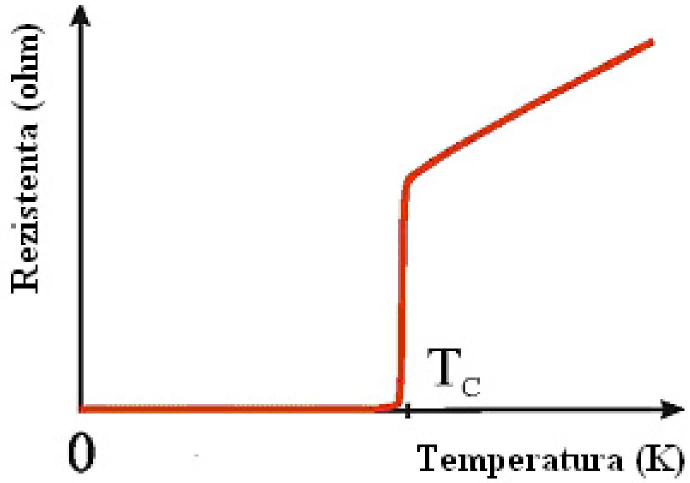


Figura 2.1: Variaţia rezistenţei electrice cu temperatura pentru un supraconductor.

Din punct de vedere termodinamic are loc o tranziţie de speţa a II-a, cu un salt în căldura specifică. Fenomenul a fost explicat, prin faptul că în principiu, doi electroni care se mişcă în cristal pot suferi o interacţie indirectă atractivă care contrabalansează interacţia directă de respingere coulombiană. Unul dintre electroni suferă o ciocnire inelastică cu nodurile reţelei cristaline. Cel de-al doilea electron va resimţi acest lucru, starea lui energetică fiind influenţată de modificarea poziţiei de echilibru a reţelei. Acest schimb energetic face posibilă o interacţie de tip atractiv între cei doi electroni care formează astfel o stare legată denumită "pereche Cooper". Interacţiunea de tip atractiv dintre aceştia este modelată teoretic prin introducerea unor cvasiparticule sau excitaţii din solid (fononi, unde de spin, etc). Pentru supraconductorii clasici este arătat faptul că interacţia atractivă a electronilor participanţi la formarea perechii Cooper este mediată de către fononii reţelei cristaline.

Timp de 20 de ani s-au pus în evidenţă mai mult de 20 de elemente metalice şi de aliaje care pot prezenta fenomenul de supraconductibilitate. În figura 2.2 este prezentată evoluţia cronologică a temperaturilor critice în materialele supraconductoare. Cercetările întreprinse în această perioadă au condus de asemenea la descoperirea unui efect nou în 1933 de către Meissner[1].

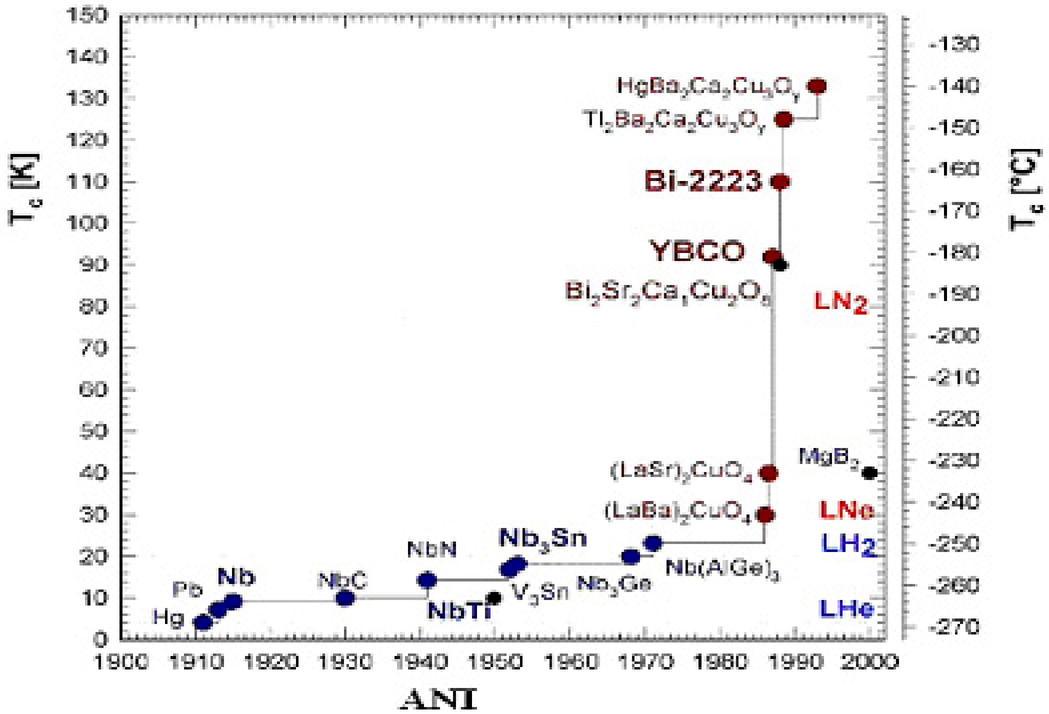


Figura 2.2: Evoluţia cronologică a temperaturii de tranziţie pentru materialele supraconductoare.

[1]Efectul Meissner se referă la comportamentul supraconductorilor în câmp magnetic.

Metale supraconductoare

Metalele supraconductoare reprezintă un număr de 48 de elemente, prezentând tranziţii la temperaturi joase şi foarte joase, unele numai sub presiune sau ca straturi subţiri. Descoperirea lor a fost posibilă numai în urma dezvoltării tehnicilor criogenice la temperaturi apropiate de zero absolut. Ca o completare, putem aminti că aproape toate elementele de tranziţie (excepţie fac cele cu ordonare magnetică) sunt supraconductoare. Aceste elemente de tranziţie au o conductibilitate electronică foarte mică, ceea ce indică o densitate scăzută de stări la nivelul Fermi. Ca urmare a electronilor "d" participanţi la legăturile covalente "d-d"[1] şi a formării cu preponderenţă a perechilor "d-d" în locul perechilor Cooper, aceste elemente vor prezenta tranziţia N/S (normal/supraconductor) la T_c mult mai scăzut.

Valoarea maximă a temperaturii critice pentru metalele pure supraconductoare[2] este T_{cmax}= 10 K.

Aliaje supraconductoare şi compuşi intermetalici

Deoarece metalele pure supraconductoare prezentau temperaturi critice foarte mici, s-a încercat găsirea unor compoziţii chimice pentru care temperatura critică să fie mai mare. Acest lucru a fost făcut prin alierea a două sau mai multe elemente ce pot forma aliaje neordonate de tip soluţii solide sau aliaje ordonate de tip compuşi intermetalici.

Soluţiile solide au fost formate de regulă între metalele vecine din sistemul periodic ca Nb-Ti, Nb-Zr, Nb-Zr-Ti, având $T_c < 10$K. Aceşti supraconductori erau cei mai larg folosiţi în tehnică sub formă de sârme sau cabluri compozite multifilamentare.

În decursul timpului au fost cercetate practic toate soluţiile solide binare şi multe soluţii ternare. Dintre acestea aliajele Mo-Re prezentau valori mai ridicate ale T_c cuprinse între $(11 \div 14)$ K.

Din categoria aliajelor ordonate cei mai importanţi au fost compuşii intermetalici cu structură din clasele A15, C14 şi B-2. Compuşii A15 prezentau o structură de tip A_3B, unde A erau elemente ca Nb, V, Ti, Zr iar B sunt elemente ca Al, Si, Ga şi Ge. Aceşti compuşi prezintă o conductibilitate termică şi electrică ridicată, iar legătura este covalent-metalică. De remarcat este faptul că aceşti compuşi intermetalici prezintă temperaturi critice înalte,

[2] T_c= 9,25 K pentru Nb.

fără ca elementele componente să aibă T_c ridicate, uneori ele nefiind supraconductoare. Cu toate acestea, cea mai ridicată temperatură de tranziţie pentru această clasă o prezintă compusul intermetalic Nb_3Ge cu T_c= 23,2K.

Materiale magnetice supraconductoare

Descoperirea în 1977 a ordonării magnetice a ionilor de pământ rar (RE) în compuşii ternari supraconductori $RERh_4B_4$ (tetraboruri) a provocat creşterea interesului pentru coexistenţa supraconductibilităţii cu ordinea magnetică. Astfel se deosebesc două categorii:

- Supraconductorii magnetici, care la răcire prezintă întâi o tranziţie N/S, la temperatura T_{c1}, starea supraconductoare fiind distrusă de ordonarea magnetică a momentelor localizate, având loc o tranziţie de revenire la normal, dar ordonată magnetic, la temperatura $T_{c2} < T_{c1}$.
- Materiale magnetice supraconductoare în care ordinea magnetică este distrusă de cuplajul supraconductor la o temperatură mai joasă.

La concentraţii foarte mici ale impurităţilor magnetice apare o uşoară scădere a T_c ca urmare a influenţei atomilor de impuritate asupra reţelei gazdă, datorată interacţiei de schimb a electronilor cu spinii atomilor de impuritate, întârziind corelaţia supraconductoare. La concentraţii mai mari, starea supraconductoare este distrusă datorită efectului paramagnetic.

Cei mai cunoscuţi supraconductori magnetici sunt:

- tetraborurile - XrH_4B_4 , unde X =Y, Th, RE, care prezintă o structură tetragonală iar $T_c^{max} \simeq$ 11,5 K. Astfel pentru $ErRh_4B_4$, în absenţa câmpului magnetic se observă o tranziţie paramagnetic normal/supraconductor (P/S) la T_{c1} = 8,7K şi o a doua tranziţie supraconductor/normal (S/N), de revenire la starea normală, dar ordonată magnetic la T_{c2} = 0,93K, relevată de dependenţa căldurii specifice.
- calcogenidele (faze Chevrel) - $REMo_6X_8$ cu X = S, Se cu structură romboedrică şi $T_c^{max} \simeq$ 1,5K. Şi în compusul calcogenid $HoMoS_8$ găsim aceeaşi comportare, el prezentând tranziţie la T_{c1} = 1,8K iar revenirea la starea normală, dar ordonată magnetic, are loc la T_{c2} = 0,7K.

Materiale oxidice supraconductoare

Cercetările inaugurate de Bednorz şi Müller asupra rolului valenţelor mixte ale metalelor de tranziţie i-au determinat pe aceştia să-şi îndrepte atenţia spre o noua clasă de compuşi, compuşii oxidici supraconductori. Cercetarea de noi supraconductori oxidici începută de aceştia a avut la bază ideea dopării cu ioni Jahn-Teller (V, Ni, Cu).

Ionii de Ni^{3+} sau Cu^{2-} sunt caracterizaţi de o puternică interacţie a electronilor din cauza deformării locale a reţelei cristaline. Interacţia puternică a ionilor datorită deformaţiei reţelei, are ca rezultat formarea de perechi de polaroni. Cu toate acestea, studiile pe compuşi dopaţi cu Ni nu au dat rezultate satisfacătoare. În aceste condiţii, în 1985, Bednorz şi Müller au abordat oxizii pe bază de Cu. Pornind de la compuşii oxidici de cupru conţinând La şi Ba, prin variaţia raportului La^{3+}: Ba^{2+} în aceştia era uşor de controlat valenţa şi concentraţia cuprului. Astfel, în ianuarie 1986, măsurând conductivitatea în aceşti compuşi cu diverse concentraţii de bariu, aceştia au descoperit o scădere dramatică a rezistivităţii pentru temperaturi de până la 35K [3]. Confirmarea finală a naturii supraconductoare şi a tranziţiei de fază a fost obţinută după verificarea efectului Meissner.

Publicarea acestui rezultat a atras atenţia mai multor cercetători şi la scurt timp s-a confirmat apariţia supraconductibilităţii în ceramica de tipul LaMCuO, unde M=Ba, Sr, Ca.

În februarie 1987, grupul profesorului C.W. Chu de la Universitatea Houston în colaborare cu grupul profesorului M.K. Wu de la Universitatea din Alabama, înlocuind La cu Y a obţinut T_c=90K. Faza supraconductoare a noului compus $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO) cu deficit de oxigen avea structura perovskitică. Această descoperire, în care temperatura de tranziţie este deasupra temperaturii azotului lichid (77K), a dus la apariţia unei noi clase de supraconductori denumiţi supraconductori de temperaturi înalte (HTS).

Aceştia se pot clasifica în trei clase:

- Compuşi necupraţi cu structură perovskitică, de tipul $BaBiO_3$.
- Compuşii cupraţi perovskitici de tipul ABX_3, din care fac parte sistemele YBaCuO, BiSrCaCuO, TlBaSrCaCuO şi HgBaSrCaCuO.

[3] Rezultatul a fost publicat în septembrie 1986, în lucrarea cu titlul "Possible High Temperature Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System"[2].

- Compuşi cupraţi cu structură pseudo-perovskitică de tipul A_2BX_4 din care fac parte compuşii M_2CuO_4, cu M =Nb, Ce, Sr.

2.2 Proprietăţi magnetice

Meissner şi Ochsenfeld [3, 4] au observat că atunci când un material supraconductor era răcit sub temperatura sa critică expulzează în întregime fluxul magnetic din interior (figura 2.3). Deoarece câmpul magnetic $\vec{B} = \mu\vec{H}(1+\chi)$ pentru $\vec{B} = 0$ avem $\vec{\chi} = -1$, ceea ce înseamnă că supraconductorii sunt complet diamagnetici. Dacă câmpul magnetic este aplicat unui supraconductor fluxul magnetic este exclus şi supraconductorul respinge un magnet.

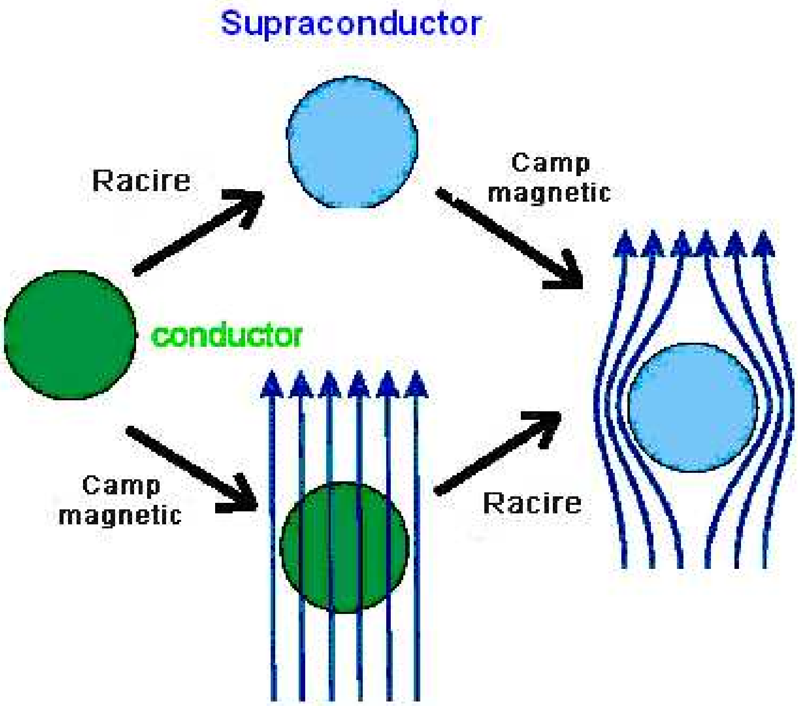


Figura 2.3: Efectul Meissner în supraconductori.

Diagrama stării termodinamice a unui supraconductor este arătată în interiorul volumului din figura 2.4. Volumul este limitat de cei trei parametri specifici: temperatura critică T_c, câmpul magnetic critic H_c şi densitatea critică de curent J_c.

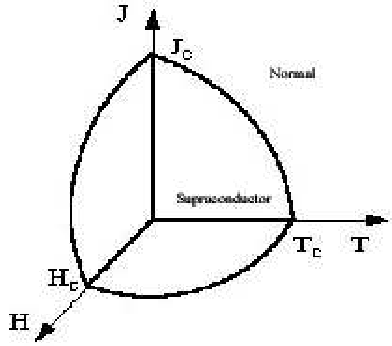


Figura 2.4: Diagrama termodinamică de stare a supraconductorilor.

Se poate deduce că starea finală supraconductoare este independentă de faptul că proba a suferit o tranziţie datorată plasării în câmp magnetic sau nu. Fenomenul prezentat anterior este cunoscut sub denumirea de efect Meissner [3, 5]. De aici rezultă o proprietate foarte importantă a stării supraconductoare şi anume că indiferent de condiţiile de efectuare a tranziţiei N/S, câmpul magnetic este întotdeauna expulzat din volumul materialului.

Fenomenul de expulzare a câmpului magnetic conduce la definirea supraconductibilităţii ca stare de conductor ideal şi diamagnet perfect. Detectarea acestui fenomen a fost îngreunată la început datorită faptului că probele supraconductoare nu erau suficient de pure şi rămâneau destule linii de câmp magnetic penetrante datorită defectelor şi impurităţilor existente. Chiar şi pentru cele mai "curate probe", metale pure din punct de vedere spectroscopic, Meissner şi Ochsenfeld au observat că $1 \div 2\%$ din fluxul magnetic aplicat ramâne în solid.

Imediat după descoperirea efectului Meissner, F. şi H. London (1934) [6, 7] au sugerat că legile electrodinamicii nu pot descrie starea supraconductoare decât dacă se postulează că variaţia fluxului magnetic este nulă într-un conductor perfect. Astfel, dacă luăm cazul cel mai simplu, un mediu dielectric având constanta dielectrică şi permeabilitatea magnetică egală cu unitatea, ecuaţiile Maxwell pot fi scrise astfel:

$$div\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \tag{2.1}$$

$$div\vec{B} = 0, \quad \nabla \times \vec{B} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \mu_0 \vec{J}. \tag{2.2}$$

În conductorul perfect, ecuaţia de mişcare este $m\dot{\vec{v}} = e\vec{E}$ cu $\vec{J}_s = n_s e\vec{v}$ unde n_s este numărul de supraelectroni. De aici rezultă că:

$$\vec{E} = \Lambda\dot{\vec{\mathrm{J}}}, \tag{2.3}$$

unde $\Lambda = \frac{m}{n_s e^2}$ cu $\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$.

Se obţine:

$$\nabla \times (\Lambda\dot{\vec{\mathrm{J}}}) = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \tag{2.4}$$

În condiţii staţionare $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = 0$, termen pe care îl putem elimina din ecuaţia 2.2. În consideraţiile teoretice poate să intervină contribuţia electronilor normali la curentul total $\vec{J}$, dar deoarece $\vec{J}_s$ poate deveni independent de temperatură numai dacă câmpul electric aplicat se anulează, rezultă că partea normală $J_n = \sigma\vec{E}$ va fi nulă. Acest lucru presupune că perechile Cooper scurtcircuitează circuitul electronilor normali. În final rezultă că:

$$\dot{\vec{B}} = -\nabla \times (\Lambda\dot{\vec{\mathrm{J}}}) = \lambda^2\nabla^2\vec{\mathrm{B}}^2, \tag{2.5}$$

unde $\lambda_L = m/n_s\mu_0 e^2$ este adâncimea de pătrundere London, care descrie cantitativ micşorarea intensităţii câmpului magnetic spre interiorul supraconductorului. Soluţia ecuaţiei este:

$$\dot{B}(z) = \dot{B}(0)\exp\left(-\frac{z}{\lambda}\right), \tag{2.6}$$

dacă suprafaţa supraconductorului este în planul (xy). În interior $\dot{B}(z) = 0$. Fraţii London au sugerat modificarea ecuaţiei postulând că $B(z) = 0$ în interiorul supraconductorului. Aceasta duce la următoarea formă a ecuaţiei 2.5:

$$\dot{B} = -\nabla \times \left(\Lambda\dot{J}\right), \tag{2.7}$$

sau la forma $\vec{A} = -\nabla\vec{J}_s$ unde $\vec{A} = \nabla \times \vec{B}$ este potenţialul vector al câmpului local. Această ecuaţie, (ecuatia 2.7), împreună cu ecuaţia 2.3 reprezintă ecuaţiile London. Ele nu explică efectul Meissner, dar indică restricţiile necesare ale legilor electrodinamicii clasice pentru ca acest efect să existe, elaborând astfel teoria electrodinamică locală a supraconductibilităţii. Postulatul a permis să se aprecieze destul de bine distribuţiile de curent şi de câmp magnetic în corpuri supraconductoare.

2.3 Teoria supraconductorilor

Pentru prima dată, în 1950 [4, 8] s-a observat un efect izotopic: pentru un metal dat, temperatura critică depinde de masa M, conform formulei :

$$T_c \propto \frac{1}{\sqrt{M}}. \tag{2.8}$$

Se ştie că frecvenţa de vibraţie ν, a unei molecule diatomice este dată de:

$$\nu \cong \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}, \tag{2.9}$$

unde μ este masa redusă a moleculei şi κ este constanta forţei de legătură. Se vede că frecvenţa de vibraţie depinde de compoziţia izotopică şi că ea este proporţională cu $1/\sqrt{M}$ (unde M este masa izotopică). Formulele 2.8 şi 2.9 au sugerat faptul că supraconductivitatea poate avea legătură cu modurile de vibraţie ale reţelei şi nu numai cu electronii de conducţie. Modurile de vibraţie ale unei reţele cristaline se numesc fononi.

Fröhlich [8, 9] a sugerat că într-un supraconductor există o interacţiune puternică electron-fonon. În 1957, Bardeen, Cooper şi Schrieffer [10] au publicat teoria lor asupra supraconductivităţii, cunoscută sub numele de teoria BCS. Teoria arată că în anumite condiţii, atracţia între doi electroni de conducţie care rezultă dintr-o succesiune de interacţiuni cu fononii reţelei poate anihila efectul repulsiei coulombiene. Doi electroni sunt astfel slab legaţi formând ceea ce se numeşte o pereche Cooper. Perechile Cooper dispar şi reapar în mod constant iar prezenţa lor defineşte starea fundamentală a unui supraconductor ca o stare electronică colectivă.

La temperatura camerei rezistenţa electrică a unui conductor se datorează difuziei electronilor de conducţie şi interacţiilor acestora cu cuantele de vibraţie ale reţelei (fononii). La temperatură scăzută rezistenţa electrică se datorează esenţialmente împrăştierii pe defectele reţelei[4]. Sub efectul unui câmp electric perechile Cooper se deplasează simultan prin reţea datorită blocării reciproce dintre acestea, iar transportul de sarcină este nedisipativ. Rezistenţa este nulă şi sistemul este supraconductor.

2.4 Structuri cristaline ale supraconductorilor de temperatură înaltă

După cum se ştie, din fizica corpului solid, structura atomică determină legătura chimică şi o serie de proprietăţi fizice. O mică schimbare în structură aduce adesea schimbări majore în proprietăţile electronice ale solidului. Investigarea structurii cristaline, influenţele temperaturii, presiunii şi compoziţiei, joacă un rol deosebit atât în înţelegerea mecanismului supraconductibilităţi de temperatură înaltă cât şi în modalităţilor posibile pentru obţinerea de noi compuşi.

Istoria cupraţilor supraconductori a pornit de la familiile perovskiţilor ABX_3 şi a pseudo-perovskiţilor A_2BX_4 (de fapt o combinaţie între tipurile AX şi ABX_3), unde A şi B sunt cationi iar X este anion. Structura perovskitică ABX_3 (figura 2.5) este un cub în care atomii de tip A, cu coordinaţie cubo-octaedrică, ocupă colţurile cubului, atomii de tip B cu coordinaţie octaedrică, ocupă centrul cubului (A şi B sunt metalici), iar X ocupă centrul feţelor. Reţeaua poate prezenta distorsiuni care coboară simetria, putându-se astfel observa structuri tetragonale, ortorombice sau trigonale. Cum atomii A şi X au radiaţii aproape egale, structurile perovskitice conţin plane împachetate AX_3, paralele cu (111). Poziţiile A şi/sau B pot fi ocupate cu atomi din specii diferite, iar unele poziţii pot fi vacante [11].

Structura familiilor de cupraţi conţin plane CuO_2 care sunt foarte importante, acestea formând reţele infinite, uni-,bi- sau tridimensionale [8, 9]. Structura de tip "straturi", caracteristică HTS-urilor, este practic absentă în compuşii $ACuO_4$. Astfel, singurii compuşi ce pot fi folosiţi la construirea de HTS sunt de tipul ABX_3 şi A_2BX_4 [12, 13]. Formulele generale sunt $(AX)_m B_n X_{3n}$ sau $(AX)_m B_n X_{3n-1}$, cu B = Cu. Din acestea se pot îndepărta

[4]La temperatură scăzută vibraţiile reţelei cristaline sunt îngheţate şi efectul de disipaţie al electronilor se datorează doar împrăştierii pe defectele sau impurităţile din reţea.

câţiva atomi de tipul X = O, formându-se vacanţe de oxigen. O astfel de construcţie permite conversia materialului într-un metal şi un posibil supraconductor. Al doilea pas ar fi unul de dopare, prin înlocuirea lui A (cazul $La_2CuO_{4+\delta} \longrightarrow La_2SrCuO_{4+\delta}$).

2.4.1 Structura cristalină a compuşilor YBCO

Acest compus prezintă o structură perovskitică triplă, obţinută prin triplarea unei axe celulare "c", [$ABX_3 \longrightarrow 3(ABX_3)$]. Compusul supraconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, (figura 2.5), prezintă deficit de oxigen (până la trei atomi de oxigen) rezultând o succesiune a păturilor de metal-oxigen $-Y - CuO_2 - BaO - CuO - BaO - CuO_2 - Y-$ [11, 14].

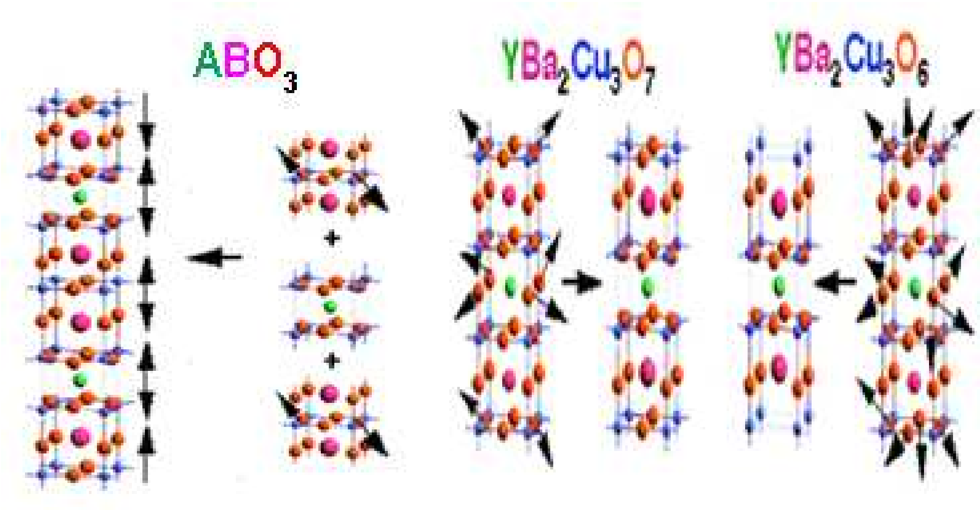


Figura 2.5: Reprezentarea schematică a modului de formare a reţelei cristaline a compuşilor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (δ= 0 sau 1).

Structura compusului YBCO este descrisă de grupul spaţial P_{mmm}, cu axa "c" paralelă cu dimensiunea lungă a celulei şi cu axa "a" paralelă cu cea mai lungă dintre cele două dimensiuni (cvasi-egale) scurte ale celulei. Astfel la 320 K, a = 3,8177Å, $b \cong a$ = 3,8836Å şi c = 11,6827Å.

Atomul de ytriu are coordinaţie de ordinul 8 şi este situat în centrul unei prisme, în timp ce atomul de bariu are coordinaţie 10 de tip cubo-octaedrică, cu doi atomi de oxigen lipsă [15, 16, 17]. Atomii de cupru sunt situaţi în două poziţii neechivalente, astfel Cu(1) are coordinaţie planară, în care unitatea CuO_2 formează lanţuri pe direcţia axei "*b*", iar atomii Cu(2), au coordinaţie piramidală CuO_5, cu patru atomi de oxigen în plan (O(2) şi O(3)) şi un oxigen apical O(1), (figura 2.6). Astfel apar planele 2D de CuO_2 perpendiculare pe axa "*c*", oxigenul fiind uşor deplasat de la planul ideal, producând o văluire uşoară.

Atomii de oxigen din această structură prezintă patru poziţii $O1^a$, $O2^b$ $O3^b$ şi $O4^c$, şi o poziţie posibilă O(5) la $(1/2, 0, 0)$ care este goală de obicei la temperatura camerei. Din studiile de difracţie de neutroni, reiese că în compusul $YBa_2Cu_3O_7$ ($\delta = 0$) poziţia $O(4)$ este ocupată. Cum valenţa teoretică a cuprului din sistem este 2,33, ceea ce corespunde amestecului $2Cu^{2+}$ + Cu^{3+}, compusul $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($\delta \neq 0$) prezintă vacanţe de oxigen, acestea provenind din poziţiile O(4) (din canale) [15, 18].

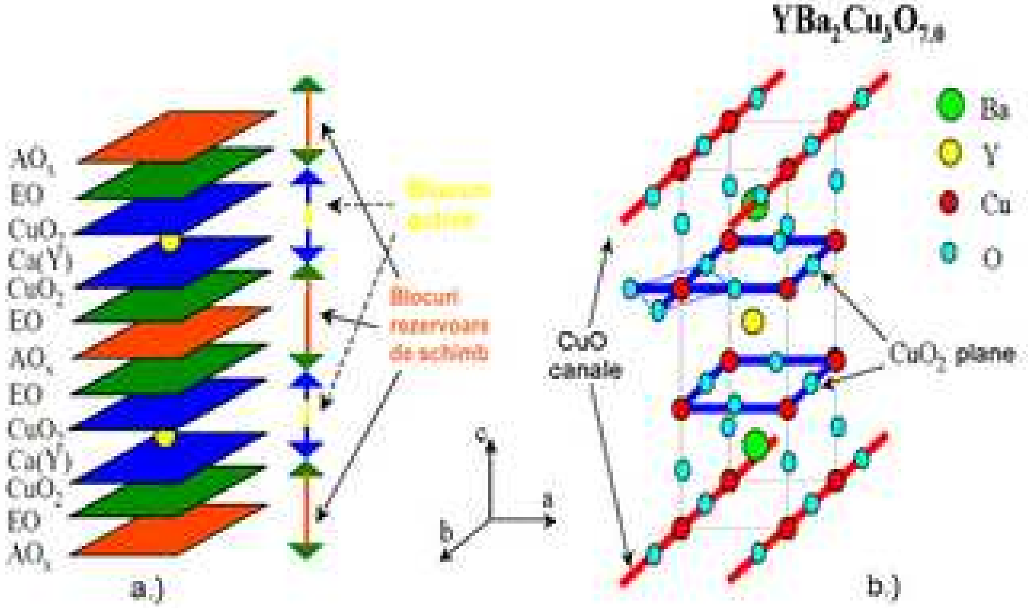


Figura 2.6: a.) Structura cristalină generală şi modul de aranjare a planelor în compuşii cupraţi (de tipul $(A_mE_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+m+2+y})$ b.) Structura cristalină a compusului $YBa_2Cu_3O_7$.

Odată cu creşterea temperaturii, oxigenul este pierdut în mod constant şi sistemul trece din faza ortorombică (supraconductoare) în cea tetragonală (normală), aşa cum se observă în figura 2.7. În condiţii normale faza ortorombică este stabilă pentru $0 < \delta < 0,5$ iar faza tetragonală pentru $0,5 < \delta < 1$.

Faza $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ortorombică este structural instabilă dacă este supusă efectelor temperaturii şi presiunii parţiale de oxigen. Prin descreşterea conţinutului de oxigen, volumul celulei creşte, simetria ortorombică dispare şi structura se transformă treptat în structură tetragonală. Nu există o schimbare structurală majoră cu excepţia faptului că parametrul "c" suferă o creştere rapidă în vecinătatea valorii $\delta = 0{,}5$ (dispare faza supraconductoare).

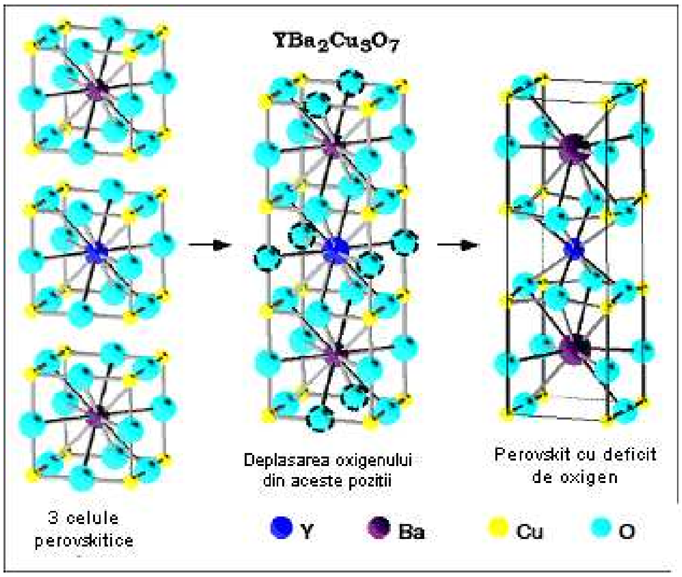


Figura 2.7: Structura cristalină a compusului YBCO cu deficit de oxigen.

Faza tetragonală $YBa_2Cu_3O_6$, aparţinând grupului P_{4mmm} cu $a = b =$ 3,86Å , $c =$ 11,88Å, conţine o pozitie de Y, o poziţie de Ba, două poziţii de Cu (Cu(1), Cu(2)) şi trei poziţii de oxigen $O1^a, O2^b, O(3)$ (poziţia O(3) este parţial ocupată sau goală). În această fază oxigenul este distribuit aleatoriu în planul Cu(1)-O(1) iar bariul trece la coordinaţia 8. Distanţele Ba-O(1) şi Ba-O(4) cresc, în timp ce distanţele Ba-O(2) şi Ba-O(3) scad. La atomii Cu(2) se observă tendinţa de planeizare simultan cu mărirea distanţei Cu(2)-O(1) iar atomii Cu(1) trec din coordinaţie planară la coordinaţie liniară de oxigen.

Distanţele Cu(1)-O(1) şi Cu(1)-O(4) scad continuu, fapt ce explică procesul de maclare observat în faza ortorombică [9]. Astfel:

- $Cu(1) \longrightarrow Cu^{1+}$
- $Cu(2) \longrightarrow Cu^{2+}$

Structura fazei tetragonale depinde şi de modul în care oxigenul este înlăturat. Răcirea bruscă la peste 500°C păstrează faza tetragonală cu poziţiile dezordonate ale oxigenului O(1) în planele Cu(1)-O(1) în timp ce încălzirea moderată, în vid, menţine faza ortorombică până la $\delta \cong 0$. În funcţie de concentraţia de oxigen (parametrul δ) sunt posibile următoarele două modificări ale fazei ortorombice:

- *orto I* $\rightarrow \delta = 0$ pentru $YBa_2Cu_3O_7$ cu $T_c = 93$ K, în care lanţurile Cu(1)-O(1) sunt golite alternativ,
- *orto II* $\rightarrow \delta = 0{,}5$ pentru $YBa_2Cu_3O_{6,5}$ cu $T_c = 60$ K, fazele sunt mai complicate în care lanţurile umplute pe jumătate alternează cu lanţuri umplute pe sfert.

Din această cauză lanţurile Cu(1)-O(1) joacă un rol important în proprietăţile electronice ale supraconductibilităţii. Acest lucru atrage atenţia asupra naturii locale a dopării planelor de CuO_2 cu goluri din lanţurile Cu(1)-O(1). Scăderea temperaturii critice de la 93K la 60K se datorează unui transfer de sarcină negativă în jur de 0,03 e pentru $\delta = 0{,}4$ şi 0,05 e pentru $\delta = 0{,}65$ de la canalele Cu-O la planele CuO_2.

Lanţurile (canalele) de Cu-O acţionează ca rezervoare de electroni (figura 2.6) iar ordonarea în lanţuri este esenţială[5]. Lanţurile rupte conduc la procesul de localizare a golurilor pe lanţ. Kresin şi colaboratorii [19] au arătat că aceste lanţuri, prin efectul de proximitate sunt supraconductoare, conferind sistemului un gap suplimentar în spectrul de excitaţii. Gap-ul lanţurilor, mult mai mic decât al planelor este foarte sensibil la conţinutul de oxigen.

Pierderea de oxigen măreşte distanţa dintre lanţuri şi plane, reducând suprapunerea funcţiilor de undă electronice şi efectul de proximitate. În plus, vacanţele de oxigen rezultate pot conduce la momente magnetice nete în pozitia Cu(1) ce acţionează ca factori puternici de rupere a perechilor Cooper.

Proprietăţile fizice ale compuşilor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (figura 2.7) depind considerabil de conţinutul de oxigen. Faza metalică cu $T_c > 93$K pentru $\delta = 0$,

[5] Prezenţa canalelor de Cu-O introduce distorsiunea ortorombică în celula unitate: a=0,382 nm, b=0,389 nm şi c=1,167 nm.

se transformă în fază semiconductoare pentru $\delta \cong 0{,}6$ şi $T_N \cong 500K$ (apare ordonarea antiferomagnetică).

Pe lângă $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (notat Y123) există alte două faze supraconductoare în sistemul YBCO, de tipul $YBa_2Cu_4O_8$ (Y124) şi $Y_2Ba_4Cu_7O_{14}$ (Y247) cu structura tetragonală, obţinute la presiuni mai mari de oxigen (zeci şi sute de bari), cu $T_c = 80K$ şi $T_c = 45K$ [20].

La modul general, pentru compusul $Y_2Ba_4Cu_{6+n}O_{14+n}$, o sa avem în funcţie de parametrul n următoarele tipuri de structuri din sistemul YBaCuO:

- $n = 0$, $Y_2Ba_4Cu_6O_{14} \longrightarrow 2YBa_2Cu_3O_7 \longrightarrow$ Y123 cu $T_c = 93K$;
- $n = 1$, $Y_2Ba_4Cu_7O_{15} \longrightarrow$ Y247 cu $T_c = 45K$;
- $n = 2$, $Y_2Ba_4Cu_8O_{16} \longrightarrow 2YBa_2Cu_4O_8 \longrightarrow$ Y124 cu $T_c = 80K$.

Cel mai important aspect al noilor compuşi o reprezintă dublarea lanţurilor de Cu(1)- O(1). Compusul Y124, denumit şi faza 124, a fost identificat prin microscopie electronică în probe masive [21, 22]. El prezintă simetrie ortorombică şi este strâns legat de faza 123, din care derivă prin intercalarea unui lanţ Cu-O paralel cu una din dimensiunile reduse ale celulei elementare. Aşadar compusul Y124 conţine faţă de faza 123 un strat suplimentar CuO_2. Ca urmare a intercalării se produce deplasarea unei celule (123) cu $b/2$, astfel încât $a = 27{,}4$ Å. Secvenţa pe straturi este:$-Y - CuO_2 - BaO - CuO - CuO - BaO - CuO_2 - Y-$.

Compusul Y247, denumit faza 247, a fost identificat în cadrul lucrărilor experimentale legate de diagrama de fază a sistemului supus unor presiuni mari de oxigen (2kbar) [23]. Faza 247 este în echilibru cu faza $YBa_2Cu_3O_7$ şi cu faza verde Y_2BaCuO_5 (Y211). Structura cuprinde lanţurile duble de CuO - CuO şi poate fi descrisă ca o intercalare între blocurile structurale de tip $YBa_2Cu_3O_6$ (tetragonal) şi blocuri de tip $YBa_2Cu_4O_8$ (ortorombic) [21]. De fapt compusul Y247 are celula elementară formată din patru blocuri Y123 deplasate din 2 în 2 cu $\pm b(2)^{1/2}$.

2.4.2 Structura cristalină a compuşilor BSCCO

Altă categorie importantă a clasei cupraţilor supraconductori este cea a structurilor din sistemul Bi-Sr-Ca-Cu-O. Aceşti compuşi au formula generală $A_2B_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, unde A=Bi şi B=Sr, şi prezintă trei faze supraconductoare în funcţie de valoarea "n" (care dă numărul planelor de CuO_2):

- Faza 2201 pentru n=1, avem $Bi_2Sr_2CuO_6$ cu $T_c < 23K$;
- Faza 2212 pentru n=2, avem $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ cu $T_c = 85K$;
- Faza 2223 pentru n=3, avem $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ cu $T_c = 110K$.

Caracteristica comună a oxizilor supraconductori pe bază de bismut este structura lor stratificată. Fiecare strat este de tipul MO (M=Bi sau Sr), MO_2 (M=Cu) sau M (M=Ca). Astfel, fiecare plan de cationi coţine ioni de oxigen (aproape) în acelaşi plan, excepţie facând calciul. În aceste materiale întâlnim două structuri comune: structura perovskitică de tipul ($-SrO-CuO_2-Ca-CuO_2-SrO-$) şi structura de tip "rock salt" ce conţine straturile duble de (BiO)-(BiO). În consecinţă cele trei faze supraconductoare pe bază de bismut conţin straturi duble de BiO şi 1, 2 sau 3 straturi consecutive de CuO_2 [24, 16]:

- faza 2201 are un singur strat de CuO_2 cu secvenţa de împachetare $-BiO-SrO-CuO_2-SrO-BiO-$;
- faza 2212 conţine două straturi de CuO_2 cu secvenţa de împachetare $-BiO-SrO-CuO_2-Ca-CuO_2-SrO-BiO-$;
- faza 2223 conţine trei straturi de CuO_2 cu secvenţa de împachetare $-BiO-SrO-CuO_2-Ca-CuO_2-Ca-CuO_2-SrO-BiO-$.

Se poate concluziona că compuşii seriei $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}O_{2n+4}$ (n = 1, 2, 3) au structuri în straturi paralele cu planele cristalografice *(a,b)* constând din straturi duble de BiO ce alternează cu unităţile perovskitice $Sr_2Ca_{n-1}Cu_n$, [25, 26]. Fazele 2212 si 2223 pot fi descrise ca straturi duble de BiO alternând cu unităţile $Sr_2CaCu_2O_6$ şi respectiv $Sr_2CaCu_3O_8$ [27, 28].

Aşadar, structura generală constă din straturi de CuO_2 separate de straturi de calciu (pentru n>1) şi acoperite în direcţia *c* de straturi de SrO. Aceste unităţi perovskitice alternează în direcţia *c* cu straturi duble de BiO [29]. În figura 2.8 sunt prezentate spre comparaţie structurile celulelor unitare ideale ale compuşilor cupraţi YBCO şi BSCCO.

Fazele 2201, 2212, 2223 pentru compuşii pe bază de bismut au aceleaşi celule elementare în planul (ab) ($a \cong b \cong 5{,}4$Å), dar celulele asociate acestor faze diferă prin parametrul c care are valorile de 24Å, 31Å şi respectiv 37Å, având în faza supraconductoare o structură ortorombică cu distanţa Cu-O de 2,6 Å. Stabilitatea chimică a fazelor cu bismut cu "n" mare (de fapt a

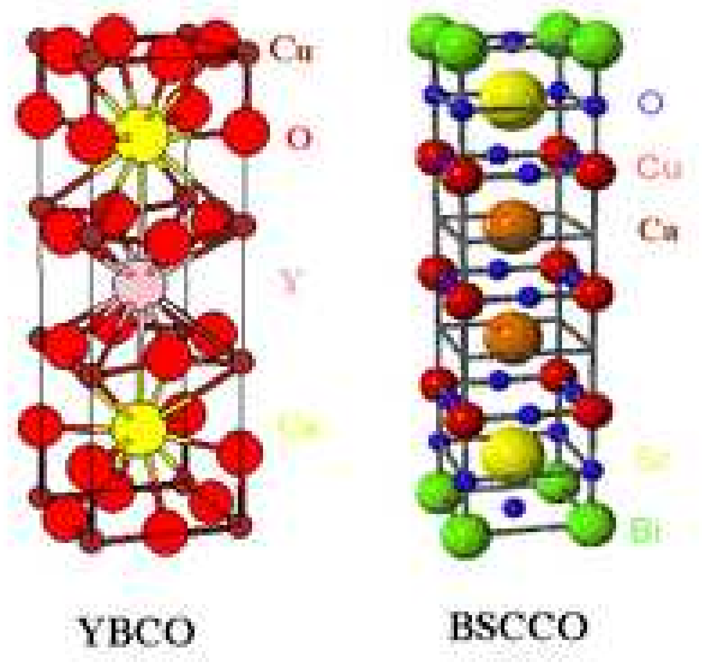


Figura 2.8: Structurile cristaline ideale ale compuşilor cupraţi YBCO şi BSCCO.

fazei 2223) este precară, în prezent existând o metodă sigură de stabilizare a fazei 2223 prin substituţia bismutului cu plumb sau amestecul lor [30].

Toate cele trei faze cuprind straturi duble de Bi_2O_2 şi una, două sau trei straturi consecutive de CuO_2 separate de maxim un plan de Ca. Faza 2212 este ortorombică , însă există mari dezordini în ocuparea poziţiilor de Ca şi Sr care se pot înlocui reciproc. Poziţiile Bi pot conţine vacanţe sau pot fi ocupate de Cu. Faza 2223 prezintă intercreşteri cu celelalte faze. Important este compusul tetragonal în care Bi este parţial substituit cu Pb.

Valenţa Bi pare mai degrabă egală cu 2,5 decât 3, rezultat al deficitului anionic (în oxigen) în planul BiO. Oxigenul se deplasează spre perechile de Bi şi permite coordinaţie consistentă cu Bi^{3+}, cu două legături de Bi-O scurte în planul BiO şi o a treia către blocul perovskitic adiacent. Se pare că nepotrivirea dintre planele BiO şi blocurile perovskitice este sursa suprastructurii prezente pe 4,5 unităti celulare de-a lungul axei *c*. Înlocuirea parţială a Bi cu Pb produce suprastructuri suplimentare, probabil datorită ordonării între Bi şi Pb.

Capitolul 3

Straturi subţiri supraconductoare din sistemele YBaCuO şi BiSrCaCuO

Acest capitol este dedicat prezentării rezultatelor obţinute în domeniul straturilor ceramice supraconductoare din sistemul bazat pe ytriu (YBCO) şi bismut (BSCCO). Expunerea va cuprinde prezentarea metodelor de preparare a ceramicilor supraconductoare, a tehnologiilor de obţinere a straturilor supraconductoare prin evaporare termică şi depunere chimică, prezentarea şi caracterizarea ţintelor realizate, prezentarea şi caracterizarea straturilor obţinute şi a câtorva aplicaţii ale acestora.

3.1 Metode de obţinere a materialelor ceramice supraconductoare

Din punct de vedere al stării de agregare, materialele ceramice sunt de regulă substanţe solide sub formă de pulberi, corpuri de diverse forme şi mărimi sau sub formă de straturi depuse. Obţinerea pulberilor ceramice se bazează pe un proces de realizare a unui material monofazic cu o anumită structură cristalină şi măcinarea lui până la granulaţia dorită. Materialele ceramice supraconductoare se pot prepara ţinând cont de mediul folosit atât prin metode uscate (metoda reacţiei în stare solidă) cât şi prin metode umede sau semiumede (metode de sinteză din soluţie).

3.1.1 Tehnologia ceramică clasică

Metoda reacţiei în stare solidă stă la baza tehnologiei ceramice clasice în care procesul de formare a particulelor constituente materialului supraconductor (în cazul nostru Y-Ba-Cu-O şi Bi-Sr-Ca-Cu-O) este un proces de descompunere în care se foloseşte un precursor cuprinzând oxizi şi compuşi doriţi corespunzători din punct de vedere stoechiometric formulei de bază. Densitatea care se poate obţine prin aceasta metodă este de cel mult $(95 \div 98)\%$ din densitatea teoretică (de radiaţii X). În figura 3.1 este prezentat un flux ceramic tehnologic.

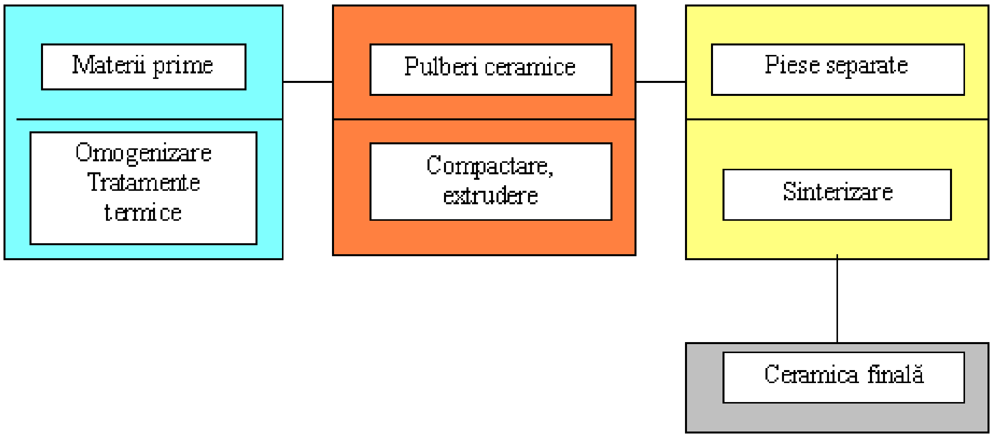


Figura 3.1: Fluxul tehnologic pentru obţinerea unei ceramici supraconductoare.

Conform tehnologiei ceramice clasice [31, 32] vom avea următoarele etape de parcurgere pentru obţinerea materialului ceramic supraconductor:

a). *Alegerea materiilor prime şi dozarea*

Ca materii prime se folosesc în general oxizi sau carbonaţi ai elementelor constituente. Pentru reuşita preparării trebuie ca puritatea acestor oxizi să fie foarte ridicată (99, 9%). Eventualele impurităţi, chiar în cantităţi foarte mici, pot influenţa foarte mult proprietăţile finale ale ceramicii supraconductoare. În funcţie de formula finală a ceramicii supraconductoare dorită, se cântăresc cantităţile de oxizi folosite. Trebuie ţinut cont dacă există componenţi volatili, cum ar fi Bi_2O_3, deoarece în acest caz, pentru a păstra stoechiometria, trebuie cântărită o cantitate mai mare din componenta respectivă.

b). *Omogenizarea*

Este de fapt o omogenizare măcinare a pulberii. Are rolul de a asigura omogenitatea amestecului de oxizi precum şi de a asigura o granulaţie relativ uniformă. Măcinarea pulberilor se face fie manual cu un mojar şi pistil de agat, fie automat în mori cu bile de agat, în mediu umed (acetonă), mediu inert la reacţiile chimice cu amestecul. De asemenea, precursorii trebuie aleşi astfel încât aceştia să segregheze sau să se topească sub temperatura de descompunere, iar gazele de descompunere să nu contamineze puternic atmosfera. Măcinarea se face un timp suficient de lung (câteva ore) pentru a se obţine o omogenitate bună.

c). *Calcinarea şi formarea*

Calcinarea este una din etapele importante ale procesului tehnologic. Procesul de calcinare a pulberii omogenizate are rolul de a asigura o căldură de descompunere a componenţilor neoxidici (carbonaţi, azotaţi), o căldură de formare pentru desfaşurarea reacţiei în faza solidă, la nivel suficient ca reacţia să decurgă optim şi o căldură de ardere a lianţilor organici. În timpul procesului de calcinare are loc amorsarea reacţiei chimice între oxizii constituenţi, în scopul formării soluţiei solide dorite. Acest lucru se face prin difuzie în faza solidă la graniţele particulelor de pulbere. Prin formarea soluţiei solide încă din faza de pulbere a ceramicii se reduce riscul apariţiei crăpăturilor în timpul tratamentelor ulterioare, tratamente în cursul cărora ceramica deja formată se comprimă. Temperatura de calcinare pentru materialul ceramic de tip YBCO variază între $(900 \div 920)^{o}$C (pentru materialul de tip YBCO) şi 830^{o}C (pentru materialul de tip BSCCO), iar timpul de calcinare variază între 16 ore (pentru materialul de tip YBCO) şi poate ajunge la 72 ore (pentru materialul de tip BSCCO).

d). *Măcinarea*

În urma calcinării se obţin conglomerate de granule de pulbere reacţionată care pot prezenta variaţii compoziţionale. Aceste conglomerate se macină, manual sau automat, pentru transferarea lor în pulberi de câţiva microni, apoi se sitează pentru a se obţine o granulaţie cuprinsă între $(1 \div 10)\mu$m. Dacă granulele sunt prea mari, la formarea pastilei ceramice supraconductoare (ţinta), pot rămâne spaţii goale între granule şi se obţine o densitate mică. În plus, gazele care umplu aceste spatii se pot dilata ducând la apariţia de crăpături în timpul procesului de sinterizare. Dacă granulaţia este prea mică, pulberea începe să "curgă" şi ceramica nu se formează. Pulberea obţinută se compactizează în matriţe de dimensiuni dorite, prin presare la rece.

e). *Sinterizarea*

Procesul de sinterizare reprezintă o etapă importantă deoarece în timpul tratamentului se finalizează reacţia în stare solidă datorită fenomenului de difuzie, are loc creşterea cristalitelor şi în acelaşi timp are loc ordonarea reţelei aceasta ducând la densificarea ceramicii.

Tratamentul de sinterizare necesită un control atent al ciclului termic, mai exact al duratei, al temperaturii, pantelor şi al atmosferei înconjurătoare. Temperatura de tratament se alege de regulă cu cel putin 50°C până la 100°C mai mică decât temperatura de topire a materialului respectiv. Pentru ceramicile supraconductoare din sistemul $YBa_2Cu_3O_7$ temperaturile de sinterizare au fost cuprinse între $(930 \div 950)$°C.

Timpul de tratament poate diferi de la o probă la alta, în funcţie de mărimea cristalitelor ce se doreşte a se obţine. Un timp de sinterizare exagerat de lung poate constitui un dezavantaj, în sensul că probele pot deveni poroase şi cu o rezistenţă mecanică mică. Acest lucru se datorează creşterii exagerate a cristalitelor care închid între ele cavităţi (pori) în care se strâng gaze şi alte impurităţi. Mecanismul de creştere a cristalitelor constă în creşterea cristalitelor mari pe seama cristalitelor mici. Dacă cristalitele devin prea mari suprafaţa lor de contact scade şi ritmul de creştere se micşorează.

De asemenea, îndepărtarea liantului sau a umezelii reziduale trebuie făcută cât mai rapid. În caz contrar apar microfisuri interne sau goluri, care pot schimba foarte mult proprietăţile supraconductoare. În timpul sinterizării se produce o difuzie de material astfel încât energia liberă de suprafaţă să se reducă.

Sinterizarea se face de obicei în aer dar şi în atmosferă controlată (O_2 pentru ceramica din sistemul Y-Ba-Cu-O) sau în vid. Aceste condiţii sunt alese pentru a preîntâmpina atât efectele reacţiilor chimice defavorabile ce pot apărea în decursul procesului (evaporare, instabilitate termodinamică, reacţie oxidantă, etc) cât şi pentru a reduce prezenţa impurităţilor ce aderă fizic şi chimic pe suprafeţele particulelor componente ale corpului ceramic.

Fenomenul de sinterizare nu este legat de o anumită temperatură, dar există un optim care coroborat cu durata procesului este specific fiecărei ceramici [33].

3.1.2 Metoda presării la cald

Pentru obţinerea unor ceramici supraconductoare de densităţi mari, mergând până la $99,8\%$ din densitatea de radiaţii X se foloseşte metoda presării la cald. Metoda presării la cald constă în obţinerea corpurilor sinterizate prin aplicarea simultană a temperaturii şi presiunii şi cuprinde două variante:

- presare uniaxială la cald ("hot pressing");
- presare izostatică la cald ("isostatic pressing").

Pentru presarea la cald, etapele din tehnologia ceramică clasică de la punctele a). până la e). rămân aceleaşi, după care urmează un trament special al sinterizării. Schema unei instalaţii de presare este indicată în figura 3.2.

Presarea la cald se face într-o matriţă confectionaţă dintr-un material care să nu impurifice ceramica supraconductoare. De obicei, se folosesc matriţe de alumină. Încălzirea matriţei şi a probei se poate face electric (cu rezistenţă) sau cu curenţi de inducţie (cu susceptor de grafit). Pulberea de alumină care se introduce în matriţă odată cu proba are rolul de a împiedica deformarea probei cât şi asigurarea unei distribuţii uniforme a presiunilor.

Aplicarea simultană a temperaturii şi presiunii forţează evacuarea gazelor din porii ceramicii, precum şi compactizarea cristalitelor. După presarea la cald dimensiunea cristalitelor nu este foarte mare (tensiunile interne şi

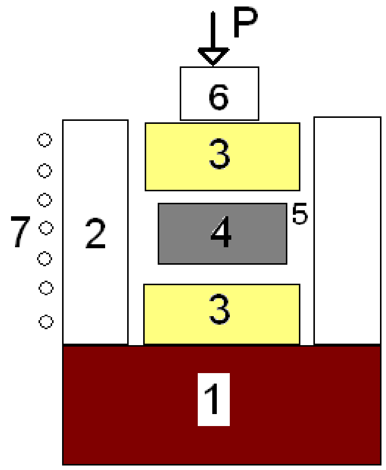


Figura 3.2: Schema instalaţiei de presare la cald 1) suport matriţă; 2) matriţă alumină; 3) cilindri din alumină; 4) proba din ceramică supraconductoare; 5) pulbere de alumină; 6) braţul presei; 7) rezistenţa de încălzire.

presiunea aplicată le împiedică să crească). De asemenea, reţeaua prezintă multe defecte iar materialul poate prezenta neomogenităţi, în sensul că nu se obţine aceeaşi compoziţie în tot volumul. De aceea, după presarea la cald, probele sunt supuse unui tratament de revenire. Temperaturile uzuale pentru materialele de tip YBCO şi BSCCO sunt între 830°C şi 950°C . Timpul diferă de asemenea de la câteva ore până la câteva zile.

Avantajul presării la cald constă în controlul dimensiunilor de grăunţe dorite, iar durata şi temperatura de lucru sunt mai mici. Dacă prin celelalte metode de sinterizare controlul dimensiunilor de grăunţe este posibil doar până la 5μm, prin această tehnică se pot atinge valori chiar de $0,1\mu$m [33]. Principalii parametri tehnologici variază între (0,14÷0,35)tf/cm^2 pentru presiune, iar temperatura de operare variază în jurul jumătăţii din temperatura absolută de topire a celui mai de jos eutectic în sistemele multifazice.

Optimizarea temperaturii, presiunii şi a duratei procesului se poate efectua prin urmărirea vitezei de durificare a corpului ceramic. Fenomenele care concură la această dinamică sunt în primul rând fenomenul de difuzie, deformarea plastică şi curgerea vâscoasă. În cazul în care pentru materialul ceramic supraconductor materialele iniţiale sunt oxizi, care se descompun, este necesar ca presiunea de pornire să fie sub 1/3 din presiunea maximă, iar temperatura de 1/2 din temperatura de lucru [33].

3.2 Prepararea şi caracterizarea ţintelor supraconductoare

Materialele supraconductoare de temperatură critică înaltă pot fi sinterizate în diverse moduri, dar metodele prezentate în secţiunea 3.1 au fost selectate dintre cele mai favorabile.

Pentru obţinerea de straturi subţiri supraconductoare prin pulverizare catodică (a se vedea secţiunile 3.5 şi 3.6) este necesară realizarea unor materiale ceramice supraconductoare (de tip YBCO şi BSCCO) expuse în subsecţiunile 3.2.1 şi 3.2.2.

3.2.1 Materiale ceramice din sistemul YBaCuO

Printre cei mai importanţi factori ce influenţează realizarea materialului masiv supraconductor de YBCO (ţinta) sunt: viteza de încălzire (care trebuie să fie în concordanţă cu dimensiunile plachetei de material), presiunea parţială de oxigen, viteza de evacuare a CO_2, dimensiunile particulelor de CuO, temperatura de palier, durata tratamentului şi rata de răcire.

În figura 3.3 este prezentată o sinteză a studiilor efectuate asupra preparării şi echilibrului sistemului Y-Ba-Cu-O. Sunt ilustrate:

- Condiţiile de temperatură şi presiune necesare obţinerii compusului supraconductor. În regiunile aflate în afara graficului, $YBa_2Cu_3O_7$ are structură tetragonală, neprezentând interes practic;
- Condiţiile de echilibru pentru $BaCO_3 - BaO - O_2 - CO_2$;
- Condiţiile de echilibru pentru $123 - CuO_2 - 211 - 132 - O_{12} - O_2^{*}$[1];
- Linia de echilibru Fjellvag.

Fjellvag şi col. [34] au găsit că există o limită superioară pentru presiunea parţială a lui CO_2 (la o temperatură dată) deasupra căreia faza 123 nu se

[1] Cifrele reprezintă raportul Y : Ba : Cu al compuşilor oxidici. Astfel $YBa_2Cu_3O_7$ este 123; $YBa_2Cu_4O_8$ este 124; Y_2BaCuO_5 este 211 (faza verde); $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ este 132; $Ba_2Cu_2O_2$ este faza 012 iar $Y_2Cu_2O_5$ este 202.

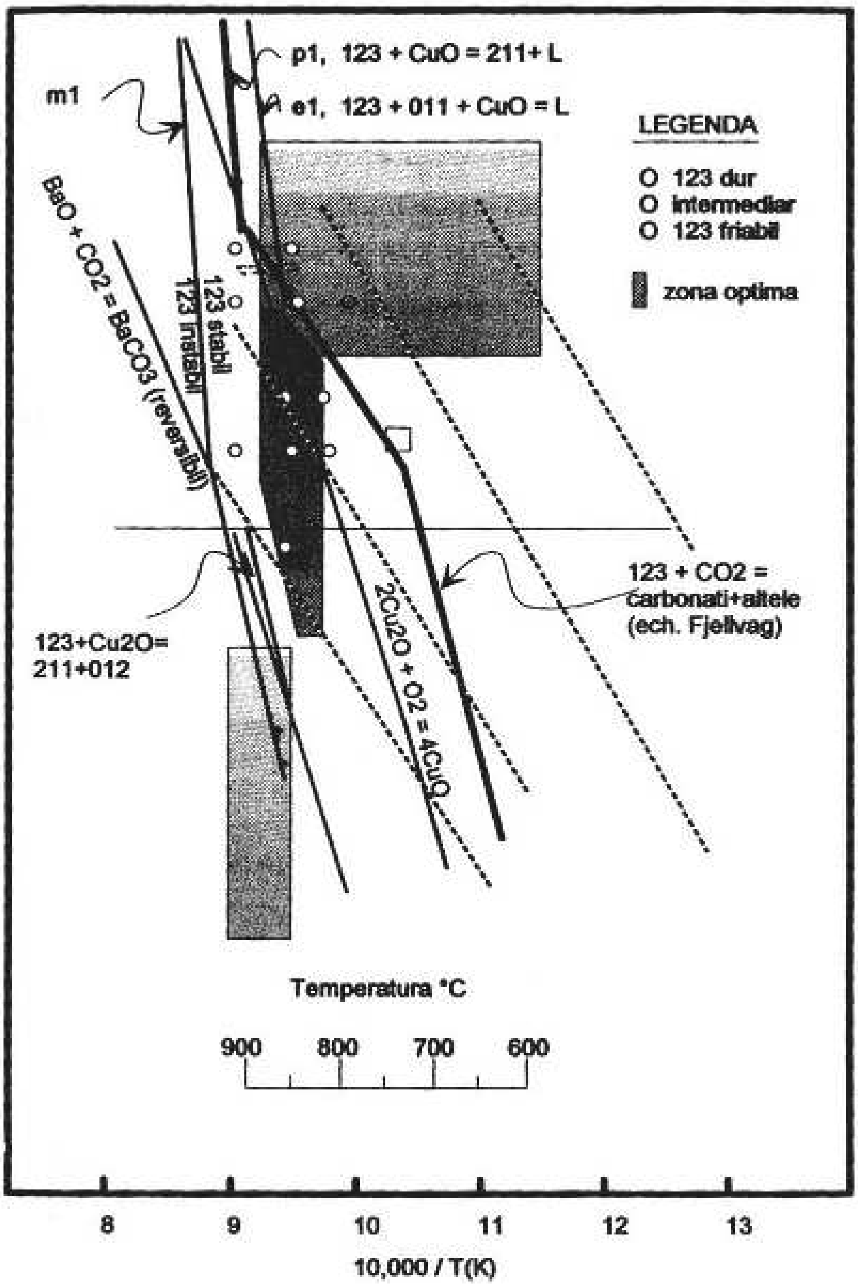


Figura 3.3: Sinteză asupra preparării şi echilibrului de faze ale sistemului Y-Ba-Cu-O.

mai formează. Suprafaţa haşurată reprezintă zona optimă (p_{O_2}, T) de lucru pentru obţinerea unui material supraconductor de cea mai bună calitate.

Limita stabilităţii, la temperaturi înalte, pentru faza pură 123 rezultă din două reacţii diferite:

- deasupra presiunii de 1000 Pa de O_2, 123 se topeşte incongruent: $123 = 211 + L + O_2$;
- sub această presiune reacţia care are loc este: $123 = 211 + 132 + O12 + O_2$;
- în zona presiunilor mari ($p_{O_2} > 1000$ Pa) mai pot apărea, în funcţie de temperatură: peritecticul ternar p_1, dat de: $123 + CuO = 211 + L$;
- eutecticul ternar e_1, dat de: $123 + 011 + CuO = L$.

Dupa cum se observă din figura 3.3, presiunea parţială a oxigenului în regiunea multifazică este parametrul critic care face ca structura perovskitică să devină instabilă termodinamic.Astfel, presiunea partială a oxigenului (p_{O_2}) trebuie să fie mai mare decât cea necesară descompunerii fazei pure 123 (mai precis trebuie să depaşească presiunea necesară echilibrului $123 - Cu_2O - 211 - 012 - O_2$ pentru a minimiza formarea fazelor intermediare în timpul proceselor de conversie) [23].

Rata de încălzire joacă şi ea un rol important în obţinerea unui material de calitate, urmărindu-se obţinerea unui produs fiabil. Viteza de încălzire se recomandă a fi în acord cu dimensiunile şi masa probei. Astfel, pentru probe de dimensiuni de ordinul $(1 \div 2)$cm şi conţinând $(5 \div 15)$g, rezultatele cele mai bune se obţin ridicând temperatura cu cca 600°C/h. În linii mari, viteza de încălzire trebuie să asigure uniformitatea temperaturii în întreg volumul probei.

Pentru o reactivitate maximă în faza solidă, deci pentru o cât mai bună încorporare a CuO care să ducă la o conversie eficientă în 123 este necesar ca granulaţia să fie cât mai fină. Un criteriu imediat pentru aprecierea mărimii particulelor de CuO îl constituie culoarea amestecului de oxizi. În cazul în care particulele au un diametru de ordinul zecilor de microni (uzual 40μm) culoarea amestecului primar este gri. Când dimensiunile particulelor sunt de ordinul 1μm culoarea precursorului este neagră, apropiată de cea a CuO pur, indicând un amestec mult mai intim. Conversia completă se atinge mai repede în cazul materialului mai fin, însă în ambele cazuri ramâne CuO în exces (se obţine 123 + CuO).

Extractia CO_2 este un alt factor important în fabricarea materialului supraconductor din sistemul Y-Ba-Cu-O. Un mijloc recomandat pentru optimizarea acestui proces este trecerea fluxului de O_2 direct prin pulberea precursoare, aceasta putându-se realiza prin aşezarea materialului pe un suport (filtru) de alumină poroasă care a fost ulterior degazată în vid.

Ţinta trebuie să aibă forma unui disc de diametrul 50 mm şi o grosime de $(3 \div 4)$ mm (dimensiunea ideală pentru instalaţia de pulverizare catodică tip ULVAC). Ţinta a fost realizată prin tehnologia ceramică clasică, folosind Y_2O_3, $BaCO_3$ şi CuO drept precursori, cu menţiunea că materiile prime au fost omogenizate în moară cu bile de agat şi fluidul folosit a fost acetonă.

Pulberea obţinută a fost presinterizată la 850°C, mojarată din nou 15 minute şi apoi presată la rece (pentru formare) sub forma unui disc cu Φ=60mm şi h=5,5mm. Tratamentul termic de sinterizare constă în creşterea temperaturii cu o viteză de 50°C/h până la 930°C, menţinut la această temperatură timp de 14 ore, apoi răcit cu viteza de 60°C/h, procesul având loc în atmosferă de oxigen.

Presarea la cald a ţintei din materialul YBCO s-a efectuat cu o presă hidraulică, presiunea aplicată fiind de 200kgf/cm^2.Temperatura la care s-a aplicat presiunea a fost de 930°C. Temperatura a fost măsurată cu un termocuplu Pt-Pt: Rh plasat în apropierea pastilei ceramice. Viteza de creştere a temperaturii probei a fost de 200°C/h, fără presiune aplicată. După atingerea temperaturii dorite s-a aplicat presiunea stabilită, care a fost menţinută constantă timp de 2 ore. Răcirea s-a făcut natural, fără presiune aplicată.

După presarea la cald, pastila a fost curăţată prin şlefuire cu praf abraziv, pentru a îndepărta stratul superficial impurificat cu alumină. În continuare pastila ceramică supraconductoare a fost tratată termic la 930°C timp de 30 de ore. Densitatea, determinată prin metoda picnometrului, a fost estimată la aproximativ 98% din densitatea de radiaţii X a materialului respectiv.

Procesul de preparare a ţintei supraconductoare din materialul YBCO include, în linii mari următoarele etape:

- măcinarea şi uscarea separată a materiilor precursoare astfel: oxidul de ytriu (Y_2O_3) la 1100^{o}C, carbonatul de bariu ($BaCO_3$) la 275°C si oxidul de cupru (CuO) la 600°C ;
- omogenizarea şi măcinarea ulterioară a amestecului;

- calcinarea în oxigen uscat ($T_{calcinare}$= 850°C), timp de 16 ore;
- măcinarea;
- formarea prin presare şi obţinerea unei probe sub formă de disc (Φ= 60mm, h= 5.5mm);
- presarea la cald la 930°C;
- sinterizarea în oxigen uscat ($T_{sinterizare}$= 930°C), timp de 30 ore.

Analiza de difracţie de radiaţii X pentru ţinta din material YBCO (figura 3.4.) a indicat prezenţa fazei 123. Faza 123 este ortorombică[2] având parametri de reţea : a = 0,3836 nm, b = 0,3902 nm şi c = 1,1706 nm şi prezentând temperatura de tranziţie la T_c= 92K.

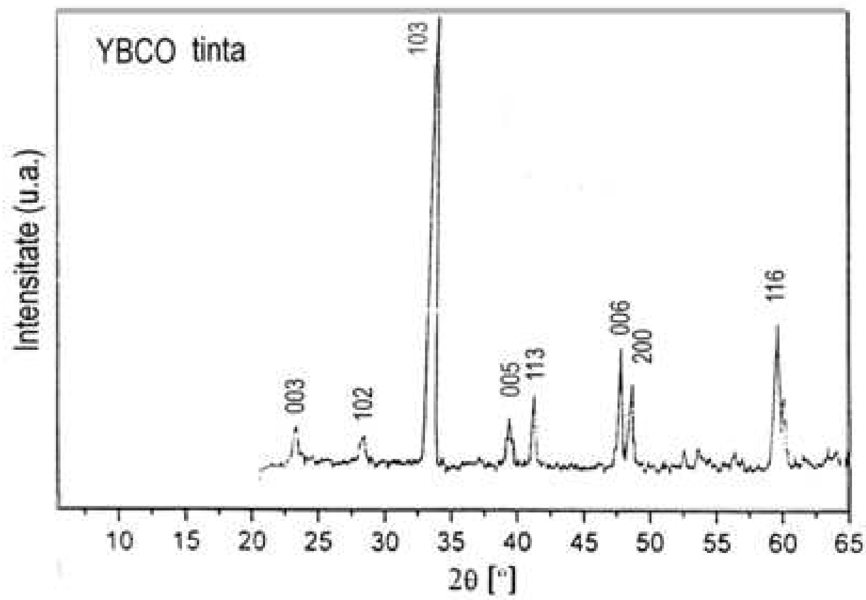


Figura 3.4: Spectrul de difracţie al ţintei din material Y-Ba-Cu-O [35].

[2]fişă PDF nr: 39- 487

3.2.2 Materiale ceramice din sistemul Bi-Sr-Ca-Cu-O

Acest sistem conţine cel putin trei faze supraconductoare:

- faza 2201 - $Bi_2Sr_2CuO_6$ cu T_c= 20K;
- faza 2212 - $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ cu T_c= 80K;
- faza 2223 - $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ cu T_c= 110K.

Ţintele din sistemul Bi-Sr-Ca-Cu-O au fost obţinute prin tehnologia ceramică clasică la fel ca şi ţinta din sistemul Y-Ba-Cu-O, existând însă unele diferenţe particulare. Astfel, faţă de producerea compusului 123, în procesul tehnologic a fost eliminată sinteza în flux de oxigen, tratamentele efectuându-se în aer. O altă modificare a fost creşterea duratei de obţinere a fazei 2223, practic de 10 ori (tratate în aer la 845°C timp de 170 ore).

În diagrama de difracţie de radiaţii X (figura 3.5) apar în cantităţi foarte mici şi alte faze, în mod asemănător pentru toate probele. S-a presupus că acestea reprezintă erori rezultate din gradul de puritate al substanţelor iniţiale şi al mediului în care s-au efectuat preparările. Aceste faze secundare nu sunt puse în evidenţă prin proprietăţi electrice care sunt foarte sensibile la astfel de modificări. Maximele observate sunt ale unor elemente ce constituie impurităţi şi nu afectează proprietăţile supraconductoare.

Temperatura critică destul de mare şi tehnologia accesibilă de obţinere a materialelor din sistemul Bi-Sr-Ca-Cu-O au condus la încercările de obţinere de noi materiale din acest sistem cu compoziţii diferite, prin înlocuirea bismutului cu cupru pentru două direcţii de acţiune.

Scăderea cantităţii de bismut poate diminua sau elimina cristalizarea columnară a celulelor elementare care se pare că sunt responsabile de rezistenţa de suprafaţă ridicată (10 GHz) datorită faptului că aceste cristalite columnare duc la o impedanţă inductivă importantă. Creşterea cantităţii de cupru poate să contribuie la o ordonare superioară, putând conduce la creşterea temperaturii critice. S-au preparat noi materiale prin înlocuirea bismutului cu cuprul. Dintr-un număr de peste 30 de materiale cu bismut diminuat se vor prezenta câteva care sunt semnificative:

- $Bi_{20}Pb_3Sr_{22}Ca_{22}Cu_{33}O_{110}$;
- $Bi_{15}Pb_{3.5}Sr_{17}Ca_{22}Cu_{42.5}O_{110}$;

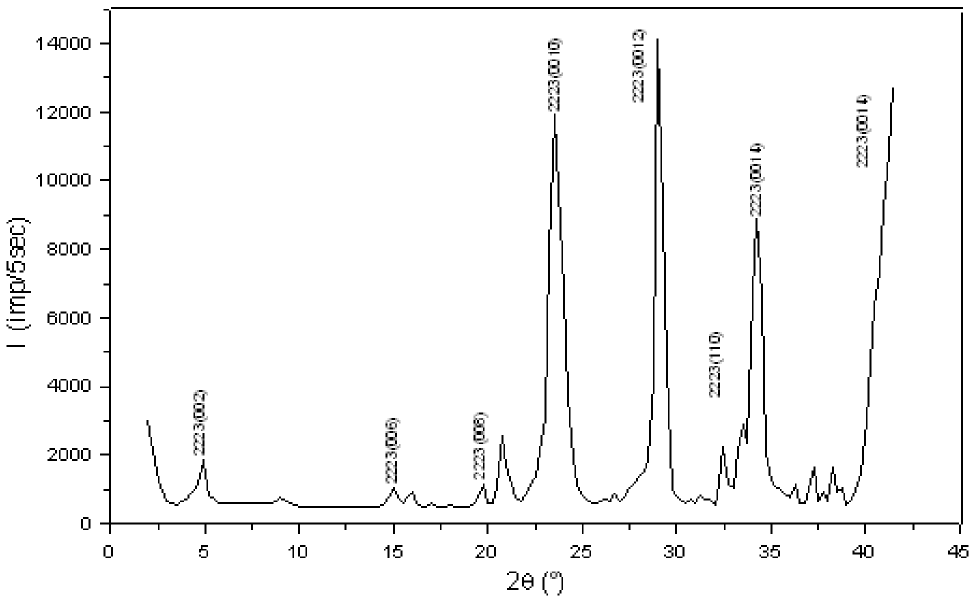


Figura 3.5: Spectrul de difracţie al ţintei din sistemul Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O [36].

- $Bi_{10}Pb_{3.5}Sr_{17}Ca_{22}Cu_{47.5}O_{110}$;
- $Bi_5Pb_5Sr_{17}Ca_{22}Cu_{50}O_{110}$;
- $Bi_3Pb_5Sr_{17}Ca_{25}Cu_{50}O_{110}$.

Din analiza structurală de difracţie de radiaţii X se constată că în toate probele sunt prezente fazele 2223 în proporţie de peste 95% şi urme din faza 2212. Introducerea cuprului în cantităţi cuprinse între 15% şi 45% nu duce la formarea unor faze diferite.

Măsurătorile de rezistivitate în funcţie de temperatură au indicat temperaturi critice uşor mărite cu creşterea cantităţii de cupru şi evident, pentru scăderea cantităţii de bismut. Pentru compusul având formula stoechiometrică $Bi_{15}Pb_{3.5}Sr_{17}Ca_{22}Cu_{42.5}O_{110}$ s-a obţinut $T_c \simeq 115$ K. Scăderea conţinutului de bismut nu duce la modificări în structura cristalină privind segregări de faze străine. Nu se cunoaşte încă modul în care se plasează noii ioni de Cu introduşi şi dacă se iniţiază alte plane CuO sau alte legături. Obţinerea unui număr mare de probe este dificilă din cauza timpului foarte mare necesar pentru realizarea unei compoziţii.

3.3 Obţinerea straturilor supraconductoare din sistemele YBaCuO şi BiSrCaCuO

Metode de depunere

Tehnicile de depunere ale straturilor subţiri supraconductoare se pot clasifica în două mari categorii:

- Evaporare termică (metode fizice de depunere a vaporilor substanţelor respective);
- Depunere chimică.

3.3.1 Metoda evaporării termice

Materialele solide vaporizează atunci când sunt încălzite la temperaturi suficient de ridicate. Condensarea vaporilor pe un substrat mai rece duce la formarea unui strat subţire. Această metodă este simplă şi foarte convenabilă, fiind folosită pe scară largă. Pentru asigurarea unei depuneri controlate este necesar ca drumul liber mijlociu al moleculelor substanţei vaporizate să fie mai mare decât dimensiunile liniare ale incintei (în speţă decât distanta substrat-sursă). Prin urmare sunt necesare presiuni de ordinul 10^5 Torr sau mai mici. Viteza de evaporare a atomilor de pe unitatea de suprafaţă, în vid, este dată de legea Langmuir:

$$m_e = 5.83 \times 10^{-2} p_e \sqrt{\frac{M}{T}}, \tag{3.1}$$

unde $p_e < 10^{-2}$ Torr este presiunea vaporilor saturanţi ai substanţei vaporizate la temperatura T, iar M este masa moleculară a substanţei ce urmează a fi depusă.

Rata depunerii vaporilor pe substrat depinde de geometria sursei, de poziţia sa relativă la substrat şi de coeficientul de condensare. Un factor important care trebuie luat în considerare în cazul evaporării termice este prezenţa gazului din incintă care are un aport substanţial, chiar la presiunea de lucru, la gazarea substratului [37]. Astfel, în conditii de echilibru, teoria cinetico-moleculară prevede că numărul moleculelor de gaz (N_g) ce lovesc substratul (dintre care multe condensează) este dat de o formulă asemănătoare celei pentru moleculele vaporizate de la sursă:

$$N_g = 3.513 \times 10^{-22} \frac{p_g}{\sqrt{\frac{M_g}{T_g}}}. \tag{3.2}$$

Pentru amestecuri vitezele de evaporare ale constituenţilor sunt diferite din cauza presiunilor de vapori diferite, a reactivităţilor diferite cu substratul şi a posibilei descompuneri termice a compusului. Aceşti factori vor produce straturi cu stoechiometrie diferită de cea a ţintei.

Oxigenarea stratului se face extragând oxigenul atomic dintr-o plasmă de radiofrecvenţă produsă într-o incintă alăturată şi trimiterea lui balistică pe ţintă. Au fost semnalate şi procese în care evaporarea s-a executat într-o plasmă de radiofrecvenţă din oxigen folosind o sursă de ozon la nivelul substratului sau o sursă de ioni de O^+. Monitorizarea procesului s-a făcut prin spectroscopie de absorbţie atomică "in situ" [38].

Pulverizare catodică

Smulgerea atomilor de la suprafaţa materialului (ţintei supraconductoare) prin bombardarea cu particule cu energie crescută se numeşte pulverizare. În cazul în care pulverizarea se face prin bombardare cu ioni pozitivi procedeul se numeste pulverizare catodică. Atomii extraşi din ţinta supraconductoare sunt condensaţi pe un substrat.

Ionizarea apare ca urmare a bombardării atomilor gazului de lucru de către electronii acceleraţi de tensiunea ridicată dintre anod şi catod, dând naştere la plasmă. Deoarece cu cât energia şi masa ionilor (relativă la masa ionilor din ţintă) sunt mai mari procesul de pulverizare este mai intens, drept gaz de lucru se foloseşte Ar, Xe, Kr, N_2 sau chiar vapori de mercur. Ionizarea gazului de lucru poate fi produsă de diverse radiaţii electromagnetice cum ar fi undele radio de frecvenţă înaltă (RF), radiaţiile ultraviolete, radiaţiile X sau radiaţiile γ. Semnalul de radiofrecvenţă poate fi aplicat direct la catod prin intermediul unui condensator sau la pereţii incintei prin intermediul unei bobine de înaltă frecvenţă (de obicei răcită cu apă). Aplicarea semnalului direct la catod face ca acesta să fie erodat, metoda fiind de fapt o pulverizare în gaz cu catod consumabil, catodul constituind chiar ţinta din materialul supraconductor. Frecvenţele folosite sunt cuprinse în intervalul $(1,8 \div 12)$ MHz pentru pulverizarea la presiune scăzută.

Pulverizarea în RF este folosită pe scară largă pentru obţinerea straturilor subţiri supraconductoare din sistemele Y-Ba-Cu-O şi Bi-Sr-Ca-Cu-O [39, 40] datorită posibilităţilor crescute de control asupra tuturor parametrilor care influenţeazăă morfologia, compoziţia şi dimensiunile stratului, cât şi datorită faptului că aceste materiale sunt materiale multicomponente pentru care această metodă se pretează foarte bine în condiţiile în care:

- Temperatura catodului nu este prea înaltă pentru compensarea rapidă a smulgerii atomilor de la suprafaţa ţintei prin difuzia din volum;
- Catodul nu se descompune;
- Suprafaţa catodului nu se alterează chimic;
- Coeficienţii de adeziune la substrat ai diverselor specii de atomi sunt aceiaşi.

În procesul de obţinere a straturile subţiri din sistemul Y-Ba-Cu-O prin această metodă apare un fenomen periculos, acela al repulverizării [41]. Acest fenomen se datorează ionilor negativi de oxigen emişi normal pe suprafaţa ţintei şi care sunt acceleraţi spre strat producând repulverizarea, creând deficienţe mari în compoziţiile ţintei şi stratului, interdifuzie cu substratul cât şi deteriorarea structurii cristaline. Pentru evitarea acestui fenomen se acţionează asupra geometriei procesului prin plasarea excentrică a ţintelor, prin folosirea ţintelor sferice sau modificarea geometriei plasmei, fie micşorând drumul mediu al ionilor de BaO^- şi O^- sau mărirea presiunii $(0,1 \div 0,4)$Torr. Varianta cea mai bună s-a dovedit a fi folosirea unei configuraţii potrivite a pulverizarii, în care substratul era plasat în afara regiunii fluxului de ioni negativi ("off-axis" şi "off-center") (secţiunea 3.5).

Eficienţa ionizării poate fi crescută prin mărirea parcursului electronilor ionizaţi sub acţiunea unui câmp magnetic suplimentar aplicat peste câmpul electric dintre catod şi anod. În cazul aplicării unui câmp magnetic cu o geometrie favorabilă asupra catodului, viteza de pulverizare este mult mai mare datorită în primul rând măririi timpului cât electronii stau la suprafaţa ţintei; acest lucru asigură o mai bună întreţinere a descărcării pe de o parte şi o mai mare mobilitate a fragmentelor atomice masive pe de altă parte conducând la o stoechiometrie mai bună a stratului obţinut. Dispozitivul folosit pentru obţinerea câmpului magnetic poartă denumirea de magnetron, iar varianta de depunere se numeşte pulverizare în RF cu magnetron.

Straturile subţiri supraconductoare realizate prin pulverizare în RF pot fi amorfe, situaţie în care sunt necesare tratamente de recristalizare şi oxigenare după depunere. O atenţie deosebită se acordă menţinerii probelor de YBCO la $(450 \div 500)^{o}$C un timp suficient de lung pentru îmbogăţirea cu oxigen în etapa de tranziţie spre faza ortorombică.

Pulverizare prin ablaţie laser ("Laser Ablation")

Straturile supraconductoare se pot obţine prin condensarea plasmei generate prin interacţia dintre un fascicul laser şi o ţinta solidă. Procesul de creştere este destul de rapid (un monostrat pe puls), cu păstrarea stoechiometriei ţintei. Procesele sunt influenţate de lungimea de undă, densitatea de energie şi dimensiunile spotului pe ţintă. Absorbţia radiaţiei laser pe suprafaţa opacă a ţintei este transformată în căldură având ca rezultat creşterea temperaturii suprafeţei. Prin conducţie căldura se propagă în interiorul ţintei şi la fluxuri de fotoni suficient de mari, se produce evaporarea. Pragul densităţii de energie este dat de echilibrul între energia necesară evaporării unui strat de grosime h şi densitate ρ, capacitatea calorică C, conductibilitatea termică λ_{th} şi căldura transmisă de la suprafaţă:

$$E_{th} = \frac{\rho h \Lambda}{(1-\beta)M}. \tag{3.3}$$

În ecuaţia 3.3 Λ este caldura latentă molară, M este masa molară şi β factorul de reflexie al suprafeţei.

Dacă are loc evaporarea, vaporii ies din suprafaţă cu o viteză $v_{th} \equiv R_g(T_b)^{1/2}$ unde R_g este constanta gazelor şi T_b este temperatura de evaporare. Se obţine numărul de particule evaporate în timpul unui puls [39]:

$$N_p = \frac{R^2(1-\beta)E}{\Lambda}\{1 - \frac{\pi^{1/2}T_b(\rho C\lambda_{th})^{1/2}\tau^{1/2}}{2(1-\beta)E}\}. \tag{3.4}$$

Primul termen descrie evaporarea staţionară la suprafaţă iar al doilea este controlat de conducţia termică şi de durata impulsului. În această aproximaţie (fluxuri mici, pulsuri scurte) procesul este controlat de proprietăţile materialului (λ_{th}, C, ρ, etc.). Legăturile specifice dintre elemente sunt esenţiale, plasma conţinând elemente în concentraţii ce depind de căldurile lor de vaporizare.

La puteri mari ale laserului, plasma fierbinte care se creează la suprafaţa ţintei absoarbe fasciculul laser prin efect Bremsstrahlung invers şi energia particulelor o depăşeşte pe ceaa particulelor evaporate. Se formează un front de ablaţie care se deplasează în interiorul ţintei, încălzind şi expulzând materialul sub forma unui curent de ablaţie.

Straturile subţiri supraconductoare de $YBa_2Cu_3O_7$ obţinute prin ablaţie folosind un laser Nd-YAG (λ=355 nm) cu puteri cuprinse între $(80 \div 150)$ J/puls, ($(2 \div 4)$ms), cu rata de depunere până la 10^6Å/s, respectă foarte bine stoechiometria. Acestea prezintă însă o morfologie nesatisfăcătoare a suprafeţei cu numeroase defecte de natură diferită cum ar fi picăturile solidificate sau diverse incluziuni. Dimensiunile acestora, cu valori între $(0,1 \div 5)\mu$m, fiind de acelaşi ordin de mărime cu grosimea stratului, le fac inutilizabile în multe aplicatii (pentru aplicaţii în electronică sunt necesare spre exemplu dispozitive multistrat încorporând supraconductori separaţi de un izolator).

3.3.2 Metoda depunerii chimice

Metoda depunerii chimice din fază de vapori utilizează reacţia vaporilor unor compuşi organometalici trasnsportaţi prin intermediul argonului pe suprafaţa substratului ales (în prezenţa oxigenului). De regulă se utilizează dicetonaţi de Y, Ba şi Cu încălziţi la temperaturi corespunzătoare.

Piroliza este o metodă chimică care se bazează pe procesul de reacţie pe suprafaţa substratului a unor săruri organice depuse prin dispersare, folosindu-se acetil-cetonaţi ai metalelor (Y, Ba, Cu). După uscare se procedează la piroliză în aer timp de $10 \div 20$ minute la o temperatură de 725°C [42].

Prepararea pulberilor precursoare se face prin dizolvarea acetaţilor sau azotaţilor elementelor componente în apă şi adăugarea de acizi organici polifuncţionali (acid citric sau acid oxalic). Amestecul de complecşi metalici este coprecipitat în mediu acid sau în mediu bazic. Precipitatul care conţine amestecul de elemente în raport stoechiometric este filtrat, spălat şi uscat. Pulberea precursoare este apoi presată, calcinată şi sinterizată în atmosferă de oxigen în scopul obţinerii materialului supraconductor.

Prin metoda "sol-gel" [43, 44], pulberea de YBCO (+10%Ag_2O) este amestecată prin ultrasonare cu trietanolamină sau etilen-glicol şi apoi întinsă pe substrat. Dupa o uscare uşoare se face un tratament termic la 1015°C timp de 15 minute şi se răceşte cu 2°C/ minut până la temperatura camerei.

Metoda "vopselei" constă în prepararea unui amestec (omogen şi tixotrop) din pulbere foarte fin macinată de material supraconductor (YBCO şi BSCCO) în amestec cu o substanţă volatilă (terpinol) care să nu reacţioneze cu materialul ceramic. Amestecul este întins uniform pe substat (prin serigrafie se poate ajunge la un control relativ bun al grosimii stratului depus). Urmează o uscare foarte lentă pentru a evita fisurarea stratului. În timpul tratamentelor termice ulterioare sunt eliminate resturile organice obţinându-se în final un strat curat de material cu o aderenţă foarte bună.

Tabelul 3.1 prezintă principalele performanţe ale straturilor subţiri supraconductoare din clasa Y-Ba-Cu-O obţinute prin cele mai frecvente metode.

Metoda	**Substrat** (Plan)	$\mathbf{T_c^{on}}$ **(K)**	$\mathbf{T_{co}^{o}}$ (K)	$\mathbf{J_c(77K)}$ $\mathbf{A/cm^2}$	**Referinţe**
Pulverizare catodică în RF	$SrTiO_3$ (100)	92	80	5 x 10^6	[45, 46]
Pulverizare catodică în RF	MgO (100)	92	82	$(3 \div 5)$ x 10^6	[47, 36, 46]
Pulverizare catodică în RF	YSZ (100) YSZ/CeO_2	92 > 90	- -	5 x 10^6 2 x 10^6	[48] [49]
Pulverizare catodică în RF	Al_2O_3 Safir (1102)	$85 \div 89$	-	1,5 x 10^6	[50],[51]
Pulverizare catodică în RF	$LaAlO_3$ (100)	92	87	5 x 10^6	[52, 53]
Pulverizare catodică în RF	Si(MgO)	80	45	1 x 10^4	[24]
Ablaţie laser	$SrTiO_3$ (100)	$89 \div 95$	$82 \div 86$	$(1 \div 52)$ x 10^5	[48, 54, 55]
Ablaţie laser	MgO (100)	> 80	-	1 x 10^4	[56]
Ablaţie laser	YSZ	$84 \div 91$	$80 \div 85$	$(0,7 \div 17)$ x 10^5	[57]
Evaporare termică	$SrTiO_3$	$88 \div 92$	$72 \div 92,4$	13 x 10^5	[46]
Evaporare termică	MgO	$87 \div 91$	$60 \div 91$	10 x 10^5	[46]
Evaporare termică	$LaAlO_3$	$89 \div 90$	$\Delta T = 1$	8 x 10^4	[45]
Evaporare termică	Al_2O_3	$55 \div 78$	-	2 x 10^5	[58, 59]
Sol gel	$SrTiO_3$	90,5	85	-	[60],[44]
MO-CVD	MgO	95	65	-	[61]

Tabelul 3.1: Straturi subţiri supraconductoare de YBCO obţinute prin diverse metode de depunere.

3.4 Rolul şi importanţa substratului în obţinerea straturilor supraconductoare

Prepararea materialelor supraconductoare sub formă peliculară este un proces dificil. Calitatea acestora şi eficienţa metodei de depunere utilizate pot fi afectate de următoarele ipoteze de lucru:

- Prezenţa unui număr mare de elemente constitutive, lucru care îngreunează controlul compoziţiei chimice în timpul proceselor de depunere.

- Efectele de anizotropie; valorile multor parametrii variază cu un ordin de mărime când sunt măsuraţi pe direcţia axei c faţă de rezultatul măsurătorilor în planul $(a,\ b)$. Din acest motiv se tinde spre obţinerea unor straturi orientate cu axa c perpendiculară pe substrat.

- Sensibilitatea la stoechiometrie, în special în privinţa oxigenului, este un factor extrem de important care poate influenţa în mod negativ proprietăţile supraconductoare ale stratului depus. De exemplu, materialele de tip $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sunt supraconductoare numai pentru $\delta < 0,5$, în timp ce pentru $\delta > 0,5$ prezintă comportare semiconductoare.

- Temperaturile de fabricaţie sunt ridicate şi au ca efect amplificarea proceselor de difuzie cât şi apariţia de tensiuni care pot duce la fisurarea şi degradarea stratului ca urmare a coeficienţilor de dilatare termică diferiţi ai stratului şi substratului.

  Straturile de calitate trebuie să se caracterizeze prin:

  - creştere epitaxială;
  - absenţa sau reducerea la maxim a interdifuziei;
  - stoechiometrie corectă;
  - absenţa tensiunilor induse termic.

Un rol deosebit de important în realizarea de straturi subţiri cu o calitate corespunzătoare îl are tipul substratului utilizat şi proprietăţile caracteristice ale acestuia [62]. Alegerea unui substrat sau altul este condiţionată de mai multi factori, între care se poate enumera pe de o parte compatibilitatea acestora cu stratul depus şi pe de altă parte utilitatea practică a acestora (de exemplu comportarea în microunde, transparenţa într-un domeniu de frecvenţă de interes, etc.).

Cele mai importante cerinţe pe care substratul folosit în creşterea de straturi supraconductoare trebuie să le îndeplinească sunt următoarele:

- bună corespondenţă cristalografică între substrat şi stratul supraconductor;
- valori apropiate pentru coeficienţii de dilatare termică ai stratului şi substratului[3];
- să nu existe interacţie chimică la interfaţa dintre strat şi substrat;
- suprafaţa să fie cât mai netedă şi omogenă.

În tabelul 3.2 sunt prezentate principalele substraturi folosite pentru obţinerea straturilor subţiri supraconductoare din sistemele Y-Ba-Cu-O şi Bi-Sr-Ca-Cu-O şi proprietăţile acestora.

3.4.1 Procese de creştere epitaxială

Condiţia de potrivire a reţelelor cristaline dintre stratul supraconductor şi substrat este esenţială, dar nu şi suficientă în procesul de creştere epitaxială [62]. În toate cazurile de importanţă este necesar ca substratul să aibă pentru parametrii de reţea valorile:

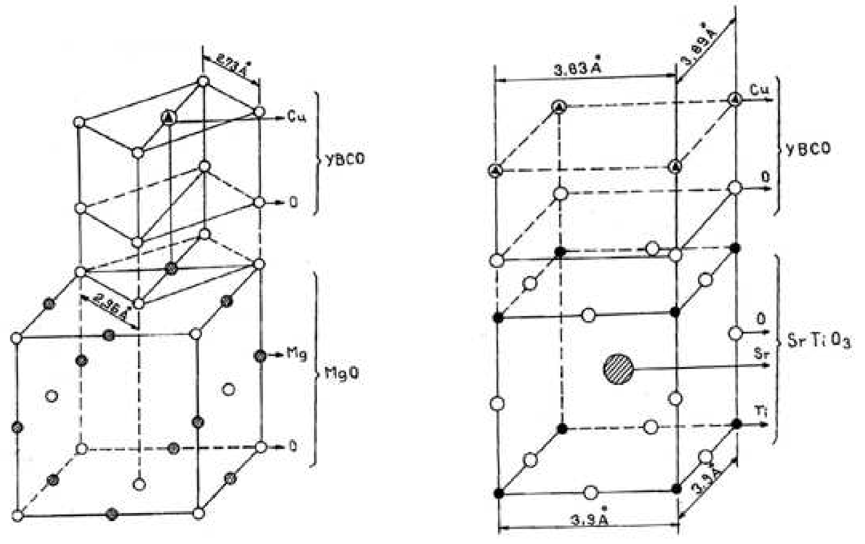
- $a \simeq b \simeq 3,8$Å pentru sistemul Y-Ba-Cu-O;
- $a \simeq b \simeq 5,4$Å pentru sistemul Bi-Sr-Ca-Cu-O,

pentru creşterea pe faţa (100), cu axa c a filmului perpendicular pe substrat. Se asigură astfel paralelismul planelor CuO_2 cu substratul. Exemple de moduri de creştere a unui strat de YBCO pe substraturi de MgO şi $SrTiO_3$ sunt arătate în figura 3.6.

[3] Diferenţa între coeficienţii de dilatare termică ai stratului şi substratului se manifestă prin apariţia stresului termic în reţeaua cristalină a peliculei supraconductoare.

Substrat	**Structura**	**Parametrii de reţea (Å)**	**Temperatura de topire (°C)**	ρ (g/cm^3)	α 10^6(K^{-1})	ϵ_r	**tan**δ 10^4
$SrTiO_3$	Cubic	$a = 3{,}84$	2030	5,12	0,4	300	0,06 (300 GHz)
MgO	Cubic	$a = 4{,}2$	2050	3,58	8	16	91 (10 GHz)
$LaGaO_3$	ortorombic	$a = 5{,}519$ $b = 5{,}494$ $c = 7{,}777$	1718	7,2	11-12	25	6 (500 GHz)
$LaAlO_3$	romboedral	$a = 5{,}36$	2110	6,2	12	24	6 (500 GHz)
$LaSrAlO_4$	cubic	$a = 3{,}78$	1670	-	7,38	27	6 (8 GHz)
ZrO_2	tetragonal	5,14	2650	-	7	-	-
YSZ	cubic	$a = 5{,}14$	2650	5,9	10,6	4	54 (1 KHz)
Al_2O_3	romboedral	$a = 5{,}76$ $c = 19{,}49$	2040	4	7	9,34	2 (10 GHz)
$NbAlO_3$	ortorombic	$a = 5{,}42$ $b = 5{,}47$ $c = 7{,}75$	2070	-	13	-	-
$NbGaO_3$	ortorombic	$a =5{,}417$ $b = 5{,}549$ $c = 7{,}717$	1980	-	9-11	20	4
Si	cubic	$a = 5{,}63$	1287	5,31	3,33	10	10
GaAs	cubic	$a = 5{,}43$	1412	5,8	2,32	11,7	6

Tabelul 3.2: Principalele tipuri şi caracteristici ale straturilor suport.



a) b)

Figura 3.6: Creşterea stratului de $YBa_2Cu_3O_7$ pe suport de MgO (a) şi pe suport de $SrTiO_3$(b).

Epitaxia pe diverse substraturi este controlată şi de alţi parametrii, precum prelucrarea suprafeţei si temperatura de depunere. În aceste direcţii studiile cele mai sistematice s-au făcut pentru compusul $YBa_2Cu_3O_7$. Procesele de epitaxie sunt de asemenea strâns legate de procesele de germinare şi de vitezele de creştere pe diverse direcţii. În general, din punctul de vedere al potrivirii de reţea, sunt stabilite cele mai favorabile poziţii pentru substraturile cele mai des utilizate. (Pentru $SrTiO_3$ sau MgO ar fi cu axa c în planul suportului; nepotrivirea de 0,2% cu c faţă de 1% cu a). Totuşi, în cel mai multe cazuri, inclusiv în cazul în care filmul creşte cu axa c în planul reţelei, microscopia electronică pune în evidenţă, la interfaţă, creşteri cu axa c perpendiculară pe substrat. Acest fapt nu este în contradicţie cu necesităţile energetice dacă se ţine cont de posibilitatea iniţierii cu un plan BaO, cu o potrivire mai bună, paralel cu suprafaţa substratului şi continuarea cu celalalte plane ale structurii perovskitice (în felul acesta s-ar putea justifica unele rezultate bune obţinute la creşterea straturilor în exces de bariu [63]).

Se notează în continuare avantajele orientării cu axa a în plan la temperaturi ce depăşesc anumite valori critice. În plus, viteza de creştere este mult mai mare în planul *(a,b)* decât pe direcţia c favorizând dezvoltarea de straturi cu axa c perpendiculară pe substrat [64]. Chiar în cazul nucleaţiei de germeni cu axa c în plan, la contactul între grăunţii de orientări diferite, suprafaţa de separare contribuie cu o anumită energie la bilanţul procesului. În condiţiile minimizării acesteia presupunem absorbţia acestor grăunţi "rebeli" de către grăunţii mai mari cu axa c perpendiculară pe substrat. Evident aceste modificări de suprafaţă sunt activate termic, explicându-se astfel dependenţa texturii de temperatura de creştere [65].

În cazul în care există dificultăţi în realizarea epitaxiei la interfaţă, apar structuri dezordonate, deformate şi tensionate cu axa c mărită, indicând deficienţe în oxigen [46, 66] (la grosimi de 100Å). Pentru perechea YBCO - MgO (100) ar fi de observat o abatere unghiulară a direcţiei (110) din MgO faţă de direcţia (103) din YBCO de peste 6^o în cazul tensionării şi mai mică de $0,54^o$ în cazul creşterii independente (figura 3.6).

3.4.2 Interdifuzia

Interdifuzia este un proces stimulat de temperaturile ridicate la care au loc procesele de fabricare şi tratament. Acestea afectează atât stratul depus cât şi substratul utilizat

Există două efecte care sunt dorite şi care apar ca urmare a proceselor de difuzie:

- Crearea unei zone de acomodare a reţelelor, prin variaţia continuă a parametrilor de reţea la interfaţă. Acest fapt nu afectează decât local (pe distanţe de ordinul lungimii de difuzie) proprietăţile supraconductoare şi contribuie la relaxarea tensiunilor interne la interfaţă. Un astfel de proces a fost întâlnit [67] la YBCO depus pe $SrTiO_3$ unde măsurătorile de RBS au indicat existenţa unei zone de 30Å în care este semnalată prezenţa stronţiului (acest lucru se corelează în acelaşi timp cu deprecierea temperaturii critice până la dispariţia proprietăţilor supraconductoare pentru grosimi ale filmului mai mici de 30Å).

- Crearea de defecte punctuale care se vor comporta ca centri de fixare a vortex-urilor şi care pot reprezenta o explicaţie pentru curenţii critici mult mai mari comparativ cu starea de bulk.

De cele mai multe ori efectele difuziei sunt nefavorabile. Acestea constau în crearea deficitului pentru diverşi componenţi prin formarea de compuşi noi sau prin substituţie cationică. Efectele sunt mai mult sau mai puţin severe, în funcţie de compusul difuzant şi de rolul acestuia în stabilirea caracterului supraconductor al stratului. În cazul ceramicilor utilizate, proprietăţile supraconductoare pot fi afectate major prin substituţia sau deficitul atomilor de cupru. Spre exemplu, difuzia magneziului din MgO în $YBa_2Cu_3O_7$ nu afectează grav supraconducţia deoarece magneziul ocupă poziţiile bariului. Difuzia aluminiului din safir (Al_2O_3) poate conduce la substituţia cuprului cu efecte puternic negative (chiar dacă coeficientul de difuzie al magneziului, $\alpha_{Mg} = 6,2 \times 10^{-13}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$, este de treizeci de ori mai mare decat al aluminiului, $\alpha_{Al} = 2 \times 10^{-14}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$).

O serie de studii [68, 69, 70] privind interfaţa materialelor de tip YBCO cu o serie de metale (Ti, Al, Cu, Pd, In, La, Bi, Ge, Si) pun în evidenţă procesul de extracţie al oxigenului cu formarea de oxizi metalici la interfaţă cât şi caracterul surprinzător de fragil al planelor CuO_2 (dacă metalele se depun în atmosferă de oxigen acest proces nu mai e posibil). Un proces similar care afectează cationii are loc la suprafaţa liberă prin difuzia atomilor componenti ai $YBa_2Cu_3O_7$ şi formarea oxizilor corespunzători.

Deoarece aceste procese prezintă particularităţi pentru fiecare pereche strat-substrat, se va prezenta în continuare efectul diverselor substraturi asupra materialului ceramic de tipul $YBa_2Cu_3O_7$.

- **$SrTiO_3$**. Unul dintre principalele efecte care apare este extragerea oxigenului şi formarea de oxizi, cu căldura de formare mai mare decât a $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO). Studiile de XPS au evidenţiat la interfaţă prezenţa de $Y_2O_{2,8}$. În acelaşi timp bariul difuzează pe o lungime de 30Å în $SrTiO_3$, iar stronţiul pe circa 30Å în $YBa_2Cu_3O_7$. Toate aceste efecte sunt minore în cazul straturilor depuse pe titanat de stronţiu. În general, straturile îşi păstrează în medie stoechiometria, eventualele deosebiri datorându-se procesului în sine şi nu substratului [47].

- **MgO**. Din punctul de vedere al frecvenţei utilizării este al doilea tip de suport după $SrTiO_3$. În procesele de depunere ale stratului supraconductor are loc difuzia cuprului în MgO ($\approx$ 1000Å) însoţită de o sărăcire a interfeţei. Se formează o zonă de acomodare care elimină şi relaxează tensiunile interne datorate procesului de creştere. (În zona de acomodare supraconducţia este suprimată pe o distanţă de aproximativ 50Å.)

Straturile de $EuBa_2Cu_3O_7$ (EPCO) arată o creştere epitaxială prin orientarea pe planul (110) al supraconductorului, paralelă cu planul (001) al MgO. Se generează o nepotrivire de 2,26 % faţă de 9 % în cazul creşterii $[100]_{EPCO}$ cu $[100]_{MgO}$ [66].
Procesele de creştere sunt uşor afectate şi de calitatea suprafeţei, care prezintă mai multe trepte şi deci mai multe zone de nucleaţie comparativ cu $\mathbf{SrTiO_3}$, dând naştere la distorsiuni.

- Grupul perovskiţilor: $\mathbf{LaGaO_3}$, $\mathbf{LaAlO_3}$, $\mathbf{NdGaO_3}$ şi $\mathbf{LaSrAlO_4}$.

  Aceste substraturi sunt mai puţin folosite. Nu a fost raportată existenţa proceselor de difuzie. Substraturile de $LaAlO_3$ şi $LaGaO_3$ prezintă deficienţe legate de tranziţia structurală la 800 K (din romboedral în cubic) şi respectiv la 420 K (din ortorombic în tetragonal), tranziţie care generează microfisuri.

- Grupul $\mathbf{ZrO_2}$ si **YSZ**.

  În **YSZ** (ZrO_2 stabilizat cu 9% mol de Y_2O_3) creşterea se face astfel încât axele cristalografice $[110]_{YSZ}$ şi $[110]_{YBCO}$ fac un unghi de 45^o, cu o nepotrivire de -6% mai mică decât în cazul MgO. Stratul depus este afectat de difuzia puternică a bariului spre ZrO_2 şi a zirconiului în materialul supraconductor. Difracţia de radiaţii X şi microscopia electronică au evidenţiat existenţa unor faze ca $BaZrO_3$, CuO, $Y_2Cu_2O_5$ şi Y_2BaCuO_5, rezultate prin îmbogăţirea interfeţei în bariu şi sărăcirea stratului [67, 51]. De notat că dependenţa de orientarea substratului este mult mai slabă decât la $SrTiO_3$ şi MgO, obţinându-se straturi similare şi pe feţele (100), (110) şi (111). Unele studii au raportat rezultate mai bune pe YSZ decât pe $SrTiO_3$ şi MgO [46]. Orientarea stratului supraconductor pe substratul YSZ depinde foarte mult de condiţiile de depunere.

- **Safirul** şi **alumina** sunt materiale foarte tentante în aplicaţiile de înaltă frecvenţă. Dezavantajul acestora constă în faptul că reacţionează puternic cu materialele supraconductoare, motiv pentru care este greu de stabilizat faze de temperatură înaltă. Atât bariul cât şi aluminiul au tendinţa de difuzie spre interfaţă cu formarea $BaAl_2O_4$ ($\approx$ 500 nm). Aluminiul difuzat substituie în principal cuprul din planele CuO_2, distrugând supraconducţia. În plus, creşterea este foarte slab orientată, iar măsurătorile asupra constantelor de reţea dau $c = 11,65$Å (uşor mai mic decât valoarea de volum) indicând mai mult de 7 atomi de oxigen pe unitate moleculară.

3.4.3 Mecanisme de neacomodare

Temperaturile mari de preparare induc în cazul neacomodării coeficienţilor de dilatare ai stratului şi substratului tensiuni interne care au două efecte:

- Deformarea axei perpendiculare pe substrat, conform legii Poisson, cu efect asupra parametrilor critici. Procesul are loc în cazul în care tensiunea este suportată elastic.
- În cazul în care tensiunile interne sunt mari, acestea se pot relaxa producând deformaţii plastice (defecte extinse în strat, microfisuri).

Tensiunile interne[4] induse în material datorită procesului de depunere sunt de forma:

$$\sigma = \sigma_I + \sigma_T, \tag{3.5}$$

unde σ_I este tensiunea intrinsecă datorată procesului de creştere, iar

$$\sigma_T = \int E_s(\alpha_s - \alpha_{subst})dT, \tag{3.6}$$

este tensiunea datorată proceselor de neacomodarea a coeficienţilor de dilatare ai substratului ($\alpha_{substrat}$) şi ai stratului ($\alpha_{strat} = (11 \div 12) \times 10^{-6} K^{-1}$).

Se observă că substraturile cele mai bune din punct de vedere al compatibilităţii coeficienţilor de dilatare sau expansiune termică sunt MgO, $SrTiO_3$ şi cele din grupul perovskiţilor. Substraturile de tipul GaAs şi siliciu au coeficienţii de dilatare de două ori şi respectiv de patru ori mai mici decât ai stratului supraconductor.

3.4.4 Straturile tampon

Principala soluţie pentru diminuarea efectelor de neacomodarea dintre materialul ceramic al stratului depus şi materialul stratului suport constă

[4]Asupra tipului şi clasificărilor tensiunilor interne dint-o reţea cristalină rezultate în urma procesului de depunere se va reveni în capitolul 4 unde se vor calcula componentele stresului rezidual pentru straturile de carbură de titan.

în utilizarea straturilor tampon ("buffer"). Acestea prezintă următoarele caracteristici:

- formează un strat de baraj în calea proceselor de difuzie;
- reprezintă un strat de acomodare a reţelelor cu nepotriviri prea mari datorite tranziţiei lente între straturi şi contribuie la relaxarea tensiunilor interne;
- sunt surse de dopanţi, generatori de defecte punctuale, contribuind la amplificarea proceselor de transport.

Materialele utilizate sunt destul de variate, începând cu metalele preţioase (Ar, Pt) şi terminând cu oxizi (YSZ, PrO_2), nitruri, fluoruri şi compuşi intermetalici. În general, utilizarea acestor straturi tampon vizează în special materialele de mare interes (Si, GaAs, Al_2O_3).

Rezultate foarte bune au fost obţinute în cazul siliciului cu strat tampon de YSZ. În funcţie de temperatura suportului, YSZ-ul creşte fie policristalin, fie epitaxial pe siliciu. Între siliciu şi ZrO_2 a fost pusă în evidenţă prezenţa unui strat amorf de SiO_2 (chiar în cazurile în care s-au luat măsuri de evitare a oxidării), strat ce se saturează pe $(4 \div 5)$nm şi a cărui formare este pusă pe seama mobilităţii ionului de O^- din YSZ (care este un conductor ionic). Acest proces este în concordanţă cu sărăcirea în oxigen la interfaţa ZrO_2/Si, pusă în evidenţă prin spectroscopie Auger [71].

De notat că $YBa_2Cu_3O_7$ creşte epitaxial pe "buffer"-ul propus cu axa c perpendiculară pe substrat, indiferent de gradul de orientare a YSZ [72], iar oxidul de magneziu (MgO), deşi dă rezultate apreciabile ca atare, este des întâlnit împreună cu diverse tipuri de straturi tampon (argint şi platină cu creştere epitaxială) [73].

3.5 Straturi supraconductoare din sistemul YBaCuO

Straturile supraconductoare din clasa de materiale $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ au fost obţinute prin pulverizare catodică în radiofrecvenţă (RF) cu magnetron, folosind o instalaţie standard de depunere de provenienţă japoneză, ULVAC tip SBR-1102E. Schema de principiu a instalaţiei de pulverizare catodică în radiofrecvenţă cu magnetron este prezentată în figura 3.7.

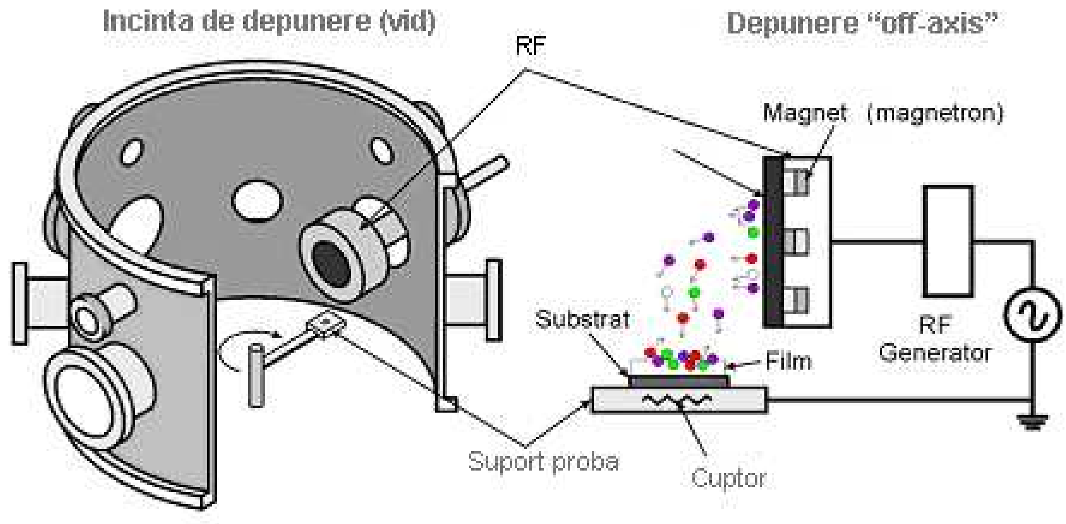


Figura 3.7: Schema instalaţiei de pulverizare catodică în RF cu magnetron.

Pulverizarea catodică s-a efectuat în atmosferă de Ar 50%+O_2 50%. Pulverizarea catodică a unui compus oxidic în atmosferă ce conţine O_2 este puternic afectată de bombardamentul cu ioni negativi. Acest lucru conduce la un grad mare de repulverizare,la o diferenţă mare între compoziţia chimică a ţintei şi a stratului depus, la interdifuzia cu substratul şi la deteriorarea cristalinităţii stratului depus. Evitarea acestor probleme se poate face prin alegerea unei configuraţii speciale de pulverizare în care substratul este plasat în afara fluxului central de ioni negativi. Aceasta revine la aranjamentul "off axis" şi "off-center" care este prezentat în figura 3.8 [53, 36].

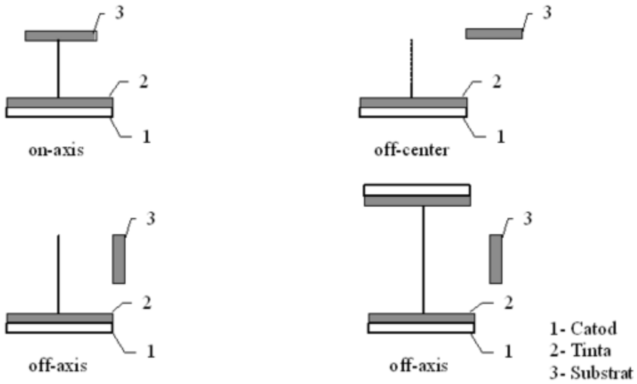


Figura 3.8: Geometria aşezării suporţilor în instalaţia de pulverizare catodică. 1. Catod; 2. Ţintă; 3. Substrat.

3.5.1 Strat subtire de YBCO pe suport de $LaAlO_3$ depus prin pulverizare catodică în radiofrecvenţă

Obţinerea compuşilor din clasa ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) a fost efectuată prin metodele prezentate anterior. De notat că aceste materiale suferă o tranziţie către faza tetragonală la temperaturi peste 450^oC, cu pierdere a oxigenului. Acest lucru se poate observa din linia de stabilitate pentru compusul YBCO (figura 3.9) [74]. Aria haşurată indică condiţiile tipice de creştere pentru straturi subţiri din materialul YBCO de înaltă calitate.

Deoarece depunerile realizate la temperaturi mai mici de 450°C conduc la formarea straturilor amorfe fără proprietăţi de supraconductibilitate, este necesară o încălzire a stratului în atmosferă de oxigen ("post-annealing") la temperaturi mai mari de 500°C pentru refacerea structurii cristaline. Procesul poate fi însoţit de pierderea oxigenului, de unde rezultă necesitatea controlului eficient al atmosferei de O_2. La răcire, tranziţia tetragonal-ortorombic este reversibilă în condiţii de oxigenare corespunzătoare refacerii structurii ortorombice.

La modul general se întâlnesc două tipuri de metode de fabricaţie:

- "in situ" - proces în două trepte, în care depunerea se face la temperaturi suficient de mari (peste 700°C) astfel încât să nu mai fie necesară

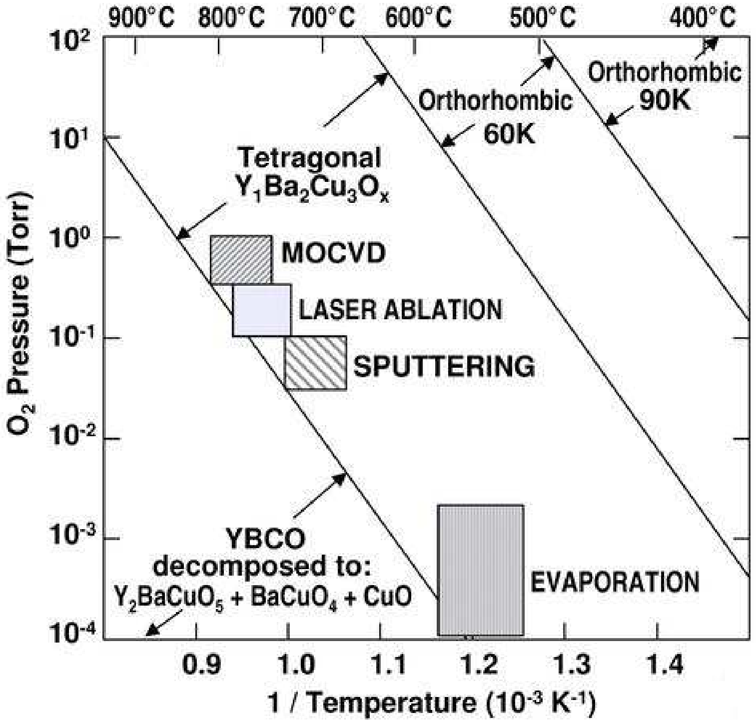


Figura 3.9: Diagrama de fază a presiunii parţiale de oxigen în funcţie de temperatură pentru compusul supraconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$.

cristalizarea, după care urmează o răcire lentă în atmosferă de oxigen cu palier la 500°C.

- "ex situ" - proces în trei trepte care constă în depunere, cristalizare şi îmbogăţire în oxigen.

Ţinta ceramică supraconductoare din materialul YBCO-123 a fost obţinută în cadrul colectivului "Materiale ceramice supraconductoare si piroelectrice" condus de Dr. Constantin Constantin din I.N.C.D.F.M. şi descrisă în subsecţiunea 3.2.1. Aceasta prezintă temperatura de tranziţie spre faza normală la T_c = 92 K, cu comportament metalic în starea normală. Densitatea ţintei este de 97% din densitatea teoretică de radiaţii X şi nu afectează major proprietăţile electrice ale straturilor subţiri. Straturile subţiri de YBCO au fost depuse prin pulverizare catodică în RF prin magnetron pe suporţi din material monocristalin de $LaAlO_3$ şi MgO cu dimensiunea de (10 x 10)mm^2.

Calitatea straturilor subţiri supraconductoare de tipul YBCO este determinată de mai mulţi factori. Este foarte dificil de elaborat un proces de depunere potrivitşi găsirea unui set optim de parametri incluzând substratul, temperatura, presiunea parţială de oxigen, etc. O cantitate foarte mare de timp şi mult efort s-au depus pentru găsirea condiţiilor optime de obţinere a straturilor subţiri supraconductoare descrise în această lucrare. În cele ce urmează se va prezenta o sinteză asupra obţinerii straturilor supraconductoare din materialul YBCO.

Condiţiile de depunere ale straturilor subţiri supraconductoare din materialul $YBa_2Cu_3O_7$ prin pulverizare catodică în RF pe suport de $LaAlO_3$ cu rezultate foarte bune au fost următoarele:

- presiune iniţială: 4×10^{-6}Torr;
- presiunea de lucru: $2,4 \times 10^{-1}$Torr; atmosferă controlată de Ar şi O_2;
- geometria "off-axis";
- temperatura substratului:
  - 750°C metoda "in-situ";
  - 20°C metoda "ex-situ".
- putere RF: 40 W;
- viteza de depunere 10Å/min.

Straturile supraconductoare de YBCO obţinute în varianta "in situ" au fost depuse în atmosferă de Ar şi O_2 în proporţii egale la temperatura de 750°C . După terminarea pulverizării, stratul a fost răcit în O_2 pur cu o viteză de 300°C/h şi cu o creştere a presiunii de oxigen cu 10 Torr/min. Se face un palier de 60 minute la $(450 \div 550)$°C în atmosferă de O_2 la presiunea de $(300 \div 500)$ Torr, după cum se poate observa şi în figura 3.10, care arată condiţiile optime de realizare "in situ" a straturilor subţiri YBCO.

Pentru realizarea de straturi supraconductoare YBCO prin metoda "ex situ", depunerea se face în atmosferă de Ar la temperatura camerei (geometria "off-axis"). Recristalizarea straturilor amorfe (formarea fazei ortorombice supraconductoare) s-a făcut prin tratament la 860°C în atmosferă de O_2 şi N_2 în proporţii egale, urmată de răcire în atmosferă de O_2 cu un palier la

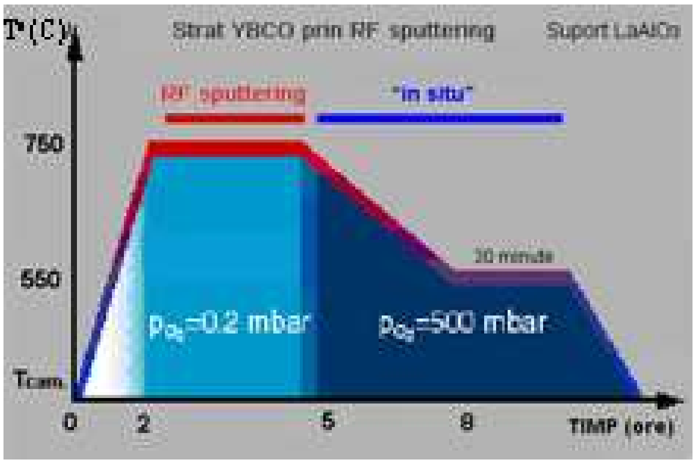


Figura 3.10: Optimizarea parametrilor de obţinere "in situ" pentru straturile supraconductoare de tip YBCO.

750°C timp de 30 minute, după cum se poate observa şi în ciclul prezentat în figura 3.11.

Proprietăţile straturilor supraconductoare de tipul YBCO sunt extrem de sensibile la imperfecţiunile şi deformaţiile structurale datorate, în principal, lungimii de coerenţă foarte mici ale acestora. Datorită acestui fapt, straturile supraconductoare investigate în această lucrare au fost caracterizate folosind diferite tehnici pentru a culege informaţii despre structura cristalină, morfologia suprafeţei si proprietăţile electrice. Aceste rezultate au fost utilizate pentru întelegerea proprietăţilor anormale în microunde ale straturilor subţiri de YBCO (pentru aplicarea acestora în dispozitive pasive de microunde).

Investigaţiile straturilor subţiri obţinute au fost efectuate prin caracterizări structurale (difracţie de radiaţii X), microscopie electronică şi caracterizări electrice (măsurători de rezistivitate electrică în funcţie de temperatură şi determinarea curenţilor critici).

Variaţia rezistenţei electrice cu temperatura a fost principala metodă de caracterizare în ceea ce priveşte determinarea caracterului supraconductor al stratului obţinut. Domeniul de temperatură pentru măsurarea rezistenţei electrice a fost cuprins între temperatura camerei (cu o extrapolare la 300K) şi temperatura la care tranziţia spre starea supraconductoare este terminată (în limitele sensibilităţii experimentale). Măsurătorile au fost efectuate prin metoda celor 4 puncte cu un curent de 10 mA menţinut constant şi citirea tensiunilor pe un nanovoltmetru Keithley 270.

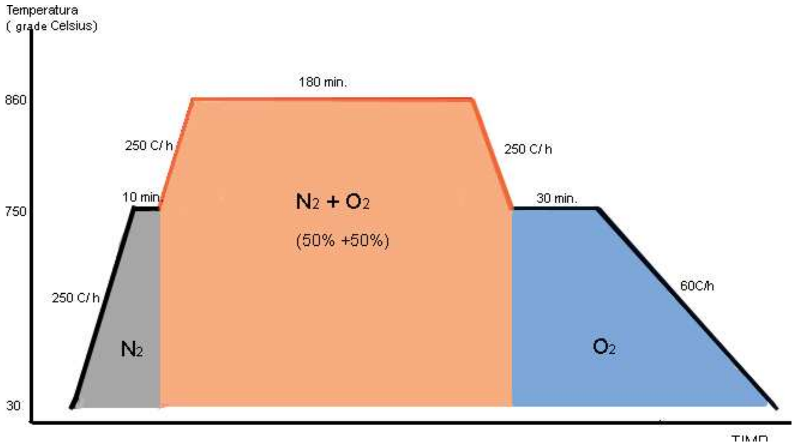


Figura 3.11: Optimizarea parametrilor de obţinere "ex situ" în configuraţia "off-axis" pentru straturile supraconductoare de tip YBCO.

Rezultatul măsurătorile de rezistenţă electrică în funcţie de temperatură, între temperatura camerei şi temperatura azotului lichid, pentru straturile de YBCO depuse prin metoda "in situ" pe suport monocristalin de $LaAlO_3$ este prezentat în figura 3.12.

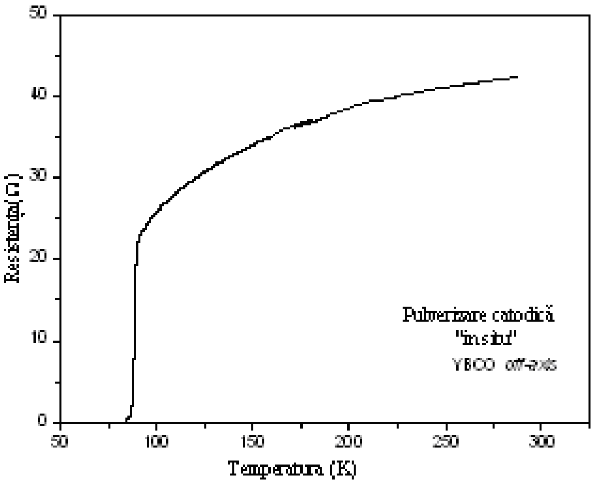


Figura 3.12: Variaţia rezistenţei electrice în funcţie de temperatură pentru un strat subţire YBCO (suport: $LaAlO_3$) obţinut prin metoda "in situ" [53].

La scăderea temperaturii de măsură se observă comportamentul metalic între temperatura camerei şi temperatura critică T_c. Temperatura critică la care începe tranziţia (T_{co}=temperatura critică la R=0) este de 89K. Se observă de asemenea absenţa altor tranziţii care ar fi fost generate de faze cu temperaturi critice diferite.

Straturile de YBCO depuse prin metoda ”ex situ” figura 3.13 prezintă comportament de tip metalic între 300K şi T_c. La temperaturi mai mici rezistenţa scade fără să atingă valoarea de zero pentru cazul în care nu se obţine o oxigenare corespunzătoare. În cazul oxigenării corecte se poate obţine o comportare metalică între 300K şi T_c şi un $T_c > 77K$. Se poate observa că în momentul în care rezistenţa electrică este constantă în intervalul 300K şi T_c, avem un $T_{co} = 79K$. Cu cât avem o comportare metalică mai pronunţată între aceste temperaturi (300K şi T_c) cu atât T_{co} este mai mare, valoarea maximă obţinută fiind de 89K.

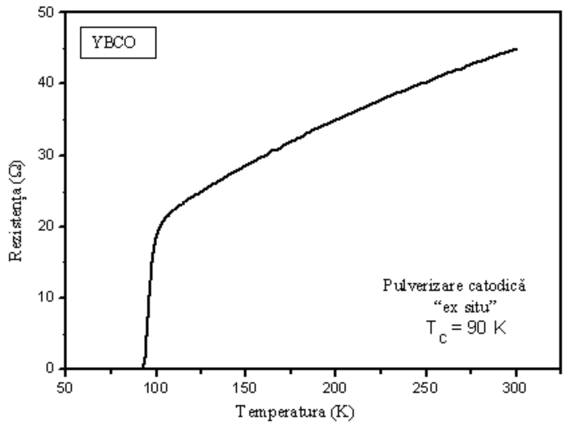


Figura 3.13: Variaţia rezistenţei electrice în functie de temperatură pentru un strat subţire YBCO (suport: $LaAlO_3$) obţinut prin metoda ”ex situ”.

S-a constatat existenţa unei legături foarte strânse între temperatură şi presiunea de oxigen şi linia de stabilitate pentru materialul de tip YBCO. Există presiuni şi temperaturi optime pentru a se obţine structura cea mai bună. Din analiza acestor date şi din linia de stabilitate (figura 3.9) s-a ajuns la concluzia că cele mai bune rezultate se obţin pentru presiunea parţială de oxigen de 29 Pa şi temperatura de 750°C. Din punct de vedere tehnic, realizarea presiunii de O_2 de 29 Pa este foarte dificilă deoarece nu există un detector cu precizie foarte bună pentru aceste presiuni. Astfel de detectori sunt foarte scumpi şi nu se justifică într-un laborator de cercetare. De aceea s-a procedat la realizarea unui amestec de gaz în care presiunea parţială de O_2 să fie 29 Pa, iar restul până la presiunea atmosferică, un gaz care să nu reacţioneze cu YBCO. Astfel s-a realizat un amestec $N_2 + O_2$ (29 Pa) în care a fost efectuat tratamentul [75, 35].

Ca o concluzie, pentru straturile de YBCO depuse în diverse condiţii tehnologice, s-a constatat din măsurători existenţa comportamentului de tip metalic între 180 şi 300K şi temperaturi de tranziţie de peste 90K.

Rezultatele obţinute pe straturile de YBCO au fost concretizate în lucrări ştiinţifice publicate [53, 35] sau prezentări la conferinţe internaţionale de specialitate.

Un alt parametru care defineşte calitatea unui strat supraconductor este densitatea critică de curent. Măsurările de curenţi critici (la temperatura azotului lichid) au fost efectuate numai pe straturi care au fost procesate prin fotolitografiere în benzi între $(20 \div 100)\mu$m. După aplicarea unui curent de la o sursă de curent constant se măsoară tensiuni pe aceste benzi. Densitatea de curent critic la 77K care a fost obţinută prin determinarea dependenţei rezistenţei electrice funcţie de curentul introdus (ce creşte cu o viteză constantă de 10 mA/cm^2) este prezentată în figura 3.14. Pentru stratul din materialul YBCO obţinut prin pulverizare catodică "in situ" pe suport de $LaAlO_3$ densitatea de curent obţinută este de $1{,}5\times10^6$ A/cm^2.

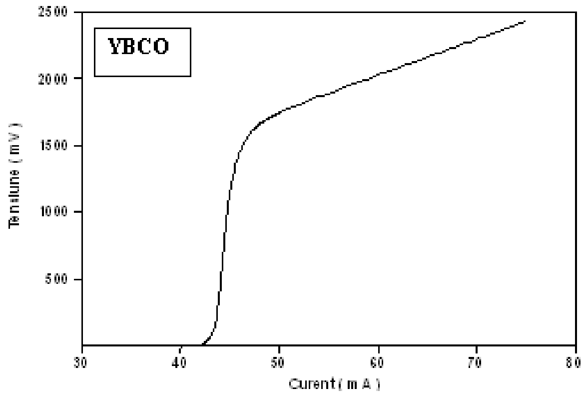


Figura 3.14: Curentul critic pentru un strat subţire de YBCO (suport: $LaAlO_3$) [35].

Diagrama de difracţie pentru stratul YBCO pe suport de $LaAlO_3$ depus prin metoda "in-situ" este prezentată în figura 3.15. Maximele de difracţie (00l) corespund unei foarte bune cristalinităţi a fazei ortorombice (specifice stării supraconductoare) şi indică faptul că stratul este orientat preferenţial după axa c perpendiculară pe suprafaţa stratului depus. Totodată, se constată din figurile 3.4 şi 3.15 că atât ţinta de YBCO cât şi stratul subţire depus "in-situ" prezintă acelaşi spectru de difracţie. Acest lucru înseamnă că stoechiometria ţintei este conservată în stratul depus.

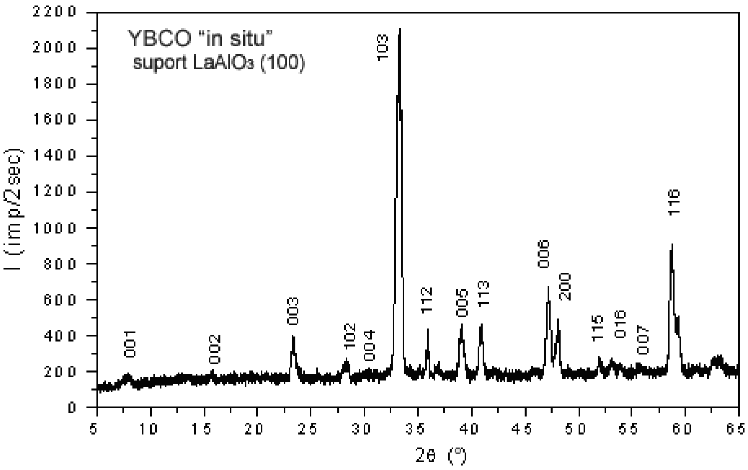


Figura 3.15: Diagrama de difracţie pentru stratul subţire de YBCO (suport: $LaAlO_3$), obţinut "in-situ" [35].

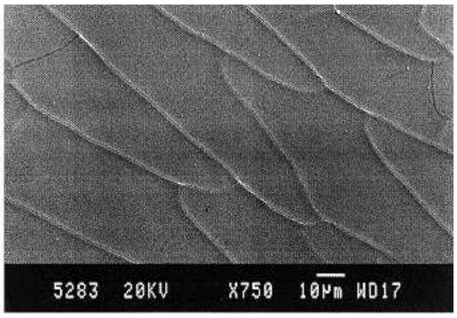


Figura 3.16: Imaginea SEM a stratului subţire YBCO (suport: $LaAlO_3$).

Grosimea straturilor de peste 2000Å este mai mare faţă de adâncimea de pătrundere London λ_L. Aspectul straturilor este strălucitor, neted şi imaginile la microscopul electronic indică o uniformitate bună şi asperităţi sub 10 nm aşa cum se poate observa din figura 3.16.

3.5.2 Straturi subţiri de YBCO obţinute prin depunere chimică din soluţie (metoda "sol-gel")

În procesul de depunere chimică din soluţie, amestecul de săruri din soluţia iniţială este considerat ca fiind omogen la nivel molecular. O astfel de soluţie omogenă s-a preparat prin dizolvarea naftenaţilor de ytriu, bariu şi de cupru în toluen cu raportul molecular Y:Ba:Cu = 1:2:3. Din soluţia precursoare s-a depus pe stratul de $SrTiO_3$ (100) un strat subţire folosind un "spinner" cu 3500 rotaţii/minut timp de 30 secunde. Stratul depus de culoare verde şi transparent (ceea ce indică omogenitatea soluţiei precursoare) s-a uscat în aer şi s-a calcinat la 425°C într-un cuptor prevăzut cu retortă timp de 2 ore, pentru descompunerea substanţelor organice. Acest procedeu de acoperire şi piroliza a fost efectuat de 3 ori pentru a se obţine un strat de grosimea de 5000Å. Stratul astfel obţinut a fost calcinat la temperatura de 725°C timp de 3 ore la presiunea parţială de oxigen de 29 Pa. După aceea presiunea a fost crescută la 104 Pa până când temperatura scade cu un palier la 450°C în atmosferă de O_2. Răcirea s-a făcut în cuptor până la temperatura camerei.

O problemă importantă o constituie segregarea în procesul de piroliză, deoarece piroliza optimă pentru fiecare dintre speciile chimice este diferită. De aceea s-a studiat comportarea la descompunerea termică a gelului depus prin analiza termogravimetrică-termodiferenţială (TG-ATD). Măsurătorile TG-ATD au fost realizate în domeniul de temperatură 20°C şi 600°C cu o viteză de scanare de 2°C/min şi o viteză a fluxului de aer de 100ml/min.

În figura 3.17 sunt prezentate curbele TG şi ATD pentru soluţiile de acoperire preparate din naftenaţi de Y, Ba şi Cu. Curba TG pune în evidenţă pierderile de masă semnificative. Curbele TG ale gelurilor depuse arată că există două pierderi în greutate, care corespund maximelor ATD. O primă pierdere de masă este observată în intervalul de temperatură 50$\div$ 260°C şi se datorează arderii naftenatului de cupru. O altă pierdere de masă şi un maxim major exotermic a fost observat la temperatura de 400°C şi este datorată descompunerii naftenaţilor de Y şi Ba. Aceste maxime exotermice sunt identificate ca arderi ale fiecărui naftenat în parte, adică are loc o piroliză independentă. Curba ATD pune în evidenţă transformările ce au loc în timpul tratamentului. Cele două tranformări importante au loc în jurul valorilor de 260°C şi 400°C. Pentru prevenirea segregării nedorite în procesul de piroliză, straturile depuse prin "spinning" au fost introduse rapid într-un cuptor cu retortă şi tratate la 425°C pentru a menţine descompunerea compuşilor organici în acelaşi timp.

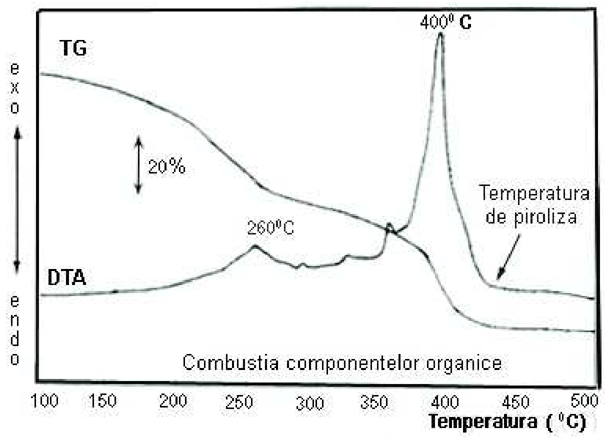


Figura 3.17: Curbele TG-ATD pentru soluţiile de acoperire preparate din naftenaţi de Y, Ba şi Cu.

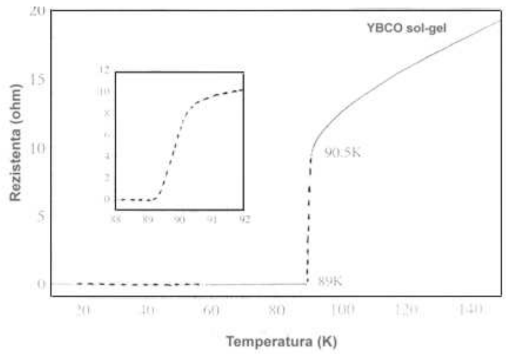


Figura 3.18: Rezistenţa electrică în funcţie de temperatură pentru stratul Y123 obţinut prin metoda chimică sol-gel [35].

Straturile obţinute prin depunere chimică din soluţie sol-gel au o lărgime a tranziţiei foarte mică ΔT=1,5K şi temperatura de tranziţie la T_c=90,5K, aşa cum se poate observa din figura 3.18.

Compoziţia de fază şi caracteristicile structurale pentru statul YBCO depus din soluţie chimică au fost investigate prin măsurători de difracţie de radiaţii X . Din figura 3.19, partea b, se poate constata o orientare majoritară a cristalitelor dupa axa c, indicând o bună cristalinizare şi formarea stării

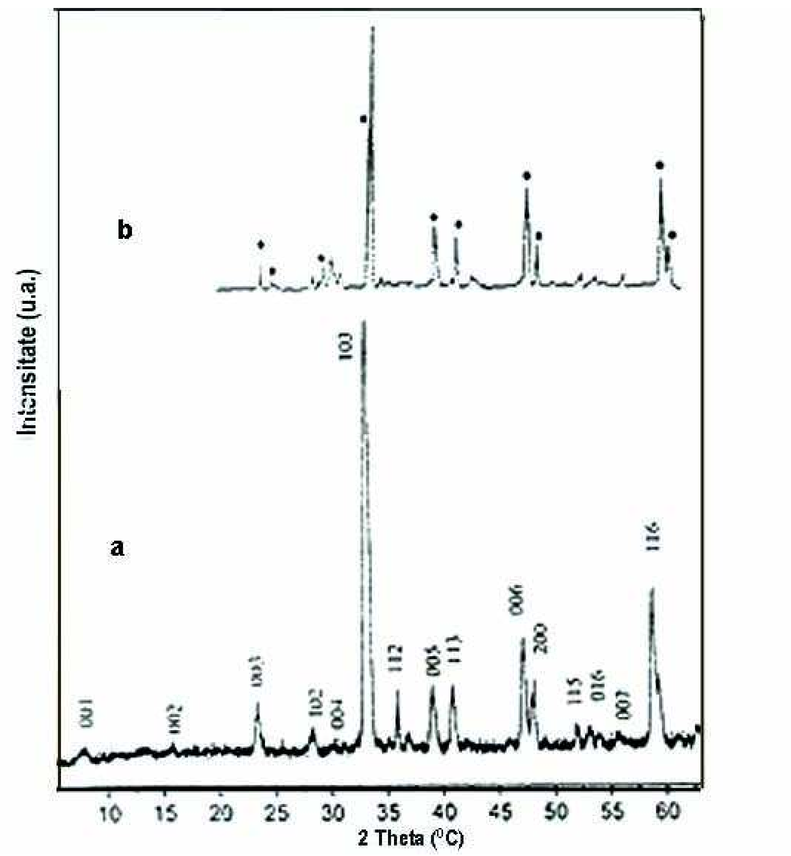


Figura 3.19: Spectrele de difracţie pentru: a) strat Y123 depus prin pulverizare catodică în RF; b) strat Y123 depus din soluţie chimică [35].

supraconductoare (stratul depus din soluţie chimică prezintă aceeaşi fază (Y123) la fel ca şi stratul depus prin pulverizare catodică din figura 3.19) [35].

3.6 Straturi supraconductoare din sistemul BiSrCaCuO

În majoritatea cazurilor, straturile subţiri din materialul supraconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O necesită un tratament termic, tratament care duce la formarea celor trei faze, cu exces de fază 2212. Omogenitatea acestor straturi este departe de a se compara cu rezultatele publicate în cazul compuşilor cu ytriu, pe lânga fazele supraconductoare fiind prezente şi faze nesupraconductoare, bogate în calciu şi stronţiu.

În general, proporţia fazelor prezente este controlată de temperaturile de recoacere, care pentru faza cu temperatură critică de 110 K este de aproximativ 870°C. Se ştie din studiul probelor masive că faza de temperatură înaltă (2223) este favorizată de prezenţa plumbului în timpul tratamentului [76, 52]. Dacă tratamentul se face într-o incintă închisă împreună cu vaporii de plumb (de regulă un fragment din proba masivă), se ajunge la situaţia de echilibru în care plumbul rămâne în film şi prin dirijarea corespunzătoare a tratamentului se obţine faza 2223 aproape în exclusivitate [36, 77].

Straturile subţiri din sistemul Bi-Sr-Ca-Cu-O au fost realizate prin pulverizare catodică în RF. Pentru obţinerea straturilor au fost parcurse următoarele etape:

- obţinerea de ţinte din materialele respective (discuri: $\Phi = 50$ mm şi H=5 $\div$7 mm);
- obţinerea substraturilor din materiale monocristaline care să nu interacţioneze cu materialul supraconductor;
- folosirea cuptorului plan care poate ridica temperatura substratului până la 750°C.

Materialele noi obţinute au fost caracterizate electric prin măsurători de rezistenţă în funcţie de temperatură, obţinându-se temperaturi critice cuprinse între 107 $\div$ 115 K. S-a observat creşterea temperaturii critice cu creşterea conţinutului de cupru. În tabelul 3.3 sunt prezentate proprietăţile electrice ale straturilor subţiri supraconductoare în funcţie de modul în care au fost preparate.

Substraturile utilizate la obţinerea de straturi subţiri din clasa BSCCO au fost de MgO monocristalin clivate pe faţa (100) pe care depunerea se

Material	$T_{c_{onset}}$ **(K)**	$T_{c_{offset}}$ **(K)**	**Δ T (K)**	**J_c (77K) (A/cm^2)**
$Bi_{19.5}Pb_{3.5}Sr_{22}Ca_{22}Cu_{33}O_{110}$ (masiv)	112	117	4	-
Strat "post-annealing" la 850°C în aer, la presiune atmosferică	112	115	3	$2x10^4$
Strat "post-annealing" la 750°C în aer, la $p_{dep.}$= 1Pa	112	115	3	10^5
Strat "in-situ" la 750°C $p_{dep.}$= 20Pa (7% O_2+ 93% Ar)	112	115	3	$2x10^5$
$Bi_{15}Pb_{3.5}Sr_{17}Ca_{22}Cu_{42.5}O_{110}$ (masiv)	110	113	4	-
Strat "post-annealing" la 850°C în aer, la presiune atmosferică	106	114	3 cu coadă de fază 2212	10^4
$Bi_{10}Pb_{3.5}Sr_{17}Ca_{22}Cu_{47.5}O_{110}$ (masiv)	112	116	4	-
Strat "post-annealing" la 850°C în aer, la presiune atmosferică	112	116	2 cu coadă de fază 2212	3×10^4
Strat "post-annealing" la 750°C în aer, la $p_{dep.}$=1Pa	113	116	3	5×10^5
$Bi_5Pb_5Sr_{17}Ca_{25}Cu_{50}O_{110}$ (masiv)	114	118	4	-

Tabelul 3.3: Tabel cu proprietăţile electrice ale straturilor masive şi subţiri supraconductoare din clasa Bi-Sr-Ca-Cu-O.

face cu orientare după axa c. Cuptorul plan a fost realizat dintr-o plăcuţă subtire de crusilită (material folosit la elementele de încălzire pentru cuptoare de temperaturi foarte mari). Crusilita este un material ceramic compozit format din carbura de Si, Cr şi Mo în diverse proporţii. Din aceste elemente au fost realizate plăcuţe de cca. $100 \times 14 \times 0,9$ mm cu electrozi la ambele capete. Plăcuţa a fost montată pe o placă ceramică de ZrO_2 pentru rezistenţă mecanică şi izolare electrică. Cuptorul este deosebit de important pentru realizarea straturilor crescute epitaxial.

În scopul obţinerii unor straturi care să păstreze stoechiometria ţintei a fost necesară termalizarea fasciculului de elemente care urmau a fi depuse. Acest lucru se realizează prin interpunerea între ţintă şi substrat a unui ecran reflector. Înainte de a realiza această operaţie de termalizare a elementelor ce se depun, a fost efectuat un număr mare de depuneri directe unde s-a constatat un proces de corodare atunci când depunerea are loc la temperatură înaltă ($> 750^oC$). De asemenea, s-a constatat un proces puternic de deviere de la stoechiometrie în cazul reducerii foarte mult a temperaturii substratului în jur de 300°C (sau chiar la temperatura camerei pentru depunerea directă).

Straturile subţiri de BSCCO obţinute prin pulverizare catodică în RF au fost realizate prin 3 metode:

- depunere "in situ";
- depunere în Ar la temperatura camerei, urmată de tratament termic ("post-annealing" sau "ex-situ") în două variante:
  - tratament la 850°C în aer la presiune atmosferică pe suport de material masiv din aceeaşi compoziţie;
  - tratament la 750°C în atmosferă de O_2 la presiunea de 1 Pa.

Din investigaţiile făcute cu microsonda de radiaţii X pe straturile obţinute "in situ" s-a constatat că Cu scade în strat cu 10%, Ca scade cu 12%, iar Sr creşte cu 22%. Prin corectarea corespunzătoare a ţintei, s-au putut obţine straturi cu proprietăţi destul de bune, dar obţinute în urma unui tratament special după depunere. Tratamentul a constat în menţinerea la temperatura de 845^oC timp de 12 ore cu faţa stratului pusă pe un bloc masiv de material cu aceeaşi compoziţie cu cea pe care trebuie să o aibă stratul.

Straturile subţiri prezentând rezultate bune şi studiate în continuare în această subsecţiune au fost obţinute din materialul ceramic supraconductor (ţintă) având compoziţia stoechiometrică: $Bi_{19.5}Pb_{3.5}Sr_{22}Ca_{22}Cu_{33}O_{110}$.

Ţinta respectivă a fost calcinată la 820°C timp de 48 ore, apoi sinterizată 144 ore la 844°C şi T_c= 115K (tabel 3.3).

Straturile subţiri de BSCCO obţinute "in situ" la temperatura de 750°C în timpul procesului de depunere au fost urmate de un tratament la 750°C şi presiune de oxigen în jurul a 30 Pa timp de 3,5 ore. Puterea utilizată în RF cu magnetron a fost de 50W, iar viteza de depunere de 80 nm/oră. Grosimea stratului depus a fost de (250÷300)nm.

Dependenţele de temperatură a rezistenţei electrice pentru straturile de BSCCO depuse prin metoda "in situ" şi "ex situ" pe suport monocristalin de MgO este prezentată în figura 3.20. După cum se poate observa din figura 3.20, stratul crescut "in situ" are o comportare metalică în starea normală, iar temperatura critică T_c=110K (T_{co}=107K). Pentru stratul crescut "ex situ", având T_c=110K şi T_{co}=90K graficul rezistivităţii electrice (figura 3.20) indică o "coadă" care se presupune a exista datorită unor urme din faza supraconductoare 2212, fază observată şi în diagrama de difracţie din figura 3.22 [36].

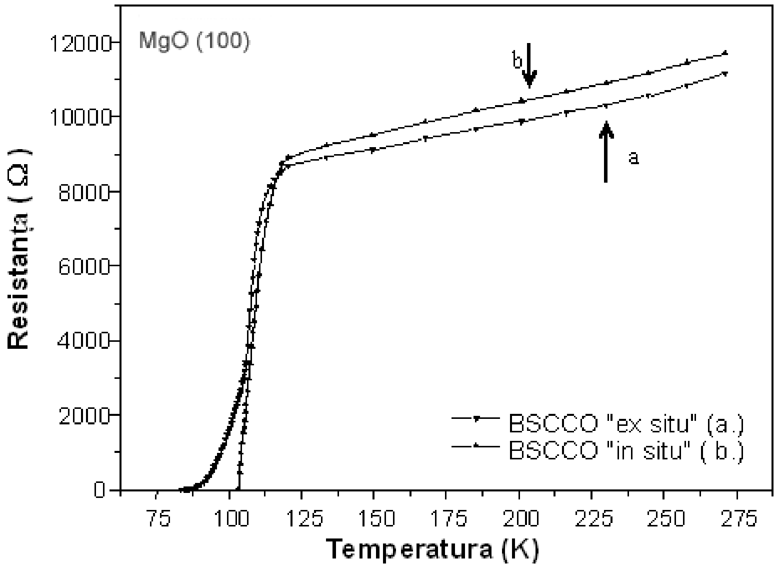


Figura 3.20: Variaţia rezistenţei electrice în funcţie de temperatură pentru straturi subţiri BSCCO obţinute "in situ" şi "ex situ" [36].

Analiza de difracţie de radiaţii X pentru stratul depus "in situ" (figura

3.21) a indicat prezenţa structurii monofazice (2223[5]) fără existenţa unor faze străine, în comparaţie cu cel crescut "ex situ" (figura 3.22) care prezintă structură policristalină cu fază majoritară 2223 şi fază minoritară 2212[6].

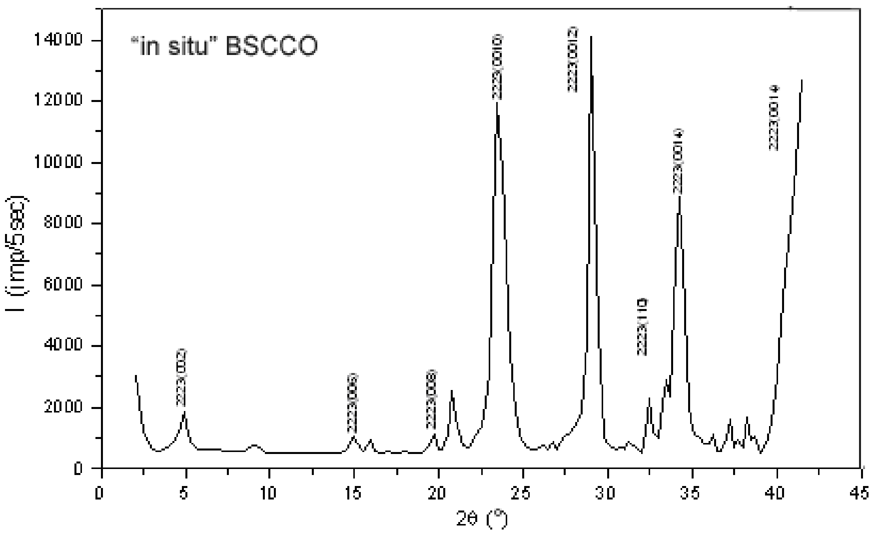


Figura 3.21: Spectrul de difracţie pentru stratul subţire BSCCO (suport: MgO) obţinut prin pulverizare catodică în varianta "in situ" [36].

În concluzie, s-a constatat că tratamentul ulterior depunerii dă acelaşi rezultat ca şi metoda "in situ", dar cu următoarele diferenţe:

- Structura este policristalină în cazul metodei "ex-situ".
- Prin metoda "in situ" grosimile stratului pot fi oricât de mici, până la $(60 \div 70)$Å.

Straturile obţinute prin metoda "post-annealing" la temperaturi mari prezintă rugozităţi şi defecte structurale. Cu toate că straturile obţinute prin metoda "in situ" dau cele mai bune rezultate, deoarece se realizează straturi monocristaline crescute epitaxial, prezintă în acelaşi timp dezavantajul că aceste straturi nu pot fi depuse pe suprafeţe mari, rezultatele fiind folosite ca etalon pentru celelalte metode. Totuşi, metoda "post-annealing"

[5] fişă PDF nr: 42-743
[6] fişă PDF nr: 41-317

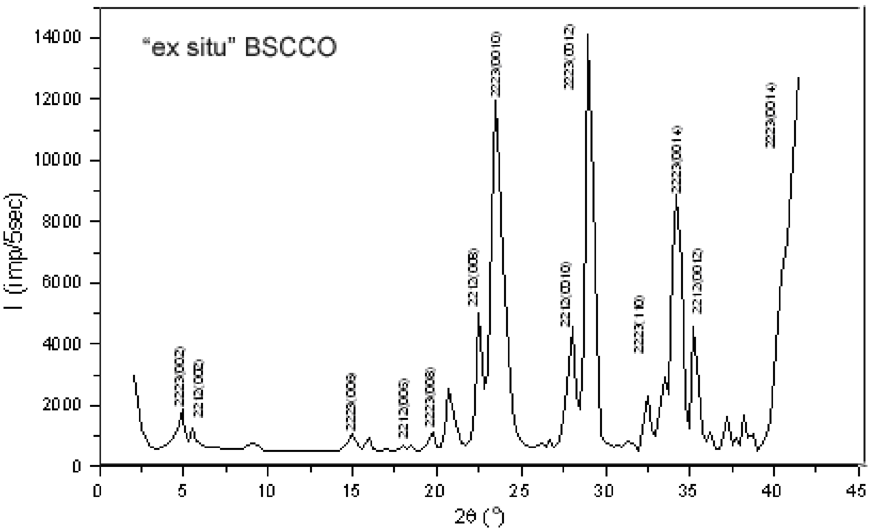


Figura 3.22: Spectrul de difracţie pentru stratul subţire BSCCO (suport: MgO) obţinut prin pulverizare catodică în varianta "ex situ" [36].

la temperaturi scăzute şi presiuni subatmosferice dă rezultate comparabile atât privind T_c, J_c cât şi aspectul neted, lipsit de rugozităţi al straturilor depuse. În plus, posibilitatea de a fi uşor obţinute pe suprafeţe destul de mari (până la zeci de cm^2) şi realizarea de depuneri pe ambele feţe este foarte importantă pentru aplicaţiile în dispozitive de microunde.

3.7 Aplicaţii ale straturilor subţiri supraconductoare

Apariţia supraconductorilor de temperatură critică înaltă (HTS) a dat un nou impuls realizării de dispozitive pentru microunde, în special in domeniul tehnologiei circuitelor integrate [78]. Cu ajutorul straturilor subţiri HTS este posibilă construirea circuitelor integrate (ICs) planare pentru microunde cu performanţe înalte şi dimensiuni mici. De fapt aceasta reprezintă cea mai importantă aplicaţie a HTS. Dispozitivele de microunde ce pot fi realizate cu straturi HTS sunt: FET cu supraconductor, rezonatori circulari, ghiduri de undă coplanare, linii microstrip, antene, etc. Vom prezenta în continuare o aplicaţie de tip heterostructură supraconductor-feroelectric.

3.7.1 Heterostructuri supraconductori-feroelectrici

După descoperirea HTS s-au efectuat numeroase studii în care materialele supraconductoare au fost depuse în strat subţire, cuplate cu materiale metalice, semiconductoare sau dielectrice. Dintre acestea, cuplarea unui supraconductor cu un dielectric, în care supraconductorul reprezintă canalul de conducţie al purtătorilor şi dielectricul are rolul de modulator al purtătorilor din canal prin aplicarea unor câmpuri electrice, este de mare interes deoarece pot fi construite FET-uri cu supraconductori. În situaţia în care dielectricul este un material feroelectric acesta poate să asigure poarta de modulare a câmpului şi în acelaşi timp, datorită polarizării spontane, poate să asigure şi proprietăţi de comutabilitate şi memorie. Pentru realizarea unei astfel de heterostructuri, trebuie stabilite condiţiile de depunere ale celor două straturi, supraconductorul şi feroelectricul, în aşa fel încât acestea să se influenţeze cât mai puţin. Pentru ca difuzia între cele două straturi să fie cât mai mică trebuie ca tratamentul de cristalizare al celui de-al doilea strat (feroelectricul) să fie la o temperatură minimă la care apare structura cristalină de perovskit.

Stratul subţire supraconductor folosit pentru realizarea heterostructurii este un strat de material Y123 depus pe suport de $LaAlO_3$ monocristalin prin pulverizare catodică în RF cu magnetron prin metoda "in situ"în configuraţia "off-axis", (descris pe larg în secţiunea 3.5.1).

Straturile de izolator au fost depuse peste stratul supraconductor prin pulverizare catodică în RF cu magnetron, în aceleaşi condiţii de depunere ca acelea folosite pentru stratul Y123, cu singura deosebire că atmosfera a fost Ar pur. Materialul dielectric folosit a fost un feroelectric de tip PZT, (cu mici adaosuri de diferiţi dopanţi) având urmatoarea formulă stoechiometrică:

- $Pb_{0,95}Bi_{0,05}Ti_{0,345}Zr_{0,23}Ni_{0,158}Nb_{0,267}O_3$

Dopanţii folosiţi (Bi, Nb, Ni) au rolul de a provoca vacanţele pe poziţiile Pb şi produc creşterea constantei dielectrice, facilitează densificarea şi scăderea rezistivităţii electrice [79]. Ţinta folosită pentru obţinerea straturilor de izolator a fost realizată prin tehnologia ceramică clasică prin sinterizare la 1250°C timp de 4 ore în atmosferă de vapori de plumb.

Sinterizarea cea mai bună se obţine atunci când avem un component volatil, cum este Pb. Prin volatilizarea sa, în reţea apar vacanţe de Pb, iar pentru păstrarea stoechiometriei materialului se impune ca sinterizarea să se facă în atmosfera de Pb. Vacanţele de Pb ajută la reconstrucţia reţelei cristaline şi au tendinţa de a se deplasa spre graniţa cristalitelor pe măsură ce reţeaua se reface din interiorul acestora. Vacanţele de Pb precum şi adăugarea în cantităţi mici $(1\div2)\%$ de elemente trivalente (Bi) sunt promotorii procesului de sinterizare, uşurând difuzia în faza solidă.

Pentru straturile feroelectrice a fost efectuat un număr mare de depuneri şi un studiu amănunţit privind temperatura suportului în timpul depunerii pentru a se stabili care este cea mai mică temperatură la care se poate obţine un strat feroelectric cu structura de perovskit [80]. Datorită faptului că substraturile de $LaAlO_3$ sunt foarte scumpe, încercările de stabilire a temperaturii optime a suportului pentru straturile feroelectrice s-au efectuat pe substraturi de Si monocristalin (plachete de 10 x 10 mm^2 şi grosime de 0,5 mm).

Depunerile de feroelectrici s-au făcut prin pulverizare catodică în RF din cele două materiale direct pe substratul de Si monocristalin la diferite temperaturi: 550°C, 650°C şi 750°C sau pe Si monocristalin cu strat tampon de CeO_2 de grosime 10 nm depus la 500°C [53]. Pentru investigarea proprietăţilor electrice ale structurii de perovskit au fost depuşi electrozi de platină pe Si sau CeO_2 la 550°C şi respectiv 500°C.

Analizele de difracţie cu radiaţii X pentru straturile feroelectrice depuse direct pe Si au indicat faptul că la 550°C structura, deşi corespunzătoare, prezintă urme de fază paraelectrică (pyroclor). Pentru straturile depuse la 750°C presiunea de vapori ridicată a componentei volatile a plumbului în stratul depus conduce la deteriorarea acestuia şi chiar pierderea caracterului feroelectric datorită vacanţelor de plumb şi formarea fazei metastabile nonferoelectrice. Când pe substratul de Si este depus CeO_2 ca strat tampon, structura se prezintă în felul următor: pentru toate probele depuse la cele 3 temperaturi structura de perovskit este bine cristalizată, cu precizarea că la 750°C se constată apariţia în dreptul liniilor caracteristice structurii de perovskit a unor linii de intensitate mai mică, ceea ce demonstrează formarea de noi compuşi ca urmare a pierderii de plumb.

În concluzie, s-a constatat că temperatura optimă pentru realizarea structurii de perovskit este 550°C. Acest lucru este de mare importanţă deoarece pentru heterostructura supraconductor-feroelectric primul strat depus şi realizat este stratul supraconductor. Acesta se obţine prin depunere la temperatura suportului de 750°C, urmat de un tratament în atmosferă de oxigen cu un palier la 550°C pentru formarea fazei supraconductoare. În momentul în care se depune stratul dielectric (feroelectric), acesta trebuie să prezinte structura corespunzătoare până la 550°C, deoarece la temperaturi peste această valoare se strică supraconducţia sau se măreşte difuzia dintre straturi, ceea ce poate duce la deteriorarea proprietăţilor supraconductoare şi feroelectrice.

Analiza de difracţie de radiaţii X în geometria $\theta - 2\theta$ pentru un strat de PZT (250 nm grosime) pe suport de $Si/CeO_2/Pt$ (depus prin pulverizare catodică la temperatura de 550°C, presiune parţială de lucru a amestecului de gaz $Ar + O_2$ de 8 x 10^{-2}Torr şi rata de depunere de 0,03 nm/s) prezentată în figura 3.23 indică structura bine cristalizată a fazei perovskitice a feroelectricului.

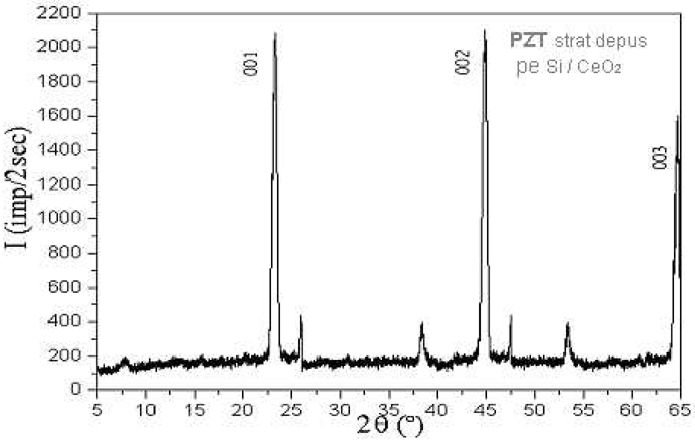


Figura 3.23: Spectrul de difracţie al stratului feroelectric [80].

Proprietăţile feroelectrice şi electrice ale stratului subţire de PZT au fost studiate folosind un test condensator [79] în care stratul de feroelectric avea structură de tip sandwich cu electrozi din Au şi platină depuşi prin pulverizare catodică în RF cu magnetron (figura 3.24).

Investigaţiile electrice pentru stratul feroelectric au fost efectuate la temperatura camerei şi au constat în determinarea parametrilor aferenţi: constantă dielectrică (ε), coeficientul piroelectric, polarizarea spontană (P_s). Din graficul permitivităţii dielectrice în funcţie de temperatură (figura 3.25) s-a determinat temperatura Curie pentru stratul depus. Aceasta este egală cu T_c= 279°C.

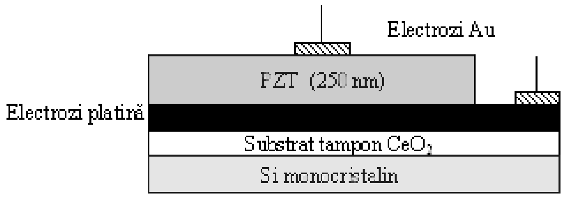


Figura 3.24: Schema depunerii stratului de PZT pe Si/CeO_2/Pt pentru măsurători electrice [53].

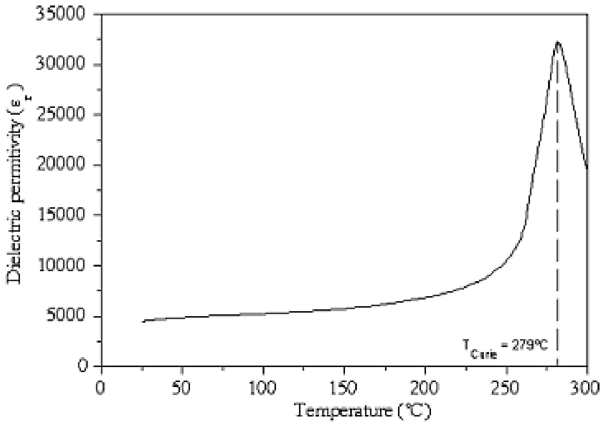


Figura 3.25: Permitivitatea dielectrică a stratului feroelectric PZT.

Permitivitatea dielectrică a stratului de PZT la temperatura camerei era de 4500 şi ε(77K)= 300 (măsurată la 10KHz). Determinarea polarizării din curba de histerezis (polarizarea în funcţie de câmpul electric) s-a realizat cu un circuit Sawyer-Tower [81]. Astfel, din ciclul de histerezis al stratului de PZT (figura 3.26), s-a determinat valoarea polarizării remanente, atât la temperatura camerei cât şi la temperatura azotului lichid. Cele două valori sunt egale (P_r=61μC/cm^2).

Structura unei heterostructuri supraconductor-feroelectric, mai exact a unui FET cu supraconductor, este prezentată în figura 3.27. Pe o fâşie de strat supraconductor de 1,5 mm lungime s-a depus un strat dielectric cu suprafaţă radială Φ= 3mm. Peste stratul dielectric şi la capetele stratului

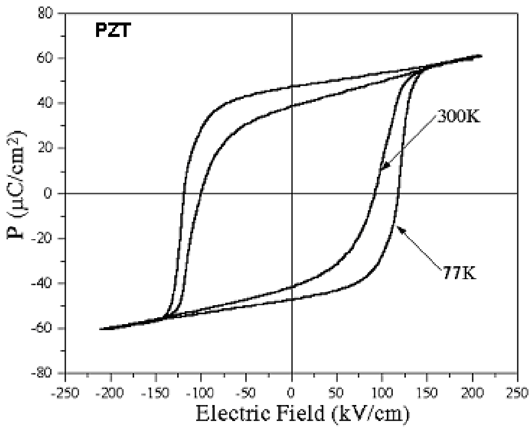


Figura 3.26: Curba de histerezis electric pentru stratul de PZT depus pe $Si/CeO_2/Pt$ la 77K şi la temperatura camerei [53].

supraconductor s-au depus electrozi de aur.

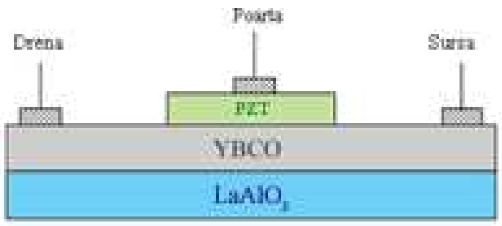


Figura 3.27: Reprezentarea schematică a unei heterostructuri feroelectric-supraconductor [53].

Din investigaţiile structurale (2Θ scan) efectuate pe heterostructura supraconductor-feroelectric (figura 3.28) se observă o suprapunere a spectrelor de difracţie a celor două materiale obţinute separat. Din punctul de vedere al structurii nu se constată nici o influenţă a straturilor unul asupra celuilalt.

Pe structura de FET au fost aplicate tensiuni de grilă diferite (electrodul depus pe stratul de PZT) prin aplicarea de câmpuri diferite. S-a măsurat rezistenţa în funcţie de temperatură pe canalul supraconductor R_{DS}=f(T) (figura 3.29).

Se observă în figura 3.29 că temperatura critică $T_{c_{onset}}$ variază în funcţie de tensiunea pe grilă. Când tensiunea aplicată este pozitivă T_C scade şi când tensiunea este negativă creşte (de exemplu la -15 V, T_c= 92K) [53].

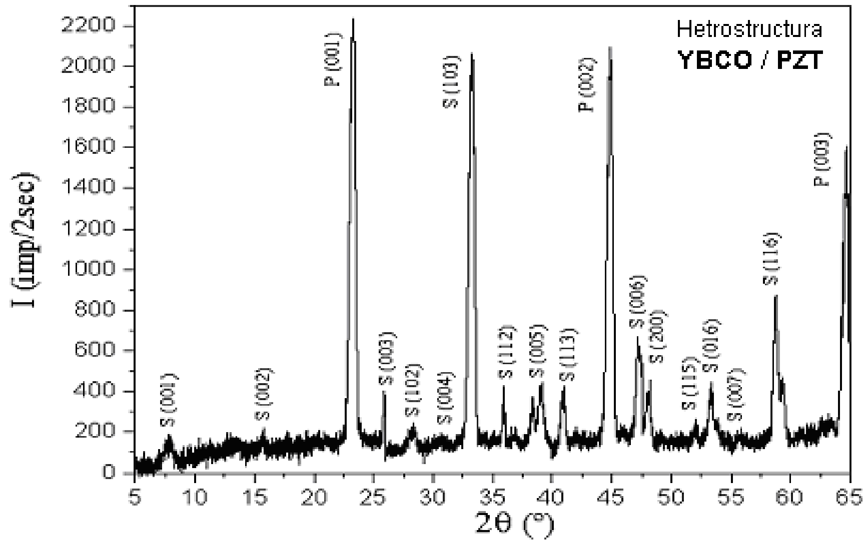


Figura 3.28: Spectrul de difracţie al hererostructurii supraconductor-feroelectric [53].

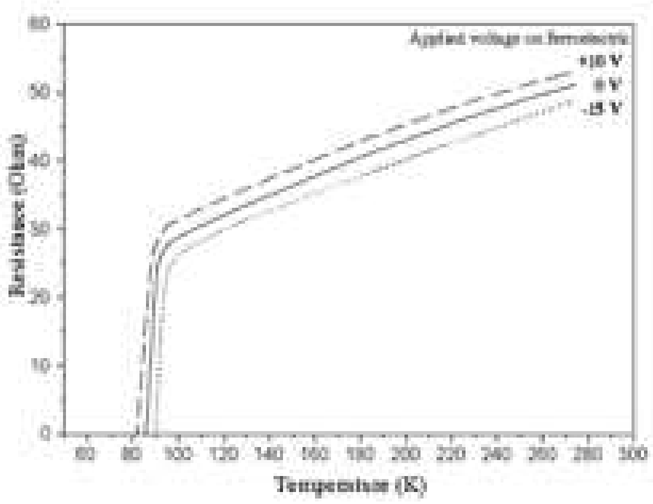


Figura 3.29: Rezistenţa canalului supraconductor (R_{DS}) în funcţie de tensiunea aplicată pe electrodul de poartă PZT (V_g) [53].

Prin reprezentarea grafică a temperaturii critice a canalului supraconductor în funcţie de tensiunea aplicată se constată existenţa unei curbe de histerezis a lui T_c asemănătoare cu cea a polarizării, figura 3.30.

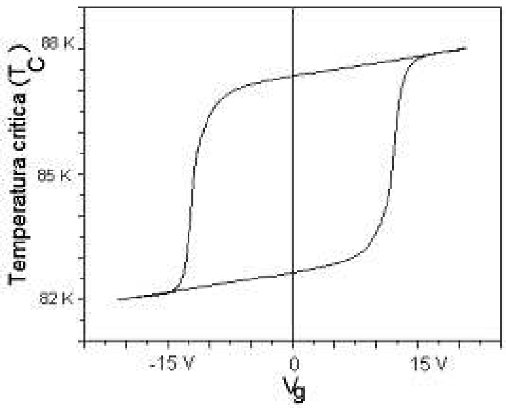


Figura 3.30: Curba de histerezis a temperaturii critice a stratului subţire YBCO.

Rezultatele obţinute pe această heterostructura au fost concretizate întro lucrare publicată în *Ferroelectrics* [53]. Acestea sunt în concordanţă cu conceptul creşterii densităţii de goluri în canalul de conducţie.

În cazul materialului YBCO care prezintă canalul de conductie, o valoare pozitivă a lui V_g (tensiunea pe grilă) va reduce numărul de purtători şi ca urmare curentul în canalul de conducţie va scădea, ceea ce va conduce la creşterea rezistenţei R_{DS}. La aplicarea unei tensiuni negative V_g curentul în canalul de conducţie va creşte iar R_{DS} va scădea.

Ca o concluzie, aplicarea unor câmpuri electrice pe canalul supraconductor duce la variaţia numărului de purtători în canalul de conducţie şi deci la variaţia temperaturii critice în funcţie de câmp. Variaţia este mai importantă la temperaturi negative. De asemenea, variaţiile temperaturilor critice ale stratului de Y123 au fost observate datorită stării de polarizare a stratului feroelectric şi au fost explicate în termenii efectului de câmp datorat sarcinilor induse de polarizare.

3.8 Concluzii

Principalele rezultate în domeniul studiului straturilor subţiri supraconductoare prezentate în această primă parte a lucrării precum şi contribuţiile originale pot fi sintetizate astfel:

- Realizarea pentru prima oară în ţară în 1996 a unor materiale ceramice supraconductoare de înaltă puritate în scopul obţinerii ţintelor necesare realizării de straturi supraconductoare prin pulverizare catodică în radiofrecvenţă. Compoziţiile alese pentru studiu fac parte din sistemul Y-Ba-Cu-O (faza 123) şi sistemul Bi-Sr-Ca-Cu-O (faza 2223). Metoda utilizată pentru preparare a fost tehnologia ceramică clasică convenţională combinată cu metoda presării la cald. În felul acesta, pentru materialul supraconductor din clasa Y-Ba-Cu-O s-au obţinut densităţi mergând până la 97% din densitatea teoretică de radiaţie X, prezentând temperatura de tranziţie la T_c=(92,5÷ 93)°C (proprietăţile electrice au fost optimizate).

- Studierea şi optimizarea proceselor tehnologice de depunere a straturilor subţiri supraconductoare policristaline: faza 123 (pentru materialul Y-Ba-Cu-O) şi 2223 (pentru materialul Bi-Sr-Ca-Cu-O). Straturile supraconductoare au fost depuse prin două metode: pulverizare catodică în radiofecvenţă cu magnetron şi prin depuneri chimice din soluţie ("sol-gel"). Utilizarea metodei de depunere prin pulverizare catodică cu magnetron a condus la creşterea ratei de depunere şi a omogenităţii straturilor realizate. Acestea au fost caracterizate structural, morfologic şi electric atât în scopul determinării principalilor parametrii cât şi în scopul realizării de heterostructuri şi dispozitive de microunde.

- Cele mai semnificative rezultate privind temperatura de tranziţie supraconductor-normal şi densităţile de curenţi critici la 77K pe straturile supraconductoare sunt:
  - strat YBCO 123 obţinut prin metoda "in-situ" pe suport de $LaAlO_3$ cu T_c= 89K şi densitatea de curent critic J_c(77 K)= 1,5 x 10^6 A/cm^2;
  - strat YBCO 123 obţinut prin metoda "ex-situ" pe suport de $LaAlO_3$ cu T_c= 90K;

– strat YBCO 123 pe suport de YSZ cu strat tampon de CeO_2 având T_c= 90,5K şi o lărgime a tranziţiei ΔT= 1,5K;

– strat BSCCO 2223 obţinut prin metoda "in-situ" cu T_c= (107 ÷ 110)K;

– strat BSCCO 2223 obţinut prin metoda "ex-situ" cu T_c= (90 ÷ 110)K.

- Realizarea unei heterostructuri supraconductor-feroelectric prin depunerea succesivă a unui strat de YBCO şi a unui strat de PZT pe suport de $LaAlO_3$ monocristalin cu strat tampon de CeO_2. Metoda folosită a fost pulverizarea catodică în radiofrecvenţă cu magnetron. Studiul procesului de depunere şi formare al stratului feroelectric a fost efectuat pentru diferite temperaturi ale stratului suport utilizat, în vederea obţinerii structurii de perovskit a materialului dielectric de tip PZT. Temperatura optimă stabilită a fost de 550°C pentru un suport de Si (monocristalin) cu strat tampon de CeO_2. Proprietăţile feroelectrice ale stratului de PZT au fost investigate prin măsurarea curbei de variaţie a constantei dielectrice cu temperatura şi prin determinarea ciclului de histerezis al polarizării electrice.

  Au fostobţinute heterostructuri cu electrozi sandwich şi heterostructuri cu trei electrozi, asemănătoare tranzistoarelor cu efect de câmp. Analiza de difracţie a evidenţiat existenţa fazelor distincte de tip supraconductor (YBCO) şi feroelectric (PZT). Investigaţiile proprietăţilor electrice ale canalului de conducţie al hetrostructurii realizate au relevat existenţa unui ciclu de histerezis al temperaturii critice[7] a stratului de YBCO, asemănător ciclului de histerezis al polarizării stratului feroelectric de PZT. Prin aplicarea unei tensiuni externe pe electrodul poartă al heterostructurii, polarizarea indusă a stratului feroelectric conduce, datorită efectului de câmp, la o variaţie a numărului de purtători de sarcină în canalul de conducţie sursă-drenă. Acest lucru implică o variaţie a rezistenţei electrice a stratului supraconductor[8] şi implicit a temperaturii critice a acestuia.

[7]Ciclul de histerezis al temperaturii critice a fost măsurat prin variaţia tensiunii de poartă a heterostructurii.

[8]Variaţia rezistenţei electrice a canalului de conducţie al heterostructurii prin aplicarea unei tensiuni de poartă V_g se manifestă atât în faza supraconductoare cât şi în faza normală a stratului de YBCO.

Capitolul 4

Straturi de înaltă duritate

În acest capitol studiul şi caracterizarea straturilor ceramice va fi efectuată din punctul de vedere al utilităţii tribologice a acestora. Cea mai mare parte a expunerii va fi orientată pe studiul acoperirilor ultradure de carbură de titan. Probele studiate au fost realizate la IPMT-Chemnitz, Germania prin depunere chimică[1] în condiţii diferite de lucru şi pe diferiţi suporţi de oţeluri speciale. Scopul analizei efectuate s-a axat pe studiul influenţelor pe care compoziţia chimică a oţelurilor utilizate şi variaţia condiţiilor de lucru în timpul procesului de depunere le au asupra propietăţilor structurale şi microdurimetrice ale straturilor de carbură de titan. Pentru aceleaşi probe, în capitolul următor se va studia starea stresului rezidual. În secţiunea 4.3 a capitolului vor fi prezentate rezultatele referitoare la studiul procesului de formare[2] a acoperirilor dure pornind de la ferocianura de potasiu şi la caracterizarea structurală şi mirodurimetrică a straturilor obţinute pe suport de fier moale.

---

[1] Straturile ultradure de carbură de titan au fost depuse la T = $950 \div 1000^{\circ}$C prin MT-CVD ("Medium Temperature- Chemical Vapour Deposition").

[2] Straturile de ferocianură au fost depuse în INCDFM prin procedeu termochimic la T = $550 \div 600^{\circ}$C.

4.1 Introducere

4.1.1 Acoperiri ceramice ultradure

Prin comparaţie cu alte tipuri de materiale (metale sau polimeri) existente în natură sau sintetizate în condiţii de laborator, clasa materialelor ceramice se distinge prin câteva caracteristici definitorii: energie de legătură puternică între atomii constituenţi, temperatură de topire ridicată, modulul elastic mare, coeficient de dilatare termică scăzut şi densităţi de masă intermediare. Natura legăturilor chimice este de regulă un amestec între tipul de legătură covalentă şi ionică şi se manifestă la nivel practic printr-o rezistenţă crescută la acţiunea de deformare plastică indusă de forţe externe, adică prin duritate ridicată.

Proprietăţile remarcabile ale materialelor ceramice fac posibilă utilizarea pe scară largă a acestora în aplicaţii tehnologice sau industriale. Una dintre acestea se referă la durificarea pieselor metalice, aliajelor sau oţelurilor speciale folosite în scopuri tribologice prin depunerea pe suprafaţa acestora a unor straturi protectoare din punct de vedere fizic şi chimic. Studiul materialelor ultradure şi al metodelor de durificare a suprafeţelor se bucură astfel de un interes crescând atât la nivelul cercetărilor fundamentale cât şi aplicative [82, 83, 84, 85].

O clasă aparte de materiale utilizate tehnologic este aceea a carburilor metalelor de tranziţie, a căror duritate tradiţională se bazează în primul rând pe valorile ridicate ale modulului elastic de deformare liniară sau de torsiune[3]. Dintre acestea, carbura de titan este larg utilizată în numeroase aplicaţii[4] datorită câtorva proprietăţi specifice: punct de topire ridicat, stabilitate termică şi chimică sau coeficient de fricţiune scăzut [88]. De menţionat de asemenea numeroase studii în domeniul proprietăţilor structurale şi/sau microdurimetrice ale straturilor de TiC [89, 90, 91, 92], ale acoperirilor multistrat Ti/TiC [93, 94], ale structurilor compuse TiC:H [95] sau ale structurilor multistrat TiC/TiN [96]. Pentru acoperiri de TiC proprietăţile durimetrice sunt studiate în [97], în funcţie de dimensiunile nanometrice ale cristalitelor iar în scopul întrebuinţărilor tribologice un studiu al proprietăţilor corespunzătoare este prezentat în [98]. Câteva studii teoretice ale reţelei cristaline de carbură

[3]Legătura directă între duritate şi modulul elastic pentru câteva dintre cele mai reprezentative materiale (diamant, BN şi RuO_2) este demonstrată în [86].

[4]TiC are o largă utilizare la scară industrială în numeroase aplicaţii tribologice [87].

de titan şi ale dispersiei fononice în suprafaţă sunt prezentate în [99], iar un studiu al proceselor de relaxare în suprafaţă este efectuat în [100].

4.1.2 Microduritate

Duritatea este o proprietate remarcabilă a materialor ceramice şi constă în rezistenţa acestora la acţiunea de deformare fizică a unei forţe externe aplicate. Din punct de vedere fizic sau structural duritatea este echivalentă cu probabilitatea de producere şi de propagare a unor dislocaţii în structura cristalină.

În funcţie de mecanismele fizice prin care se manifestă, duritatea este de două tipuri:

- duritate intrinsecă, care se manifestă datorită tipului de legătură chimică (sau al forţelor de interacţiune) dintre constituenţii materialului dur. Cel mai dur material[5] existent în natură este diamantul, pentru care legăturile chimice covalente puternic direcţionate împiedică apariţia şi propagarea eventualelor dislocaţii cauzate extern.

- duritate microstructurală, care se manifestă prin rezistenţa la propagarea dislocaţiilor datorită microstructurii specifice a materialului dur (prezenţa impurităţilor, microaliaje, structură fină de nanocristalite).

Duritatea materialelor ceramice se bazează din punct de vedere intrisec pe natura parţial covalentă a legăturilor chimice. Diversele materiale cu durităţi diferite se deosebesc din punctul de vedere al energiei de coeziune sau al forţelor de interacţiune dintre constituenţi prin gradul diferit al tăriei legăturilor chimice. Spre exemplu, prin comparaţie între carbura de titan (TiC) şi nitrura de titan (TiN), se constată că în timp ce legătură metal-metal a celor două clase de materiale este identică, legătura metal-nemetal (Ti-C sau Ti-N) este mai puternică în cazul carburii [101]. În consecinţă, duritatea structurii de TiC este mai mare[6] [102].

[5]Diamantul este cel mai dur material care se găseşte în natură şi rezistă la aplicarea unei forţe externe de 9000kg/mm^2. După acesta, se situează nitrura de bor (cubică) cu o duritate de peste 5000kg/mm^2.

[6]Duritatea TiC este egală cu 3000kg/mm^2, iar a TiN este 2000kg/mm^2. Compusul TiO are duritatea de 1000kg/mm^2.

Cercetările în domeniul durităţii şi durificării materialelor vizează, pe lângă duritatea intrinsecă a substanţelor ceramice, studiile de microstructură şi cele legate de posibilităţile de propagare a dislocaţiilor într-o reţea cristalină. În această ordine de idei se consideră că un aspect important îl constituie identificarea planelor de alunecare [103] ale unei reţele cristaline[7]. S-au considerat, de exemplu, clasa carburilor metalelor de tranziţie şi planele de alunecare specifice acestora[104, 105]. Pentru carburile cu structură de tip NaCl, planele de alunecare sunt (110) şi (111)[8], iar pentru carburile cu structură hexagonală de tip WC planele de alunecare sunt $(10\overline{1}0)$.

Încercările şi studiile efectuate în scopul obţinerii de materiale ultradure sau în scopul creşterii durităţii unor tipuri de materiale cunoscute au la bază studiul legăturii dintre microstuctura cristalină şi blocarea propagării dislocaţiilor. În linii mari, procedeele care duc la creşterea durităţii se referă la obţinerea unor structuri cu dimensiuni de cristalit cât mai mici (nanocompozite pentru care prezenţa unui număr mare de interfeţe duce la fracturarea planelor de alunecare şi la blocarea dislocaţiilor), la obţinerea de aliaje în care prezenţa impurităţilor induce un stres compresiv şi împiedică propagarea dislocaţiilor [107], sau la obţinerea de structuri precipitate [108]. Depunerile multistrat reprezintă, de asemenea, o altă metodă prin care mobilitatea mică a dislocaţiilor la interfaţă duce la duritate crescută (a se vedea studiul durităţii structurilor TiC/TiN din [109]). Un studiu al variaţiei durităţii straturilor de TiC în funcţie de dimensiunea de cristalit este prezentat în [97].

4.1.3 Tehnici de durificare

Acoperirile cu materiale ultradure a pieselor metalice au drept scop îmbunătăţirea randamentului de funcţionare, a creşterii timpului de viaţă tehnologică sau obţinerea unor proprietăţi tribologice adecvate diverselor procese tehnologice[9]. Procedeele de durificare includ tratamente termice sau chimice

[7] Planele de alunecare ale unei reţele cristaline sunt planele de-a lungul cărora materialul se deformează sub acţiunea unei forţe externe.

[8] Pentru carbura de titan în [106] se sugerează faptul că (111) este principalul plan de alunecare. În capitolul 5 se va constata că valorile stresului de forfecare (stresul care poate duce la alunecări de plane) sunt mari pentru maximele de difracţie (111) ale straturilor de TiC.

[9] Proprietăţi tribologice: duritate, rezistenţă la oxidare, fricţiune scăzută, etc [110].

speciale care duc la depunerea pe suprafaţa pieselor a unor compuşi chimici de înaltă duritate. Carburarea, nitrurarea şi borurarea sunt procedee eficace şi larg raspândite în tehnologiile de durificare. Cele mai utilizate metode de producere a acoperirilor metalice ultradure sunt "Chemical Vapour Deposition" (CVD) [111, 112] şi "Physical Vapour Deposition" (PVD) [113].

Vom face în continuare o scurtă referire la tehnologia de depunere a straturilor ultradure de carbură de titan prin metoda CVD (pentru acoperiri ceramice a se vedea [114]). Tehnologia de depunere în acest caz constă în trimiterea unui curent de gaz care are în compoziţie tetraclorură de titan, hidrogen şi metan, în proporţii bine definite, pe o piesă încălzită la temperaturi de $900 \div 1400^{\circ}$C [115, 116]. Depunerea stratului dur de TiC este rezultatul unei reacţii în fază gazoasă (chemosinteză, piroliză, disociaţie) şi a unor reacţii fizico-chimice de faze de interfaţă (fizi- şi chemo-sorbţie, difuzie). Aceste reacţii sunt promovate termic sau în plasmă.

Pentru scopuri tribologice se folosesc straturi depuse prin CVD pe piese de oţeluri normale, speciale şi aliaje speciale cu wolfram si cobalt. Tehnologia CVD activată termic ("high temperature CVD") este larg utilizată industrial. În cazul aliajelor dure, ca de exemplu WC/Co se folosesc reacţii pentru legarea cobaltului cu WC spre a produce carburi mai complexe. laturilor cristalitelor si conduce la tenacitatii materialului. Acoperirea uzuală cu TiC se face la temperaturi de peste 930°C. Microduritatea carburii de titan poate ajunge la 3000 kg/mm^2.

Avantajul tehnologiei CVD constă în faptul că piesele pot fi acoperite chiar dacă au profile complicate, iar stratul este foarte aderent. Dezavantajul tehnologiei este temperatura de tratament înaltă, ceea ce are efect negativ în ceea ce priveşte tensiunile interne. Tensiunile mari pot deforma piesa şi pot reduce duritatea obţinută la acoperirea oţelurilor. În scopul reducerii tensiunilor interne piesele metalice sunt supuse unui post-tratament. durificare sa fie economic din punct de

4.2 Caracterizarea straturilor de TiC

4.2.1 Metode de investigare

În această secţiune sunt prezentate metodele de investigare utilizate în studiul şi caracterizarea straturilor ultradure: analiza structurală prin difracţie de radiaţii X, măsurări de densitate precum şi măsurătorile de microdurimetrie.

Analiza de difracţie

Măsuratorile structurale au fost efectuate cu difractometrul TUR M-62 din I.N.C.D.F.M. echipat cu tub cu anticatodă de cupru (λ= 0,15478 nm) în condiţiile următoare: excitaţie la tub 40 kV/20 mA, fante de intrare şi ieşire de 1,75 mm, pas unghiular de 0,05 grade pe scara theta şi timpul de acumulare pe direcţie unghiulară 10 secunde. S-a folosit un contor proporţional iar radiaţia a fost eliminată prin folosirea unui filtru de nichel. Intervalul unghiular de măsură a fost situat între 15 şi 54^0 pe scara theta.

Prelucrarea datelor de difracţie a fost efectuată pe baza unor programe de calcul speciale. Corecţiile au fost efectuate potrivit cu caracteristicile difractometrului utilizat. Drept etalon de difracţie s-a folosit o probă de aur coloidal.

În cazul unor straturi depuse cu anumite caracteristici speciale s-au folosit şi rezultatele obţinute prin metoda incidenţei la unghi mic ("GID") efectuate cu difractometrul HZG 4 ("Horizontalgoniometer") la TU-Chemnitz, Germania.

Măsurători microdurimetrice

Măsurările de microduritate au fost efectuate cu ajutorul unui microdurimetru PMT3 (de fabricaţie rusească) prin metoda indentării unei prisme de diamant şi măsurarea diagonalei urmei de indentare (figura 4.1). Din valorile diagonalei urmei de indentare si a forţei aplicate indentorului se poate obţine microduritatea în grade Vickers [117, 118, 119]. Formula de calcul este următoarea:

$$HV = \frac{1854 \times P}{(0,3083 \times C)^2}, \tag{4.1}$$

unde P reprezintă greutatea (exprimată în grame) cu care apasă indentorul şi C reprezintă diagonala pătratului de indentare (în diviziuni citite pe tamburul durimetrului). Constantele implicate sunt cunoscute din geometria prismei de diamant şi din caracteristicile microscopului microdurimetrului. Sarcina pe prisma de indentare a fost de 50 de grame pentru determinările în suprafaţă şi 200 de grame pentru măsurătorile în secţiune. Profilul de indentare a fost măsurat cu un microscop special etalonat. Pentru fiecare probă s-au făcut 20 de indentări pentru a putea face o medie reprezentativă a valorilor de duritate ale piesei metalice.

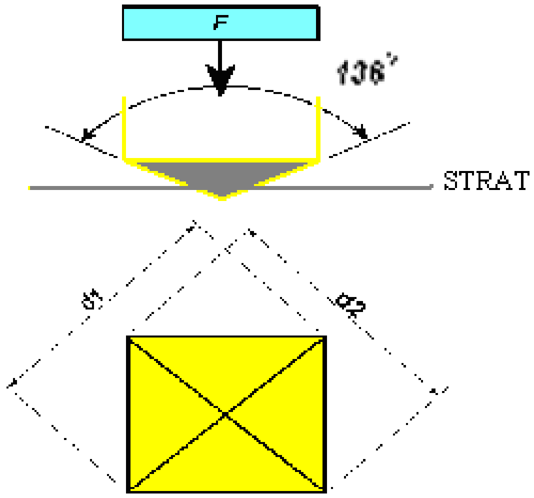


Figura 4.1: Schema aparatului de măsură a microdurităţii.

Măsurările de densitate

Cunoaşterea densităţilor aliajelor studiate poate ajuta la identificarea unor compoziţii sau efecte produse prin tratamentul termic. Determinările de densitate s-au efectuat prin metoda picnometrului. S-au efectuat două cântăriri succesive ale fiecărei probe în aer şi într-un lichid de densitate cunoscută (H_2O, etanol). Calculele s-au efectuat pe baza formulelor deduse din expresia forţelor arhimedice. S-a ţinut seama de temperatura la care s-a efectuat măsurarea. Precizia de determinare a densităţii a fost de ordinul a 0,05 g/cm^3.

4.2.2 Probele studiate

Straturile ultradure de carbură de titan (TiC) au fost depuse prin tratament termic în mediu de hidrogen şi metan (tehnologia CVD) la IPMT Chemnitz, Germania. Probele au fost grupate astfel încât să se poată urmări efectul variaţiei concentraţiei de metan în fluxul de gaz utilizat la realizarea acoperirii dure. Suporţii folosiţi pentru depunere sunt aliaje de oţeluri speciale puse la dispoziţia IPMT de către Compania Böhler.

	Denumire		
	DIN	AISI	COD
Oţel carbon (9.4 şi 19.4)	1.2080	D3	X210Cr12
Oţel inoxidabil 434L (19.5)	1.2842	O2	90MnCrV8
Oţel special dur tip vidia (15.9 şi 19.9)	1.3243	M35	X85WMoCo6.55
Oţel austenitic (9.6)	1.4301	304-H	X5CrNi1810
Oţel special dur (9.8 şi 19.8)			T5K10

Tabelul 4.1: Denumirea probelor de oţel.

Denumirea probelor şi compoziţia chimică sunt prezentate în tabelele 4.1 şi 4.2. Două dintre probele studiate (probele 9.4 şi 19.4 în tabelul 4.2) prezintă un suport de oţel-carbon cu duritate scăzută (aproximativ 300 HV) care a fost tratat termic în flux mediu (proba 9.4) şi în flux intens (proba 19.4) de metan. Proba 19.5 este un oţel inoxidabil cu duritate de aproximativ 400HV care a fost tratat termic în flux intens de metan. Proba 9.6 reprezintă un oţel austenitic cu conţinut mare de crom şi nichel tratat termic în flux mediu. Probele 15.9 şi 19.9 reprezintă oţeluri cu duritate mai mare decât cele anterioare (aproximativ 550 HV) şi au fost tratate termic în flux slab,

	Compoziţie chimică %								
	C%	Cr%	Mo%	V%	W%	Co%	Mn%	Si%	Ni%
Oţel carbon (9.4 şi 19.4)	2,05	11,50	-	-	-	-	0,30	0,25	-
Oţel inoxidabil 434L (19.5)	0,90	0,35	-	0,10	-	-	2,00	0,25	-
Oţel special dur tip vidia (15.9 şi 19.9)	0,92	4,25	5,00	1,85	6,35	4,80	-	-	-
Oţel austenitic (9.6)	0,05	18,25	-	-	-	-	1,00	0,5	9,25
Oţel special dur "hard metal" (9.8 şi 19.8)	WC85Co6Ti6								

Tabelul 4.2: Compoziţia chimică a suporţilor de oţel.

Suport	**Probă**	**Flux** CH_4
Oţel carbon	**9.4**	**Mediu**
Oţel carbon	**19.4**	**Intens**
Oţel inoxidabil 434L	**19.5**	**Intens**
Oţel special dur (tip vidia)	**15.9**	**Slab**
Oţel special dur (tip vidia)	**19.9**	**Intens**
Oţel auatenitic	**9.6**	**Mediu**
Oţel special dur (hard metal)	**9.8**	**Mediu**
Oţel special dur (hard metal)	**19.8**	**Intens**

Tabelul 4.3: Fluxul de CH_4 folosit la depunerea straturilor dure.

respectiv intens de metan. Ultimul tip de suport folosit este cel de oţel special dur ("hard metal") şi are duritatea cea mai mare (aproximativ 2000 HV).

Pe proba de oţel de tip "hard metal" s-au făcut depuneri termice de carbură de titan in atmosferă de amestec de gaze în flux mediu (proba 9.8) şi în flux intens (proba 19.8) de metan. După cum se va vedea din studiile efectuate, fluxul de metan în care a fost făcută depunerea de TiC poate influenţa duritatea stratului depus. Valorile orientative ale acestuia au fost furnizate de către IPMT-Chemnitz şi sunt prezentate în tabelul 4.3. Ordinul de mărime al concentraţiei de metan pentru valorile prezentate în tabel variază între 1,8 şi 15% din valorile ratei de curgere a hidrogenului din camera de depunere.

4.2.3 Proba 9.6 pe suport de oţel austenitic

Proba 9.6 a fost depusă pe suport de oţel austenitic (secţiunea 4.2.2), mai exact oţel inoxidabil de tip 304. Compoziţia oţelului austenitic este următoarea: Fe 70%, Cr 19%, Ni 11%, Si 0.88% şi prezintă reţea cu simetrie cubică, grup spaţial Fm3m(225) cu constanta de reţea $a = 3{,}5911(1)$Å. Proba 9.6 are formă discoidală cu diametrul de 35 mm şi cu grosimea de 8,35 mm şi a fost supusă tratamentului de carburare în flux de metan de intensitate medie.

Măsurările de densitate au condus la valoarea de 8,01 g/cm^3. Această valoare este comparabilă cu cea teoretică a oţelului de tip inox austenitic 304, mai exact 7,950 g/cm^3. Diagrama de difracţie este prezentată în figura 4.2.

În liniile de difracţie înregistrate pe zona intermediară a figurii 4.2 se remarcă existenţa fazei dominante a oţelului austenitic[10]. La suprafaţa probei de oţel 9.6 supusă tratamentului în flux de metan de intensitate medie, se evidenţiază două faze structurale. Faza dominantă este faza de oţel austenitic. Faza minoritară este faza de oxid de fier cubic FeO (wustit[11]) cu constanta de reţea $a = 4{,}307$ Å. Procentul de wustit poate fi estimat la $2 \div 5\%$, ceea ce înseamnă de fapt că pelicula superficială este foarte subţire iar radiaţia X penetrantă pătrunde în substratul de oţel din care obţine informaţia structurală. Culoarea uşor albăstruie pe una dintre feţe poate fi o dovadă a prezenţei wustitului. Nu se evidenţiază alte faze structurale.

[10] JCPDS - ICDD ("Joint Committee for Powder Diffraction Standards"), fişa PDF ("Powder Diffraction File"): 33-0397.

[11] fişa PDF: 6-915.

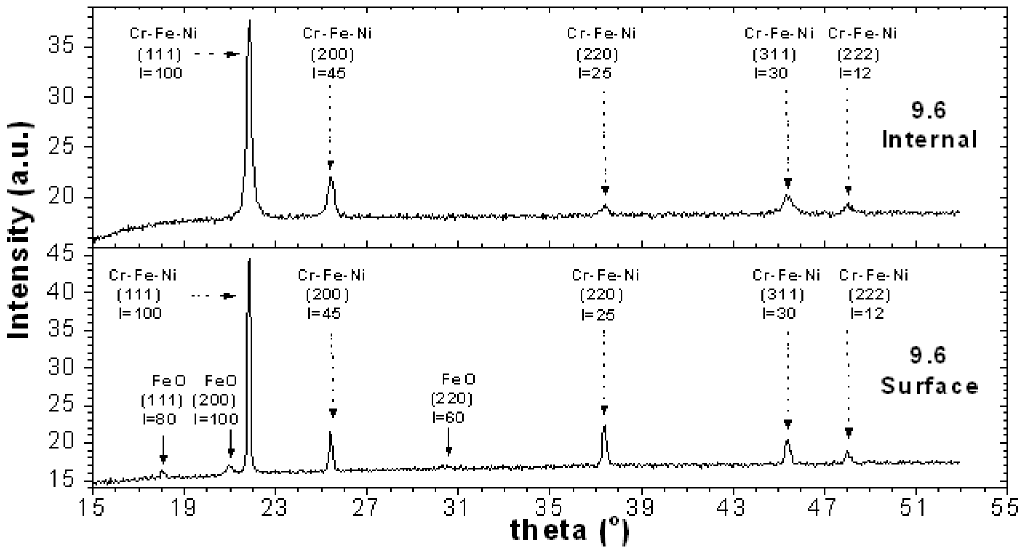


Figura 4.2: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel austenitic (proba 9.6) şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux mediu de metan.

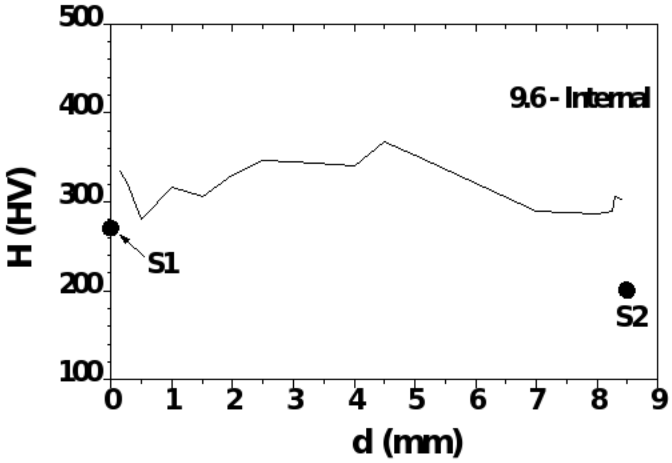


Figura 4.3: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de oţel austenitic 9.6 de-a lungul secţiunii tranversale a piesei. Se indică, de asemenea, valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat (S1 şi S2).

Variaţia durităţii probei de-a lungul secţiunii este semnificativă (figura 4.3). Duritatea manifestă o uşoară scădere spre marginile acesteia. Maximul interior este situat în jurul valorii de 350 HV. Spre margini microduritatea scade la circa 250 $\div$ 280 HV. Valorile măsurate suferă fluctuaţii apreciabile, legate probabil de indentările efectuate pe cristalite de dimensiuni şi perfecţiuni diferite sau pe zonele dintre cristalite. Duritatea măsurată direct pe suprafaţa tratată a probei are valori de 210 $\div$ 270 HV, ceea ce dovedeşte o anumită scădere a acesteia indusă prin tratament termic.

Un aspect important al probei este legat de dimensiunea cristalitelor oţelului. Din lărgimea liniei de difracţie (111) (cea mai intensă linie a materialului în figura 4.2) s-a calculat dimensiunea medie de cristalit perpendiculară pe planul (111). Rezultatele evidenţiază faptul că în zona apropiată de suprafaţă dimensiunile de cristalit ale oţelului austenitic sunt de 910 Å, în timp ce în interiorul probei dimensiunea medie de cristalit a fazei de oţel austenitic este de 20 Å. Este posibil ca tratamentul aplicat să determine o creştere de cristalite în zona superficială a probei de oţel. În acelaşi timp nu este exclus ca această creştere să fi fost determinată de tratamentul aplicat chiar la producerea probei de oţel.

4.2.4 Proba 19.5 pe suport de oţel inoxidabil

Proba 19.5 este un oţel inoxidabil 434-L cu compoziţia Fe 80,1%, Cr 11,70%, Si 0,59%, Ni 0,33%, Mo 1,39% (a se vedea tabelul din secţiunea 4.2.2) şi prezintă simetrie cubică cu constanta reţelei cristaline a = 2,876Å. Proba 19.5 a fost supusă tratamentului termic în flux intens de CH_4. Proba, sub formă discoidală, are diametrul de 18 mm şi grosimea de 7 mm. Densitatea experimentală a probei este de 7.71 g/cm^3 iar cea a oţelului de compoziţie 434-L este de 7,727 g/cm^3.

Analiza structurală de difracţie în secţiune (figura 4.4) evidenţiază o fază unică foarte apropiată de cea caracteristică oţelului 434-L[12] cu a = 2,8760Å (grup spaţial Im3m (229)). De menţionat faptul că fierul pur are acelaşi grup spaţial şi constanta de reţea a = 2,8664Å.

Cristalitele de oţel (Fe-Cr) au dimensiuni mici, de ordinul a 200 Å, estimate din lărgimea maximelor de difracţie. Pe suprafaţa probei se evidenţiază faza cristalină dominantă de carbură de titan şi faza minoritară Fe-Cr care se

[12] fişa PDF: 34-0396.

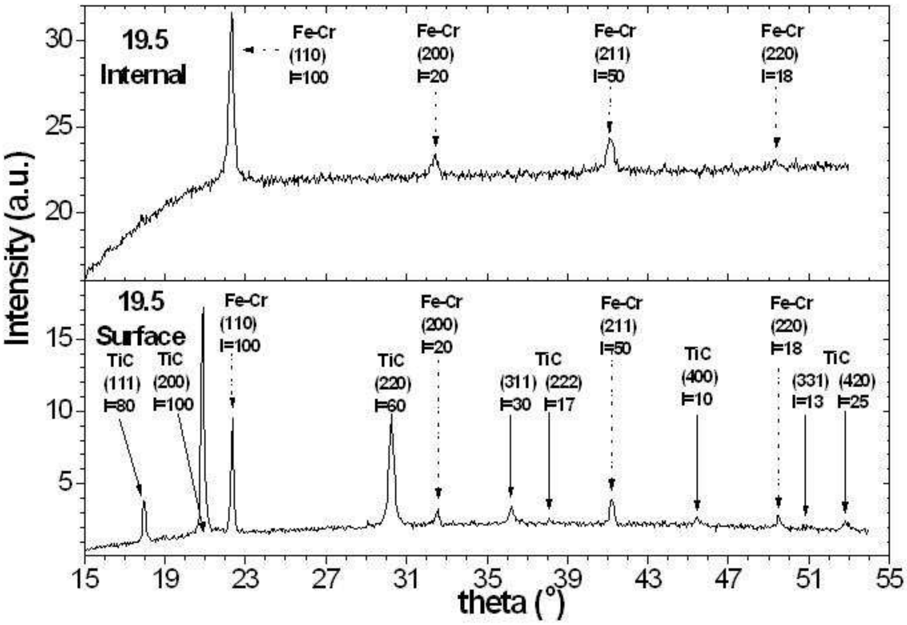


Figura 4.4: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel inoxidabil 19.5 şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux intens de metan.

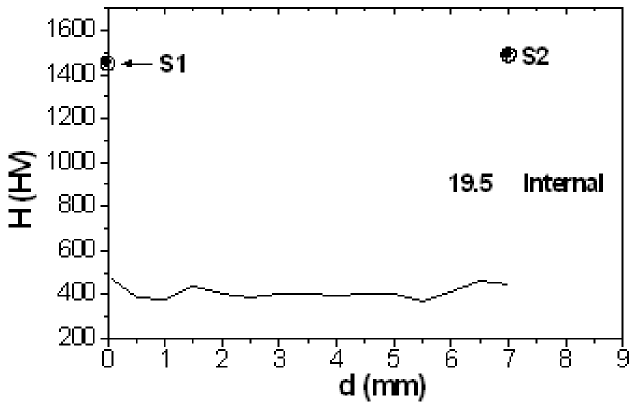


Figura 4.5: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de otel inoxidabil 19.5 în secţiune transversală. Se indică, de asemenea, valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat (S1 şi S2).

presupune că aparţine substratului. Aşadar, tratamentul aplicat determină formarea carburii de titan în strat gros pe suprafaţa probei. Faza minoritară de Fe-Cr reprezintă de fapt marginea probei de oţel de sub stratul de carbură de titan. Materialul prezintă la suprafaţă cristalite cu dimensiunea medie mai mare decât în interiorul probei.

Diagrama de duritate înregistrată de-a lungul secţiunii transversale prin probă este prezentată în figura 4.5. În timp ce centrul probei are o microduritate de circa 400 HV, marginile acesteia devin mai dure. În intervalul de circa 0,5 mm de la marginea probei duritatea acesteia se ridică până la valori de 470 HV. Pelicula de carbură de titan[13] de la suprafaţă (structură cubică cu $a = 4{,}3274$Å, grup spaţial Fm3m (225), determină o puternică durificare a probei. Valorile măsurate ale acesteia sunt de ordinul $1450 \div 1490$ HV. Faptul ca faţă de duritatea cunoscută din literatură, valorile măsurate sunt mai mici, se datorează structurii peliculare foarte subţire, care este puternic străpunsă la indentare.

4.2.5 Probele 9.4 şi 19.4 pe suport de oţel-carbon

Probele 9.4 şi 19.4 cu suport de oţel-carbon au în compoziţie următoarele elemente chimice: $FeCr_{11,5}C_{2,05}Mn_{0,30}Si_{0,25}$ (a se vedea secţiunea 4.2.2). Profilul acestora este de tip discoidal cu diametrul de 18 mm şi grosimea de 6,75 mm. Proba de oţel 9.4 a fost tratată termic în flux mediu de metan iar proba 19.4 în flux intens.

Densităţile celor două probe sunt prezentate în tabelul 4.4:

Tabelul 4.4: Densităţile probelor de oţel.

Densitate 9.4	Densitate 19.4	Densitate oţel 434-L	Densitate oţel austenitic
7,45 g/cm^3	7,43g/cm^3	7,727g/cm^3	7,95g/cm^3

Se constată că densitatea probelor 9.4 şi 19.4 este diferită cea a oţelurilor inoxidabile prezentate în acelaşi tabel. Aşadar este vorba de un oţel-carbon la care contribuţia carbonului duce la o scădere importantă a valorilor densităţii.

Pentru corelarea proprietăţilor structurale cu tratamentul termic al probelor au fost efectuate măsuratori de difracţie de radiaţii X, atât pe interiorul

[13] fişa PDF: 32-1383.

cât şi pe suprafaţa probelor, rezultatele fiind prezentate în figurile 4.6 şi 4.8.

Interiorul probei 9.4 (figura 4.6 este dominată de faza Fe-Cr la care concentraţia cromului dedusă din parametrii de reţea, pe baza legii lui Vègard este de circa 2%, semnificativ sub valoarea evidenţiată de compoziţia chimică. Proba conţine şi o fază minoritară observabilă prin maximele foarte slabe corespunzătoare distanţelor interplanare: 2,278Å şi 1,740Å. La suprafaţa probei se formează carbura de titan (TiC). Stratul este destul de gros, fapt evidenţiat printr-un maxim nu prea înalt al substratului de oţel. Carbura de titan prezintă particularitatea unei orientări preferenţiale a cristalitelor cu planul (220) paralel cu suprafaţa probei, fapt evidenţiat prin intensitatea anormal de mare a maximului de difracţie corespunzător.

Structura probei 19.4 (figura 4.8) este similară cu cea a probei 9.4. Conţinutul de crom din aliaj pare a fi mai ridicat (5%) iar faza minoritară din proba 19.4 nu coincide cu cea din proba 9.4. La suprafaţa probei 19.4, tratată în flux intens de metan, nu s-a format carbura de titan (TiC). Pentru această probă s-a efectuat o investigare prin difracţie la unghi de incidenţă mic (figura 4.10 pentru unghiul de incidenţă ω cuprins între 1^o şi 6^o. S-a observat depunerea pe suprafaţa acestei probei a fazei de grafit şi de titan. O fază minoritară Fe-Cr este de asemenea evidenţiată în cursul tratamentului.

Cristalitele fazei de oţel-carbon au dimensiuni medii mai mici în interiorul probei şi sunt mai bine formate spre suprafaţa acesteia. Este posibil ca atmosfera de tratament să influenţeze creşterea de cristalit. Această îmbunătăţire a cristalinităţii spre marginea probei a fost evidenţiată şi la proba 9-4.

Variaţiile de duritate de-a lungul secţiunii celor două probe nu sunt semnificative (figurile 4.7 şi 4.9). Valorile medii de microduritate în interiorul probelor sunt: 310 HV la proba 19-4 (se observă o uşoară creştere de duritate spre suprafaţă, până la 360 HV) şi circa 380 HV la proba 9.4. Distribuţia durităţii indică existenţa a două categorii de zone relevate prin indentare: zone cu 370 HV şi 410 HV.

Indentările efectuate direct pe suprafeţele probelor au indicat valori mici de duritate pentru proba 19.4 ($360 \div 390$ HV) şi valori mari ($1060 \div 1370$ HV) pentru proba la care s-a observat acoperirea cu carbură de titan.

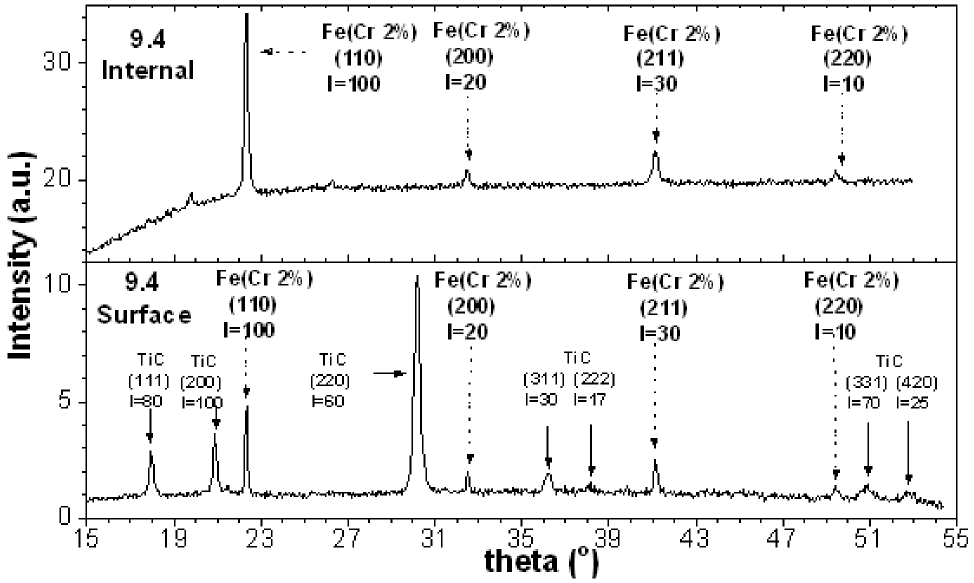


Figura 4.6: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel-carbon 9.4 şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux mediu de metan.

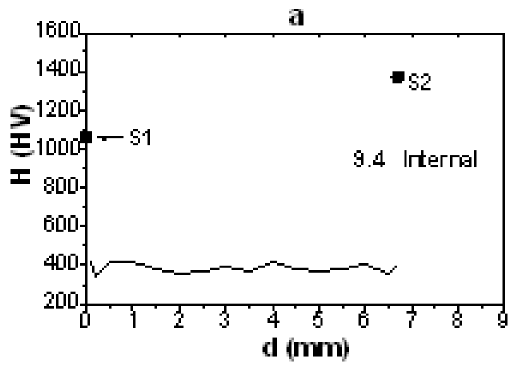


Figura 4.7: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de oţel-carbon 9.4 în secţiune transversală. S1 şi S2 sunt valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat.

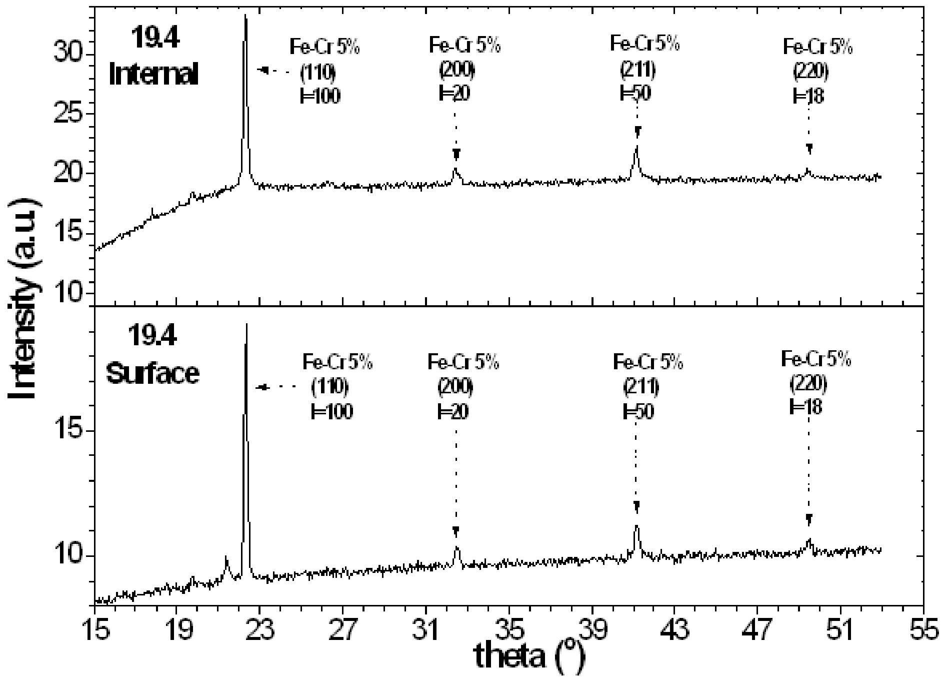


Figura 4.8: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel-carbon 19.4 şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux intens de metan.

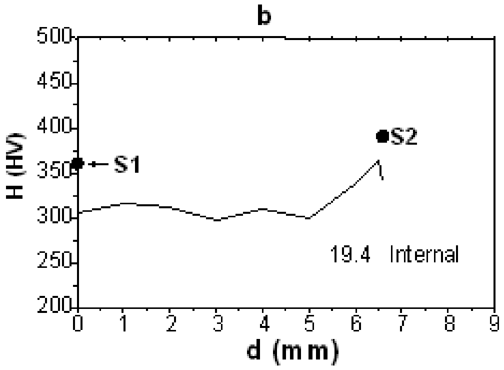


Figura 4.9: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de oţel-carbon 19.4 în secţiune transversală. S1 şi S2 sunt valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat.

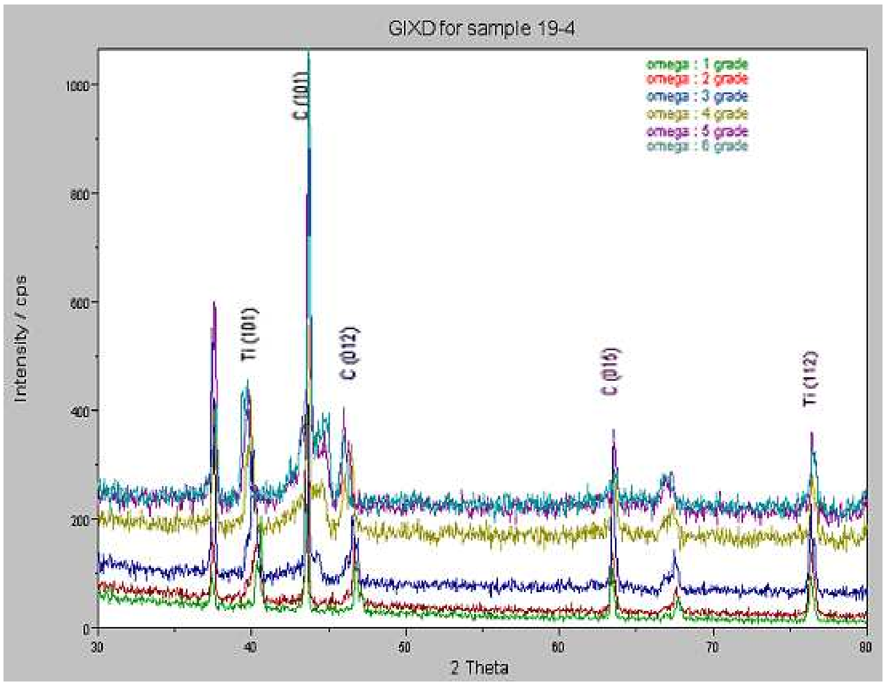


Figura 4.10: Figura de difracţie la unghi de incienţă mic [ω cuprins între 1^o şi 6^o] pe suprafaţa probei 19.4.

4.2.6 Probele 15.9 şi 19.9 pe suport de oţel special WCr

Oţelul special cu wolfram, un oţel de tip vidia folosit la fabricarea cuţitelor de strung, a fost studiat pe baza a două probe. O probă tratată în flux slab de metan (proba 15.9) şi o probă tratată în flux intens de metan (proba 19.9). Probele mai sunt cunoscute sub numele de "hard metal". Compoziţia corespunzătoare simbolului de material este: $Fe + W_{6,35}Cr_{4,25}Mo_{5,0}Co_{4,80}$. Proba 15.9 are formă discoidală cu diametrul de 25 mm şi grosimea de 7,65 mm iar proba 19.9 are formă paralelipipedică cu dimensiunile de $18 \times 18\,mm^2$ şi grosimea de 9,15 mm.

După cum se poate constata din tabelul 4.5 densităţile determinate ale acestor probe au valori apropiate de valoarea standard a oţelului special de wolfram.

Se observă că proba 15.9 este dominată în interior de faza cubică de fier, Tabelul 4.5: Densităţile probelor de oţel.

Densitate 15.9	Densitate 19.9	Densitate X85WMoCo6.5.5
7,91 g/cm^3	7,84g/cm^3	8,1g/cm^3

cu un posibil adaos de crom si molibden. Distanţa interplanară d_{110} a fazei Fe(Cr, Mo) este 2,035Å în timp ce pentru fierul cubic d_{110} este 2,027Å. Oţelul 434-L (cu crom) prezintă $d_{110} = 2,035$Å. A doua fază din interiorul probei este faza Co_3W_3C, o carbură mixtă de wolfram si cobalt (figura 4.11). La suprafaţa probei a fost identificată faza de carbură de titan. Se evidenţiază în plus, ca faza minoritară, faza de interior. Faptul că faza de interior este slab evidenţiată se datorează stratului gros de carbură de titan care o ecranează, radiaţia X fiind absorbită aproape în întregime de stratul superficial depus prin tratament termic în fluxul slab de metan.

Proba 19.9 tratată în flux intens de metan (figura 4.13) conţine aceleaşi faze structurale în rapoarte de concentraţie similare. Există totuşi o diferenţă importantă în ceea ce priveşte faza majoritară (oţel inox cu crom). Lărgimea diferită a maximelor de difracţie permite să se tragă concluzia că dimensiunea medie de cristalit în proba tratată în flux intens de metan este mai mare decât dimensiunile medii de cristalit din proba tratată în flux slab de metan (proba 15.9). În cadrul aceleiaşi probe (19.9), dimensiunea medie de cristalit a fazei de oţel, măsurată perpendicular pe planul (110), este în interior 205 Å iar în apropierea suprafeţei probei este 635 Å. Este important de observat că, probele fiind diferite, această diferenţă de cristalinitate pare să fi existat înaintea tratamentului de durificare efectuat.

La suprafaţa probei 19.9 apare faza de TiC, dar stratul format este foarte subţire (cel puţin comparat cu stratul depus pe proba 15.9) astfel încât faza de interior (oţel inox cu crom) este bine evidenţiată. Se poate trage concluzia că tratarea termică în flux slab este mai eficientă în ceea ce priveşte formarea carburii de titan la suprafaţă, decât cea efectuată în flux intens de metan.

Microdurităţile celor două probe sunt prezentate în figurile 4.14 şi 4.12. Indentările efectuate pe secţiunea probei 15.9 indică valori de interior de circa 550 HV. Duritatea creşte spre marginile probei până la valori de $700 \div 800$ HV. Valorile de suprafaţă sunt $700 \div 950$ HV, ceea ce dovedeşte o durificare semnificativă a probei. Faptul că a fost evidenţiată pelicula de carbură de titan pe suprafaţa probei dovedeşte obţinerea unui efect de durificare.

În ceea ce priveşte proba 19.9, valorile de interior sunt similare. Nu s-au

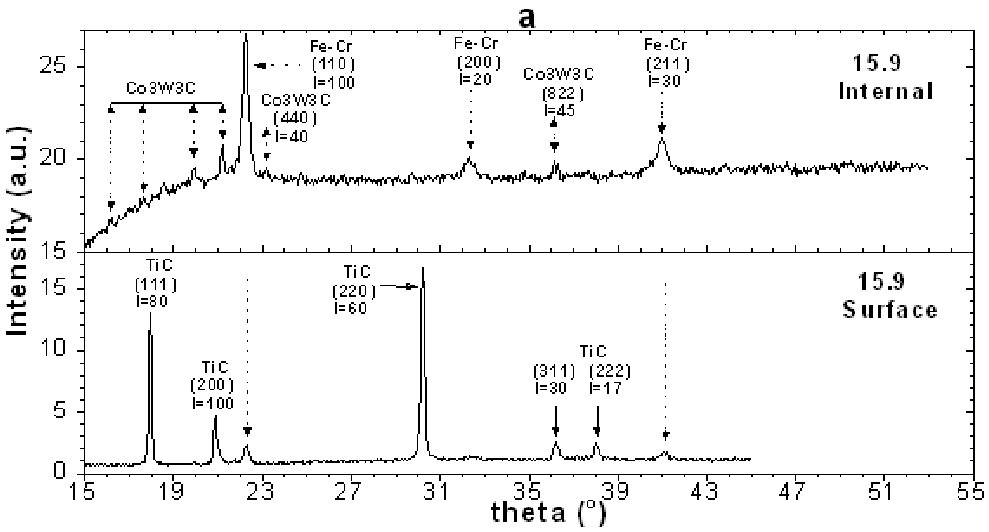


Figura 4.11: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel cu W şi Cr (15.9) şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux slab de metan [120].

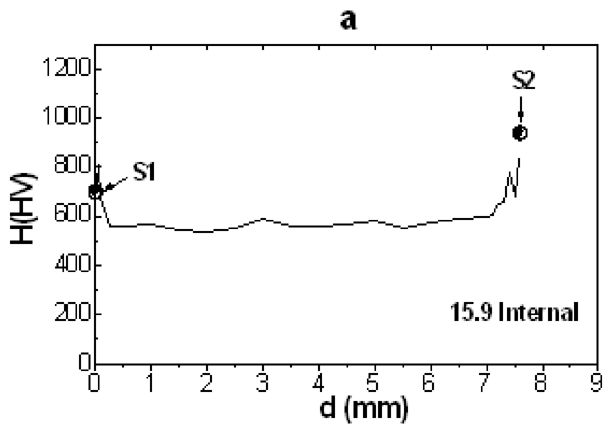


Figura 4.12: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de oţel 15.9 în secţiune transversală. S1 şi S2 sunt valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat [120].

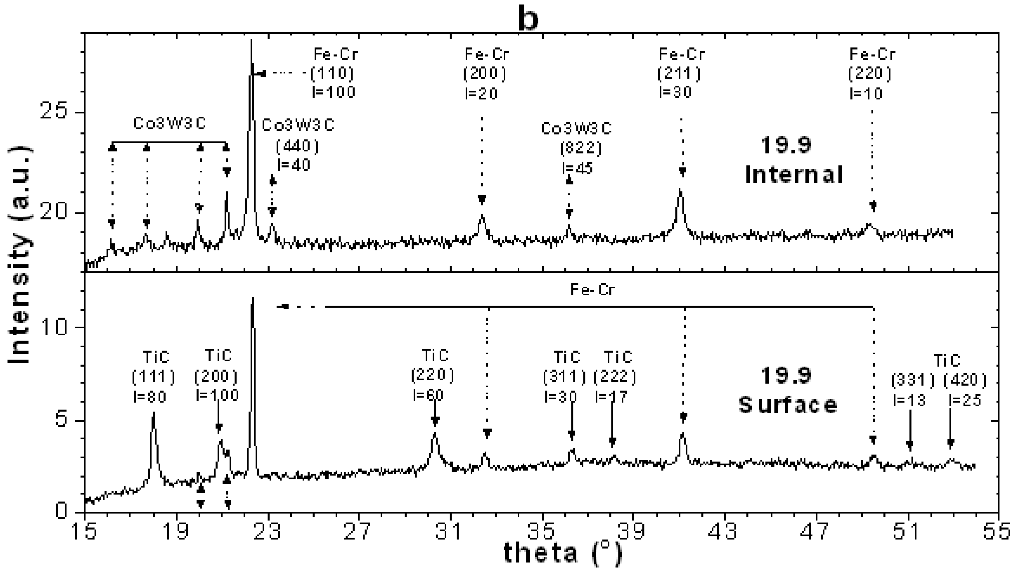


Figura 4.13: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel cu W şi Cr (19.9) şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux intens de metan [120].

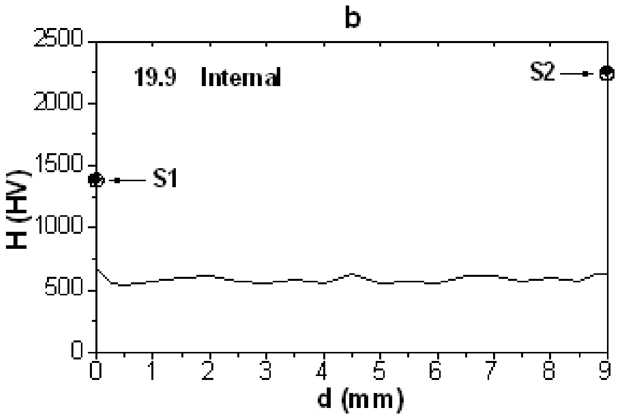


Figura 4.14: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de oţel 19.9 în secţiune transversală. S1 şi S2 sunt valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat [120].

observat creşteri ale durităţii spre marginile probei (figura 4.14). Duritatea măsurată la suprafaţa probei este mult mai mare: $1380 \div 2240$ HV (în funcţie de suprafaţa pe care s-a efectuat indentarea).

Rezultatele obţinute pentru probele prezentate în această subsecţiune au fost publicate în [120].

4.2.7 Probele 9.8 şi 19.8 pe suport de oţel special WTi

Probele de oţel de înaltă duritate cu wolfram şi titan reprezintă oţeluri tratate în flux de metan mediu (9.8) şi, respectiv, intens (19.8) în scopul durificării superficiale. Pe lângă wolfram, probele conţin carbon, cobalt şi titan (compoziţie aproximativă $WC_{85}Co_6Ti_6$). Probele au profil trapezoidal cu baza mare $14 \times 14 \text{mm}^2$ şi grosimea de 4,80 mm.

Diagramele de difracţie înregistrate pe secţiunea probelor (figurile 4.15 şi 4.17) evidenţiază o fază majoritară de carbură de wolfram (WC) şi o fază minoritară. Această fază minoritară poate fi explicată ca fiind o fază cu conţinut de cobalt (fier) şi titan (eventual şi hidrogen), deoarece fişierul ASTM conţine o fişă[14] pentru compusul: $\beta - Ti_4FeH_{8,5}$, care corespunde foarte bine fazei notate cu X. Este interesant de remarcat că liniile fazei de WC sunt mai largi în proba 9.8 şi mai înguste în proba 19.8, ceea ce dovedeşte o creştere a dimensiunii de cristalit când se modifică tratamentul de la flux mediu la flux intens de metan. Tratamentele termice aplicate probelor determină apariţia la suprafaţa lor a unui strat de TiC, mai gros pe proba tratată în flux mediu faţă de proba tratată în flux intens de metan. La suprafaţa probei 9.8 se evidenţiază formarea unei faze[15] bine cristalizate de Co_6W_6C iar pe proba 19.8 se formează faza[16] de Co_3W_3C. Este vorba de compuşi care se observă numai în apropierea suprafeţei probelor. Aceste faze nu sunt faze de interior. Faza X este şi ea observată pe suprafaţa probelor.

Densităţile măsurate în comparaţie cu densitatea cunoscută din literatură pentru probe similare sunt arătate în tabelul 4.6.

Rezultatele măsurătorilor de microdurimetrie sunt prezentate în figurile 4.16 şi 4.18. Microduritatea medie în mijlocul probei 9.8 este 2000 HV. Ea

[14] fişa PDF:36-1386.
[15] fişa PDF: 23-0939.
[16] fişa PDF: 27-1125.

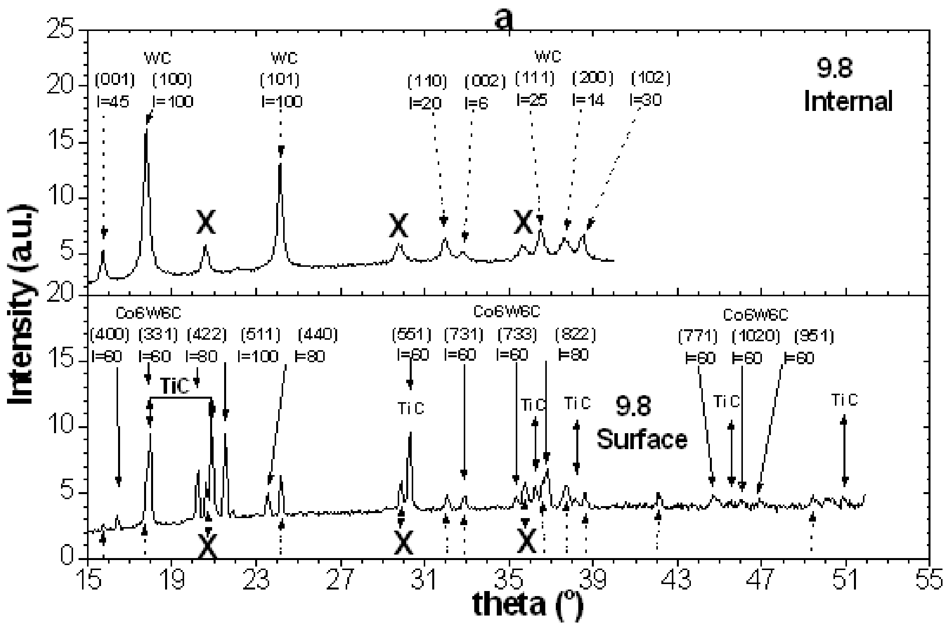


Figura 4.15: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel wolfram-carbon 9.8 şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux mediu de metan.

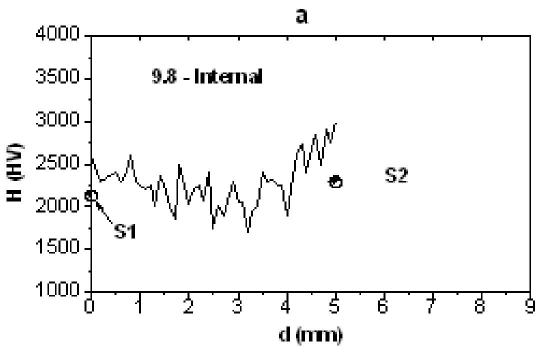


Figura 4.16: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de oţel 9.8 în secţiune transversală. S1 şi S2 sunt valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat.

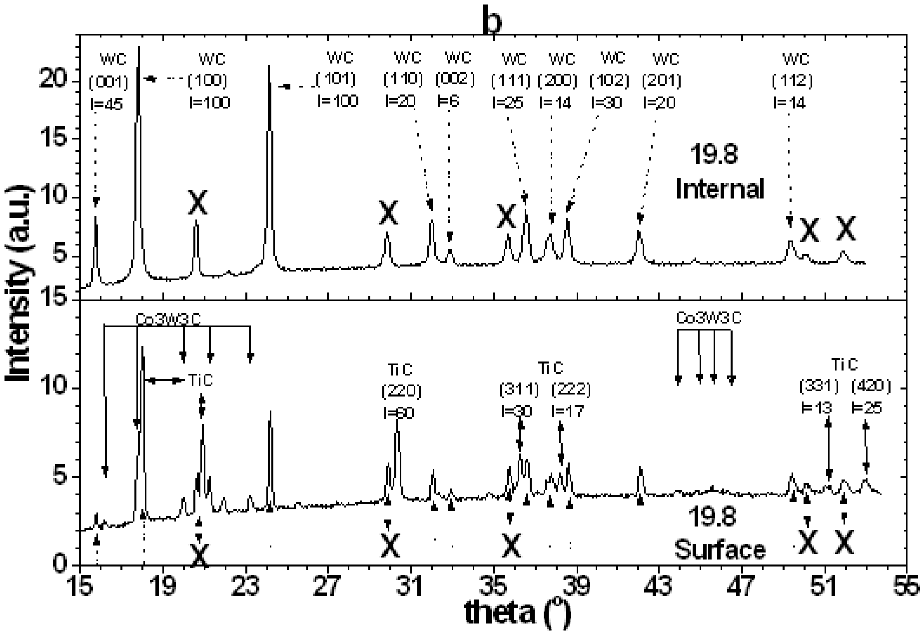


Figura 4.17: Diagrama de difracţie înregistrată pe zona interioară a probei de oţel wolfram-carbon 19.8 şi pe suprafaţa acesteia, după tratamentul de durificare în flux intens de metan.

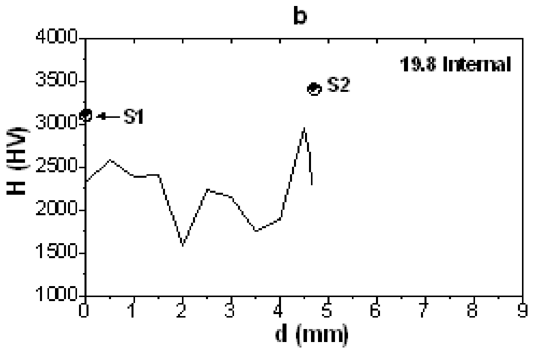


Figura 4.18: Valorile durităţii (în grade Vickers) ale probei de oţel 19.8 în secţiune transversală. S1 şi S2 sunt valorile superficiale determinate de tratamentul termic aplicat.

Tabelul 4.6: Densităţile probelor de oţel.

Densitate 9.8	Densitate 19.8	Densitate T5K10 : WC85Co6Ti6
12,53 g/cm^3	12,78 g/cm^3	12,5÷13,1 g/cm^3

creşte spre margini atingând valori apropiate de 3000 HV. Proba 19.8 se comportă similar. În ceea ce priveşte duritatea pe suprafaţă, valorile determinate sunt de 2100 şi 2300 HV la proba 9.8 şi 3100 şi 3400 HV la proba 19.8. Stratul de carbură de titan mai gros nu determină o duritate mai înaltă, probabil deoarece substratul însuşi prezintă o duritate comparabilă cu cea a carburii de titan. S-a putut estima din lărgimea maximelor de difracţie dimensiunea medie de cristalit a fazei WC. Aceasta creşte odată cu tratamentul termic la un flux de metan mai mare. În acelaşi timp această dimensiune medie este mai mică în interiorul probei şi mai mare în zona apropiată de suprafaţă. Mai remarcăm faptul că creşterea de duritate spre suprafaţa probei se face pe o zona de circa 0,5 mm. Se poate presupune că durificarea este legată de difuzia carbonului de la suprafaţa probei spre interior în timpul procesului de tratament termic în flux de gaz.

În tabelul 4.7 sunt prezentate pe scurt rezultatele obţinute în urma analizei de difracţie ale probelor de oţeluri speciale care au fost tratate termic în scopul acoperirii cu stratul protector de carbură de titan. În aceleaşi tabele sunt prezentate, de asemenea, valorile durităţii în grade Vickers obţinute prin măsurătorile de indentare.

Tabelul 4.7: Analiză Structurală şi Microdurimetrică.

Proba	Flux CH_4	Structură Suport	Duritatea Suport	Structură Suprafaţă	Duritate Suprafaţă
9.8 Hard Metal	Mediu	**WC**, X D_{WC} mic X=$\beta - Ti_4FeH_{8.5}$	2000HV	**TiC** Co_6W_6C, X	2100÷ 2300HV
19.8 Hard Metal	Intens	**WC**, X D_{WC} mare	2000HV	**TiC** Co_3W_3C, X	3100÷ 3400HV
Compoziţie suport: WC85Co6Ti6					
15.9 Oţel special dur	Slab	$\mathbf{Fe - Cr, Co_3W_3C}$	550HV	**TiC** ($Strat_{TiC} \simeq 5\mu m$)	700÷ 950HV
19.9 Oţel special dur	Intens	$\mathbf{Fe - Cr, Co_3W_3C}$	550HV	**TiC** FeCr (D_{TiC} mai mici)	1380÷ 2240HV
Compoziţie suport: Fe+W6.35Cr4.25Mo5.0Co4.80					
9.4 Otel- Carbon	Mediu	**Fe-Cr 2%**	380HV	**TiC** Fe-Cr 2% ($Strat_{TiC} \simeq 5\mu m$)	1060÷ 1370HV
19.4 Otel- Carbon	Intens	**Fe-Cr 5%**	310HV	Ti, C Fe-Cr 5%	360÷ 390HV
Compoziţie suport: FeCr11.5C2.05Mn0.30Si0.25					
9.6 Otel austenit	Mediu	Cr-Fe-Ni $D \simeq 20$Å	350HV	Cr-Fe-Ni FeO (wustit$D \simeq 910$Å) ($Strat_{FeO} \simeq 0.81\mu m$)	250÷ 280HV
Compoziţie suport: Fe70%Cr19%Ni11%Si0.88%					
19.5 Otel Inoxidabil	Intens	**Fe-Cr** $D \simeq 200$Å	400HV	**TiC** FeCr (D mai mare)	1400HV
Compoziţie suport: Fe80%Cr11.7%Si0.59%Ni0.33%Mo1.39%					

4.3 Durificarea pieselor metalice prin cianurare

În această secţiune sunt prezentate rezultatele cu privire la durificarea plachetelor de fier printr-o metodă chimică ce conduce la formarea straturilor dure prin cianurarea suprafeţei. Probele obţinute au fost studiate, ca şi în cazul acoperirilor de carbură de titan din prima parte a capitolului de faţă prin difracţie de radiaţii X şi măsurători de microduritate. Probele au fost investigate, pentru timpi de expunere diferiţi, prin difracţie de radiaţii X şi prin măsurători de duritate.

Metodele chimice de depunere a straturilor ultradure se bazează pe reacţii la suprafaţa metalelor care urmează a fi protejate. Unul dintre procedeele eficiente pentru ameliorarea proprietăţilor tribologice ale pieselor mecanice este acela al implantării azotului (nitrurare sau carbonitrurare) [121]. Implantarea poate conduce la formarea nitrurilor sau carbonitrurilor [122] cazuri în care, studiile realizate prin difracţie de radiaţii X şi nanoindentare [123, 124] au condus la rezultate notabile.

Nitrurarea, borurarea şi carburarea sunt tehnologii speciale care creează pe suprafaţa pieselor metalice (fier, aliaje, oţeluri şi aliaje bazate pe wolfram) straturi dure care sunt foarte importante în aplicaţiile practice în tribologie şi în general în mecanică. În prezenta secţiune se va prezenta un procedeu fără risc ecologic major, care implică o reacţie de cianurare la suprafaţa plachetelor de fier, ducând la durificarea superficială şi schimbarea profundă a proprietăţilor metalului.

Tehnologia de cianurare

Pentru crearea unei rezistenţe superioare a pieselor metalice şi pentru reducerea fragilităţii materialelor s-a folosit, aşa cum am menţionat, un procedeu termochimic. Procedeul constă în încălzirea piesei metalice, după ce a fost acoperită cu un strat fin de pulbere de $K_4Fe(CN)_6$ amestecată cu $K_4Fe(CN)_6 \times 3H_2O$, până la $550 \div 600^\circ$ C. În jurul acestor temperaturi piesele capătă o culoare roşie. Când pulberea începe să se topească tratamentul este continuat câteva minute după care piesa este aruncată în apă rece. Piesa tratată astfel capătă o rezistenţă crescută şi îşi pierde considerabil din fragilitate.

Măsurători de difracţie de radiaţii X şi de microduritate

Compoziţia fazelor cristalografice a pieselor durificate prin cianurare a fost studiată utilizând difracţia de radiaţii X. Măsurătorile de difracţie de radiaţii X au fost realizate cu ajutorul unui difractometru Siemens Kristallofex IV prevăzut cu un anticatod de cupru şi monocromator de grafit în fascicul difractat pentru a minimiza radiaţia de fluorescenţă. Diagramele de difracţie au fost analizate, rezultatele principale fiind prezentate mai jos.

Microduritatea plachetelor de fier a fost măsurată cu ajutorul unui microdurimetru PMT3 (descris în secţiunea 4.2.1). Sarcina pe prisma de indentare a fost de 50 de grame.

Rezultate obţinute

Diagramele de difracţie ale piesei metalice înainte şi după durificarea la suprafaţă sunt prezentate în figura 4.19. După durificare, pe suprafaţa probei, au fost evidenţiate mai multe faze cristalografice: faza de fier cubic reprezintă materialul de bază al piesei durificate şi o altă fază cristalină, (fază hexagonală), care este presupusă a fi o fază de $Fe(CN)_x$. Pe suprafaţa probei este prezentă o fază minoritară de Fe_3C (cohenite[17]). Durata reacţiei termice influenţează calitatea stratului durificat. Duritatea creşte (aproape de două ori) după dublarea timpilor de tratament de cianurare (de la 1 la 2 minute). Faza responsabilă pentru durificare este faza $Fe(CN)_3$ care este situată între Fe_3N şi Fe_3C după cum arată liniile de difracţie din figura 4.19.

Faza formată în urma tratamentului scurt de un minut (a) este caracterizată de următorii parametrii de reţea $a = 2,690 \pm 0,003$Å şi $c = 4,375 \pm 0,005$Å. Faza hexagonală formată la suprafaţa plachetei de fier în urma tratamentului lung de două minute (b) are parametrii de reţea $a = 2,700 \pm 0.003$Å şi $a = 4,395 \pm 0,005$Å. Controlul proprietăţilor pieselor prin metoda de difracţie de radiaţii X este important în cazul aplicării metodei de cianurare. Metoda de durificare este simplă şi eficacitatea sa excelentă. Ea este indicată pentru piesele cu dimensiune slabă montate în aparatele de mecanică fină cu frecare prelungită în timpul de funcţionare. Duritatea iniţială este de 180 HV (grade Vickers). Duritatea creşte cu 46% (până la 260HV) pentru probele

[17] fişa PDF: 34-1.

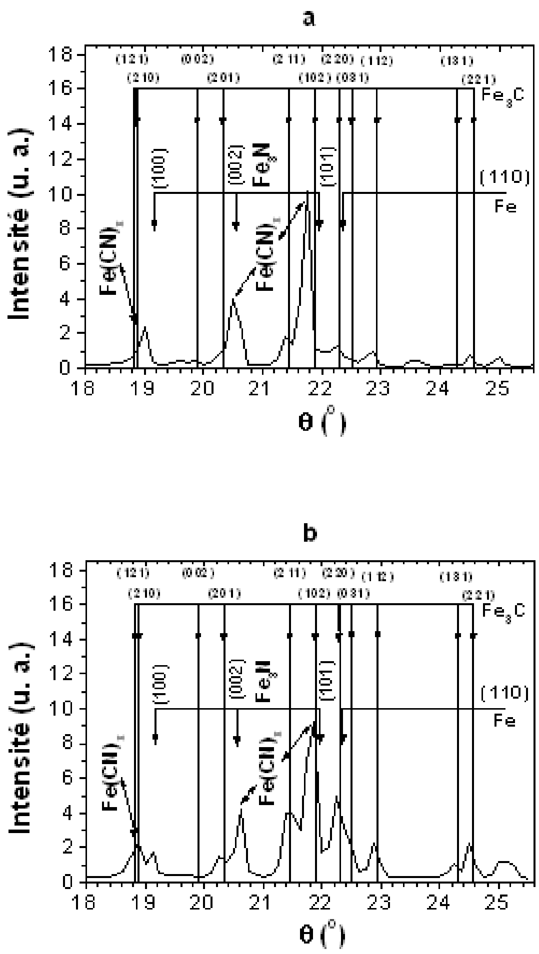


Figura 4.19: Diagramele de difracţie pentru cele două probe tratate chimic la timpi diferiţi [125].

tratate un interval scurt (1 minut) şi aproape dublu 91% (până la 340HV) când durata tratamentului este dublu.

Procedeul termochimic elaborat conduce la ameliorarea rezistenţei mecanice a unei plachete de fier datorită formării la suprafaţă a unui strat având faza hexagonală $Fe(CN)_x$. Acest strat se formează în urma interacţiunii ferocianurii cu fierul metalic al probei. Grosimea stratului dur depinde de durata tratamentului termic. S-au obţinut rezultate foarte bune pentru tratamente cu o durată mai lungă, studiul acestora concretizându-se într-o lucrare [125].

4.4 Concluzii

Investigarea probelor formate din oţeluri tratate în flux de gaz (tetraclorură de titan, hidrogen şi metan) cu concentraţii diferite de metan, a permis evidenţierea unor aspecte importante în ceea ce priveste structura şi duritatea acestor materiale. S-au remarcat următoarele aspecte:

- Interiorul probelor diferă de zona de margine prin dimensiunea medie a cristalitelor fazelor majoritare de oţel; la margine dimensiunea de cristalit este de câteva ori mai mare decât în zona centrală.

- Tratamentul termic determină formarea unui strat de carbură de titan bine cristalizată a cărui grosime depinde de concentraţia de metan în fluxul de gaz din timpul procesului de depunere prin CVD (la aproximativ $950 \div 1000^{o}$C).

- Straturi dure şi eficiente de TiC se formează după depunerile efectuate în flux mediu de metan; stratul de carbură de titan este controlat de temperatură şi de compoziţia gazului în care se face tratamentul.

- Duritatea la suprafaţă a probelor de oţel are valori crescute în cazul folosirii unui flux crescut de metan în timpul procesului de depunere termică. Astfel, oţelul special "hard metal" prezintă, după durificare în flux mediu, un strat de TiC cu o duritate de 2000HV (proba 9.8) iar după durificare în flux intens prezintă un strat de TiC cu o duritate de 3400HV (proba 19.8). Oţelul special dur prezintă, după durificare în flux slab de metan un strat de TiC cu o duritate de $700 \div 950$HV (proba 15.9) iar după durificare în flux intens prezintă un strat de TiC cu o duritate de $1380 \div 2240$HV (proba 19.9).

- După depunere, proba de oţel austenitic (9.6) nu prezintă la suprafaţă faza cristalină de carbură de titan iar duritatea la suprafaţă ($250 \div 280$HV) este mai mică decât duritatea în suport (350HV). Acest lucru poate fi corelat cu creşterea dimensiunii de cristalit la suprafaţa probei, de la aproximativ 20Å în suport la 910Å în suprafaţă.

- Pentru două dintre probele studiate (19.4 şi 9.6) faza cristalină de TiC nu s-a format în urma tratamentului termic. Se presupune faptul că acest lucru se datorează prezenţei cromului în compoziţia chimică a suportului de oţel (11.5% pentru proba 19.4 şi 19% pentru proba 9.6). Cromul scade activitatea carbonului din suport care participă la formarea legăturii Ti-C (a se vedea [126]).

- Prin comparaţia probelor 19.4 şi 19.5, deşi ambele oţeluri au o concentraţie de crom comparabilă (11.5% respectiv 11.7%) şi au fost tratate ambele în flux intens de metan, observăm că doar pe proba 19.5 s-a format faza cristalină TiC. O posibilă explicaţie este concentraţia de carbon slabă în cazul probei 19.5. În timpul procesului de depunere termică un factor important îl constituie interdifuzia carbonului şi titanului între suport şi stratul depus [127]. În cazul probei 19.5, difuzia carbonului din suport este slabă (concentraţie de carbon mică) şi presupunem faptul că adeziunea stratului de TiC este în principal datorată procesului complementar de difuzie în suport.

În ceea ce priveşte studiul durificării pieselor metalice prin cianurare şi caracterizarea acestora se remarcă următoarele aspecte:

- Se observă că după durificare, pe suprafaţa probelor, au fost evidenţiate mai multe faze cristalografice: faza fierului cubic reprezintă materialul de bază al piesei durificate şi o altă fază cristalină, (fază hexagonală) care este presupusă a fi o fază de $Fe(CN)_x$. Pe suprafaţa probei este prezentă o fază minoritară de Fe_3C (cohenite). Faza responsabilă pentru durificare este faza $Fe(CN)_3$.

- Durata reacţiei termice influenţează calitatea stratului durificat. Duritatea creşte (aproape de două ori) după dublarea timpilor de tratament de cianurare (de la 1 la 2 minute). Duritatea creşte cu 46% pentru probele tratate un interval scurt (1 minut) şi cu aproximativ 91% când durata tratamentului este dublă.

- Creşterea parametrilor cristalini ai fazei dure prin prelungirea tratamentului termic este de aproximativ 0.35% pentru a şi de 0.35% pentru c.

- Procedeul termochimic elaborat conduce la ameliorarea rezistenţei mecanice a unei plachete de fier datorită formării la suprafaţă a unui strat având faza hexagonală $Fe(CN)_x$. Acest strat se formează în urma interacţiunii ferocianurii cu fierul metalic al probei. Grosimea stratului dur depinde de durata tratamentului termic.

Capitolul 5

Stresul rezidual în straturile de TiC

Proprietăţile şi performanţele acoperirilor ultradure sunt puternic influenţate de existenţa tensiunilor interne reziduale, datorate proceselor chimice şi fizice de obţinere. Înţelegerea şi controlul acestora constituie o cerinţă de bază în scopul dezvoltărilor aplicative performante. Pentru straturile ultradure de carbură de titan obţinute prin depunere termică (CVD) şi studiate din punct de vedere structural şi al proprietăţilor microdurimetrice în secţiunea 4.2 a capitolului 4, se vor prezenta în continuare rezultatele cu privire la studiul stresului rezidual.

5.1 Introducere

5.1.1 Tensiuni interne: clasificare

Procesele mecanice şi/sau termice care au loc în timpul procesului de depunere sau prelucrare a straturilor ultradure duc la apariţia unor tensiuni interne în material. În urma proceselor de relaxare ale reţelei cristaline tensiunile interne se reduc, dar nu complet. Ca urmare, în material, "rămân" încă tensiuni numite tensiuni interne reziduale, care influenţează în general toate proprietăţile mecanice şi fizice ale materialului.

După modul cum afectează o structură policristalină şi după distanţa de acţiune a acestora, tensiunile interne reziduale pot fi [128]:

1. **Tensiuni interne de ordinul I**, notate cu σ_I, au raza de acţiune de ordinul dimensiunilor macroscopice ale materialului studiat;

2. **Tensiuni interne de ordinul II**, notate cu σ_{II}, au raza de acţiune de la câteva celule elementare până la dimensiunea unui cristalit; stresul este de tip intergranular şi variază de la un cristalit la altul;

3. **Tensiuni interne de ordinul III**, notate cu σ_{III}, se manifestă la nivelul fiecărui cristalit cu modificarea distribuţiilor regulate ale grupelor restrânse de atomi şi se datorează defectelor locale sau fluctuaţiilor distanţelor dintre cristalitele învecinate.

Tensiunile interne reziduale de tipul I sunt cunoscute ca ”macrostres” (sau sunt denumite generic stres rezidual) şi se manifestă din punct de vedere structural printr-o schimbare medie a parametrilor reţelei cristaline [129, 130]. Tensiunile interne reziduale de tipul II şi III reprezintă ”microstresul”. Se consideră că macrostresul este independent de orientarea individuală a cristalitelor, în timp ce microstresul este dependent de orientarea locală a acestora. Cele trei tipuri de tensiuni interne şi raza de acţiune a acestora la nivelul unei structuri policristaline sunt reprezentate în figura 5.1. Microstresul se datorează distorsiunilor existente la interfaţa dintre cristalitele constituente, defectelor de reţea şi se manifestă prin fluctuaţii locale ale parametrilor reţelei în jurul valorii medii a acestora [131].

În funcţie de tipul forţelor elastice care duc la apariţia tensiunilor interne într-o structură cristalină, macrostresul este de două feluri:

- Stres compresiv, cauzat de forţe de comprimare ce conduce la micşorarea parametrilor reţelei cristaline;

- Stres de dilataţie, cauzat de forţe de dilataţie ce conduce la creşterea parametrilor reţelei.

Fiecare dintre cele trei tipuri de tensiuni interne reziduale arătate în figura 5.1 pot fi determinate experimental. Difracţia de radiaţii X este cunoscută ca fiind o metoda nedistructivă de investigare a tensiunilor interne reziduale în solidele policristaline. Acestea afectează imaginea figurii de

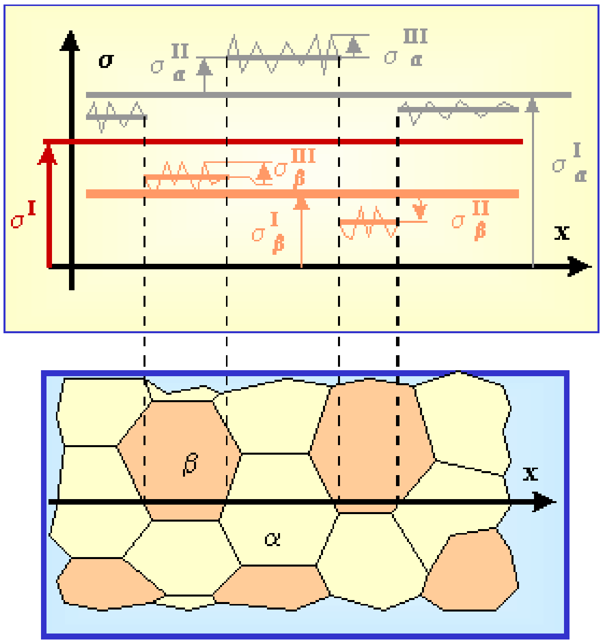


Figura 5.1: Tipurile de tensiuni interne reziduale, $\sigma_I, \sigma_{II}, \sigma_{III}$, existente în materialele policristaline. $\sigma_I \equiv$ stresul rezidual sau macrostresul, $\sigma_{II} + \sigma_{III} \equiv$ microstresul.

difracţie prin deplasări ale maximelor de difracţie (macrostresul sau stresul rezidual) sau modificări ale lărgimii maximelor de difracţie (microstresul). În această lucrare se va determina macrostresul (sau stresul rezidual) în straturile de carbură de titan depuse prin CVD printr-o tehnică îmbunătaţită a metodei elaborate de Noyan şi Cohen [132][1]. Alte metode pentru determinarea stresului rezidual şi descrierea acestora se pot găsi în [135, 136, 137, 138].

5.1.2 Stresul în urma procesului de depunere

Tipurile de tensiuni interne remanente în straturile acoperitoare în urma proceselor de depunere se datorează stresului intrinsec şi stresului termic.

[1] Metoda utilizată presupune comportamentul elastic izotrop al reţelei cristaline şi se bazează pe teoria elasticităţii. În cazul anizotropiei elastice sau pentru influenţa texturii asupra stresului rezidual a se vedea [133, 134].

Stresul intrinsec îşi are originea în procesele de formare a defectelor structurale sau se datorează nepotrivirii dintre structurile cristaline ale substratului şi stratului depus. Stresul termic [139, 131] apare ca urmare a diferenţei dintre coeficenţii de dilatare termică ai stratului şi substratului, în cazul acoperirilor de TiC reacţiile chimice de depunere efectuându-se spre exemplu la temperaturi de aproximativ $950 \div 1000^{o}$C.

În cazul depunerilor termice în atmosferă de vapori de gaze reactante (CVD) stresul rezidual este puternic influenţat de temperatura procesului de depunere [140]. Pentru straturi de TiCN, micşorarea valorilor stresului rezidual a fost observată prin micşorarea temperaturii de depunere [141]. Stresul de dilataţie observat în unele cazuri se presupune a se datora existenţei porozităţii crescute sau al vacanţelor cristaline [142]. Problematica vacanţelor din reţeaua cristalină şi a modului cum influenţează acestea modificarea parametrilor reţelei este încă disputată. Astfel, un studiu teoretic al structurii TiC_{1-x} arată stabilitatea parametrilor de reţea ai fazei cristaline la variaţia concentraţiei de carbon prin modificarea valorilor lui x [143].

Pe de altă parte, în urma depunerilor efectuate prin bombardament de atomi în atmosferă de vapori de gaz (PVD) s-a constatat cu preponderenţă existenţa stresului rezidual de tip compresiv [144], valorile acestuia fiind puternic influenţate de parametrii procesului [145, 140]. Pentru acoperiri de tipul TiCN sau TiN starea compresivă a stresului rezidual este determinată în [146] respectiv [147]. Menţionăm de asemenea studiul stresului intrinsec în structuri nanocompozite TiC:H [148], al compuşilor de tipul $TiC_{\mathrm{x}}N_{1-\mathrm{x}}$ [149] şi al acoperirilor de TiC cu stres compresiv obţinute prin depunere laser (PLD) [92].

Prezenţa stresului rezidual în straturile ceramice acoperitoare afectează adeziunea acestora [150, 131], cauzează instabilitate dimensională şi se poate adăuga forţelor externe aplicate, conducând astfel la scăderea timpului de viaţă al dispozitivelor. Spre exemplu, două dintre mecanismele nedorite pentru relaxarea stresului rezidual existent în structuri policristaline [131] este acela al deformării plastice a substratului [147, 106] sau fisurarea stratului depus [147, 142].

5.2 Concepte fundamentale în analiza stresului rezidual

În această secţiune sunt prezentate noţiunile generale legate de definiţia stresului rezidual şi va fi schiţată teoria de calcul a stresului rezidual [132]. Se va pune accent pe formulele de calcul utilizate în prezenta lucrare şi pe modul de adaptare a acestora la calculul valorilor stresului rezidual în straturile de carbură de titan. Prima parte a secţiunii se va axa pe introducerea câtorva noţiuni generale legate de reprezentarea matricială a stresului rezidual în sistemul axelor principale de referinţă sau într-un sistem de referinţă arbitrar.

5.2.1 Stresul rezidual: reprezentări şi definiţii

Vom considera pentru început o structură bidimensională stresată supusă acţiunii a două forţe exterioare notate cu F_A şi F_B. Direcţiile de acţiune ale celor două forţe sunt perpendiculare şi definesc două axe S_{1P} şi S_{2P} ale unui sistem de referinţă. Stresul reprezintă presiunea exercitată de către forţele exterioare asupra unităţii de arie din materialul considerat şi se măsoară în Pascali. În figura 5.2 am reprezentat grafic situaţia de mai sus. σ_A şi σ_B reprezintă valorile stresului exercitat de cele două forţe pe suprafeţele unui pătrat (delimitat în interiorul materialului stresat) şi având laturile paralele cu axele sistemului de referinţă $S_P \equiv (S_{1P}, S_{2P})$.

σ_A şi σ_B reprezintă valorile principale ale stresului iar direcţiile S_{1P} şi S_{2P} se numesc axele principale de acţiune ale acestuia. În reprezentare tensorială, tensiunile interne din figura 5.2 sunt reprezentate printr-o matrice diagonală de ordinul 2:

$$\sigma^P \equiv \begin{pmatrix} \sigma_A & 0 \\ 0 & \sigma_B \end{pmatrix}. \tag{5.1}$$

Prin convenţie, valorile pozitive ale stresului reprezintă acţiunea forţelor de dilataţie (ca în figură) iar valorile negative reprezintă forţe de tip compresiv:

- $\sigma > 0$ stres cauzat de forţe de dilataţie;
- $\sigma < 0$ stres cauzat de forţe de comprimare.

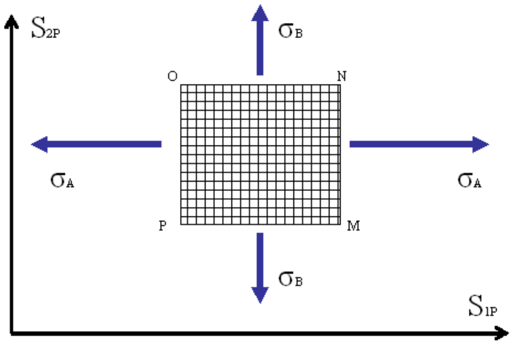
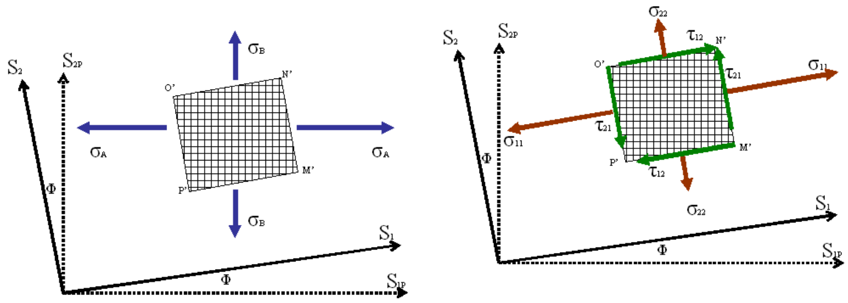


Figura 5.2: Acţiunea stresului principal asupra laturilor unui pătrat delimitat în interiorul unui material stresat. Se presupune că materialul este supus acţiunii unor forţe exterioare F_A şi F_B (nereprezentate în figură) ale căror direcţii de acţiune şi sens sunt identice cu cele ale stresului reprezentat prin σ_A şi σ_B. $S_P \equiv (S_{1P}, S_{2P})$ se numeşte sistemul de referinţă al axelor principale ale stresului rezidual.

În ceea ce priveşte modul de acţiune raportat la suprafaţa sau direcţia în care se manifestă, stresul este de două feluri: stresul normal sau perpendicular (notat cu σ) şi stresul de torsiune care acţionează ca o forţă de torsiune sau de forfecare (notat de regulă cu τ);

- σ stres normal sau perpendicular (pe suprafaţa sau pe direcţia în care se manifestă);
- τ stres de torsiune/forfecare (care acţionează într-o direcţie dată a suprafeţei în care se manifestă).

Stresurile principale reprezentate în figura 5.2 sunt de tip normal. σ_A se manifestă asupra laturii MN a pătratului reprezentat şi acţionează perpendicular pe această latură. Vom considera în continuare acţiunea stresului principal definit anterior (σ_A şi σ_B) pe suprafeţele unui pătrat rotit în sens trigonometric cu un unghi Φ faţă de sistemul principal $S_P \equiv (S_{1P}, S_{2P})$. Acest lucru este echivalent cu o rotaţie a sistemului de referinţă cu unghiul Φ, noul sistem fiind notat cu $S \equiv (S_1, S_2)$. În figura 5.3(a) σ_{11} este componenta normală care se manifestă pe latura M′N′ a pătratului şi acţionează perpendicular pe aceasta. În plus, în acest caz, τ_{21} reprezintă o componentă de torsiune. Aceasta se manifestă de asemenea pe latura M′N′ a pătratului dar acţionează în direcţia M′N′ (sau direcţia S_2). Valoarea stresului de torsiune se poate determina prin descompunerile stresului principal σ_A şi σ_B pe direcţia M′N′. În mod analog, asupra laturii O′N′ a pătratului din figură se vor manifesta o forţă de deformare perpendiculară care produce o tensiune internă normală notată cu σ_{22} şi o forţă de torsiune, în direcţia S_1, care produce o tensiune internă de forfecare notată cu τ_{12}.



(a) (b)

Figura 5.3: Descompunerea stresului principal la rotaţia sistemului de referinţă: valori normale (σ) şi valori de forfecare (τ) ale stresului.

Raportat la sistemul de referinţă din figura 5.3(a) (sau 5.3(b)) stresul rezidual datorat acţiunii celor două forţe exterioare presupuse iniţial (F_A şi F_B) va fi definit prin cele două componente normale, σ_{11} şi σ_{22}, şi cele două componente de forfecare τ_{12} şi τ_{21}. Din considerente de echilibru, componentele de forfecare sunt egale (momentul forţelor de rotaţie trebuie să fie egal cu zero). Matricea tensorului stres rezidual în sistemul $S \equiv (S_1, S_2)$ (notată cu σ^S) va fi prin urmare o matrice simetrică de ordinul 2 (tensor simetric):

$$\sigma^S \equiv \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix}. \tag{5.2}$$

Calculul componentelor matricii 5.2 este o problemă de compunere vectorială. După o aritmetică simplă se poate arăta că:

$$\sigma^S \equiv \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_A \cos^2\Phi + \sigma_B \sin^2\Phi & \frac{1}{2}(\sigma_B - \sigma_A)\sin 2\Phi \\ \frac{1}{2}(\sigma_B - \sigma_A)\sin 2\Phi & \sigma_A \sin^2\Phi + \sigma_B \cos^2\Phi \end{pmatrix}. \tag{5.3}$$

Aceeleaşi valori se pot obţine prin rotaţia matricii principale σ^P (ec. 5.1) cu matricea de transformare ortogonală a sistemului de referinţă. În acest caz, $\sigma^S = R_\Phi \sigma^P R_\Phi^T$, unde R_Φ este matricea ortogonală de rotaţie a sistemului de referinţă cu unghiul Φ (a se vedea matricea de rotaţie în anexa A.2).

Din formula 5.3 se constată faptul că tensiunile interne de torsiune τ_{12} sau τ_{21} sunt egale cu zero dacă valorile principale ale stresului sunt egale:

- $\sigma_A = \sigma_B \Rightarrow \tau = 0$ (nu există forţe de torsiune);
- $\sigma_A \neq \sigma_B \Rightarrow \tau \neq 0$ (material torsionat).

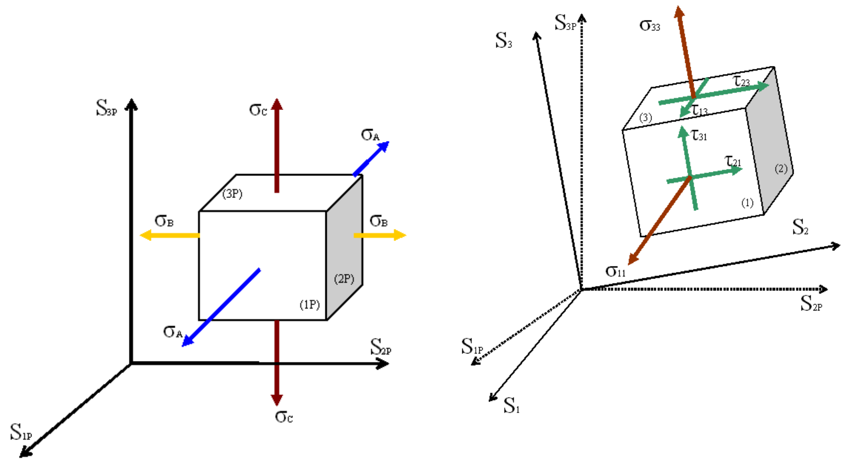
Din descompunerea 5.3 se observă că valorile maxime ale stresului de torsiune se manifestă pe direcţiile care fac unghiul $\Phi = 45^o$ cu una dintre axele principale (pentru $\sin 2\Phi = 1$); acestea se notează cu τ_{max} şi sunt egale cu:

$$\tau_{max} = \frac{\sigma_B - \sigma_A}{2} \quad \text{pentru} \quad \sin 2\Phi = 1. \tag{5.4}$$

Mărimea 5.4 are rolul unui parametru de control al valorii maximale a stresului de torsiune care se poate manifesta într-o anumită direcţie a unei suprafeţe stresate şi va fi calculată pentru acoperirile de TiC studiate.

Pentru cazul tridimensional, tensiunile interne sunt definite prin cele trei valori principale ale stresului şi direcţiile de acţiune ale acestora. În figura 5.4(a) sunt reprezentate modul de acţiune al componentelor principale σ_A, σ_B şi σ_C pe suprafaţa unui cub imaginar, delimitat în interiorul unui material tridimensional stresat. Direcţiile pe care acţionează stresul principal formează sistemul axelor principale notat cu $S_P \equiv (S_{1P}, S_{2P}, S_{3P})$. Toate cele trei componente din figură reprezintă componente perpendiculare pe suprafeţele cubului (suprafeţe notate cu (1P), (2P) şi (3P)). La modul general, suprafaţa (i) este suprafaţa perpendiculară pe direcţia S_i a sistemului de referinţă. Matricea stresului existent într-un material tridimensional în reprezentarea axelor principale va fi o matrice diagonală de ordinul 3 şi va fi notată cu σ^P:

$$\sigma^P \equiv \begin{pmatrix} \sigma_A & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_B & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_C \end{pmatrix}. \tag{5.5}$$



(a) (b)

Figura 5.4: (a) Acţiunea stresului principal asupra suprafeţelor unui cub (delimitat în interiorul unui material stresat) având muchiile paralele cu axele sistemului de referinţă principal. (b) Descompunerea stresului principal la rotaţia sistemului de referinţă. Asupra materialului stresat este presupusă existenţa acţiunii exterioare a trei forţe de deformare elastică F_A, F_B şi F_C ale căror direcţii şi sens dictează modul de acţiune al componentelor principale σ_A, σ_B şi σ_C şi definesc axele principale ale sistemului de referinţă.

Matricea stresului într-un sistem de referinţă $S \equiv (S_1, S_2, S_3)$ (altul decât sistemul S_P al axelor principale) este notată cu σ^S. Aceasta este o matrice simetrică de ordinul 3 şi va fi definită prin următoarele componente:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \tag{5.6}$$

Cele două matrici σ^P şi σ^S reprezintă în fapt rezultatul acţiunii aceluiaşi sistem de forţe F_A, F_B şi F_C care acţionează ca forţe de deformare elastice într-un material stresat:

- σ^P - matrice diagonală ale cărei elemente σ_A, σ_B şi σ_C reprezintă tensiunile interne care acţionează pe suprafeţele unui cub imaginar, delimitat în interiorul unui material stresat, având muchiile paralele cu direcţiile de acţiune ale forţelor de deformare exterioare F_A, F_B şi F_C (matricea tensiunilor interne în sistemul de referinţă principal S^P, figura 5.4(a)). Sistemul axelor principale S^P este definit prin direcţiile de acţiune ale forţelor exterioare sau direcţiile componentelor principale ale stresului;

- σ^S - matrice simetrică ale cărei elemente reprezintă tensiunile interne care acţionează pe sau se manifestă în suprafeţele unui cub imaginar, delimitat în interiorul unui material stresat, având muchiile paralele cu axele unui sistem de referinţă rotit S (matricea tensiunilor interne în sistemul de referinţă rotit S, figura 5.4(b)).

Dacă se notează cu R matricea de rotaţie a sistemului de referinţă:

- $R \equiv R^{S^P \to S}$ matrice ortogonală de rotaţie a sistemului de referinţă (de la sistemul principal S^P la sistemul arbitrar S);
- $R^T \equiv R^{S \to S^P}$ matricea ortogonală transpusă, pentru rotaţia inversă a sistemului de referinţă (de la sistemul S la sistemul S^P),

atunci, matricea simetrică în sistemul S este dată de următoarea relaţie:

$$\sigma^S = R\sigma^P R^T. \tag{5.7}$$

Relaţia 5.7 este general valabilă pentru transformarea ortogonală a unei matrici simetrice la rotaţia sistemului de referinţă [151].

Componentele notate cu σ reprezintă componente normale, iar cele notate cu τ reprezintă componente de torsiune:

- σ_{ii} componente perpendiculare (normale) pe planele (i);
- τ_{ij} stres de forfecare (torsiune) care acţionează în sensul axei S_i a sistemului de referinţă şi se manifestă ca o forţă de torsiune asupra planului (j), (planul perpendicular pe direcţia S_j).

Din considerente de echilibru, matricea 5.6 este o matrice simetrică cu $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. În figura 5.4(b) au fost reprezentate doar componentele stresului care acţionează în planele (1) şi (3).

5.2.2 Legea lui Hook

Acţiunea forţelor de deformare elastică asupra unui material sau prezenţa implicită a tensiunilor interne se manifestă la nivel structural prin deplasări ale nodurilor reţelei cristaline faţă de poziţia de echilibru. Se consideră un material solid izotrop cu (S_1, S_2, S_3) cele trei axe ale unui sistem de referinţă tridimensional. Dacă o tensiune internă notată cu σ_1 este prezentă în material şi acţionează pe direcţia (S_1), deformaţiile elastice pe cele trei direcţii, notate cu $\epsilon_{11}, \epsilon_{22}, \epsilon_{33}$, vor fi calculate cu ajutorul legii lui Hooke:

$$\epsilon_{11} = \frac{1}{E}\sigma_{11}, \tag{5.8}$$

$$\epsilon_{11} = \epsilon_{22} = -\frac{\nu}{E}\sigma_{11}, \tag{5.9}$$

unde constantele pozitive E şi ν sunt specifice fiecărui material şi reprezintă modulul de elasticitate al lui Young şi coeficientul Poisson. De exemplu, pentru carbura de titan la temperatura camerei, E=436,9 GPa şi $\nu = 0,199$.

Componenta normală pozitivă σ_{11} va cauza o deformaţie de întindere ϵ_{11} de-a lungul axei S_1 şi deformaţii de comprimare ϵ_{22} şi ϵ_{33} de-a lungul axelor transversale S_2, S_3. Din ecuaţiile 5.8 şi 5.9 se obţine:

$$\epsilon_{22} = \epsilon_{33} = -\nu\epsilon_{11}, \tag{5.10}$$

de unde rezultă că într-un material izotrop deformaţiile pe direcţiile perpendiculare pe sau longitudinale cu direcţia forţei reziduale σ_{11} au semn opus.

Pentru orice componentă a stresului rezidual σ_{ii} formulele 5.8 şi 5.9 generalizate sunt:

$$\epsilon_{ii} = \frac{1}{E}\sigma_{ii}, \tag{5.11}$$

$$\epsilon_{jj} = -\frac{\nu}{E}\sigma_{ii} \quad \text{cu} \quad i \neq j, \tag{5.12}$$

unde i poate reprezenta oricare dintre cele trei direcţii S_1, S_2, S_3. După cum am arătat în secţiunea anterioară, deformaţia elastică a unui material presupune, pe lângă existenţa stresului normal $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ şi a stresului de torsiune τ_{ij} cu $i \neq j$. În această situaţie, valorile deformaţiei elastice datorate componentelor de torsiune ale stresului sunt date de relaţia:

$$2\epsilon_{ij} = \frac{1}{\mu}\tau_{ij} \quad \text{pentru} \quad i \neq j. \tag{5.13}$$

Pentru materiale izotrope constanta μ este egală cu $\mu = \frac{E}{1+\nu}$. Ecuaţiile 5.11, 5.12 şi 5.13 pot fi scrise într-o formă compactă:

$$\epsilon_{ij} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_{ij} - \delta_{ij}\frac{\nu}{E}\text{Spur } \sigma, \tag{5.14}$$

unde δ_{ij} este simbolul Kronecker ($\delta_{ij} = 1$ pentru i=j şi $\delta_{ij} = 0$ pentru $i \neq j$). Amintim faptul că în cea mai mare parte a lucrării pentru elementele nediagonale σ_{ij} (cu $i \neq j$) s-a preferat notaţia τ_{ij}. Spur σ reprezintă urma matricii σ a stresului rezidual:

$$\text{Spur } \sigma = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}.$$

5.2.3 Influenţa stresului rezidual asupra imaginii de difracţie

Prezenţa stresului rezidual în materialele policristaline se manifestă la nivel structural prin deviaţii ale distanţelor interplanare de la valorile de echilibru sau de referinţă ale acestora. Pentru o familie de plane caracterizată prin indicii Miller (hkl) se notează distanţa interplanară de echilibru cu d_0 (cazul în care materialul nu prezintă stres rezidual). Dacă valorile stresului rezidual din materialul policristalin sunt nenule (material deformat), distanţele interplanare corespunzătoare aceloraşi familii de plane (hkl) se modifică în funcţie de orientarea acestora faţă de direcţiile principale de acţiune ale stresului rezidual. La modul general, distanţele modificate se notează cu $d_{\Phi\Psi}$, unde unghiurile Φ, Ψ pot defini orientarea planelor cristalitelor, sau orientarea critalitelor la care se face referire, faţă de sistemul de referintă principal. În teoria de calcul a stresului rezidual prezentată în secţiunile următoare Φ şi Ψ vor reprezenta două unghiuri de rotaţie Euler faţă de un sistem de referinţă fixat (sistemul laboratorului). În figura 5.5 este reprezentată o probă policristalină care prezintă stres rezidual longitudinal de dilataţie în suprafaţă (reprezentat schematic prin liniile de dilataţie din figură). În această situaţie, distanţele interplanare se pot modifica în funcţie de orientările cristalitelor. Dacă planele de difracţie (hkl) sunt paralele cu suprafaţa, $d_{(hkl)} = d_0$, distanţele interplanare nu se modifică, iar figura de difracţie va genera un maxim corespunzător unui unghi Bragg θ:

$$2d_0 \sin\theta = n\lambda. \tag{5.15}$$

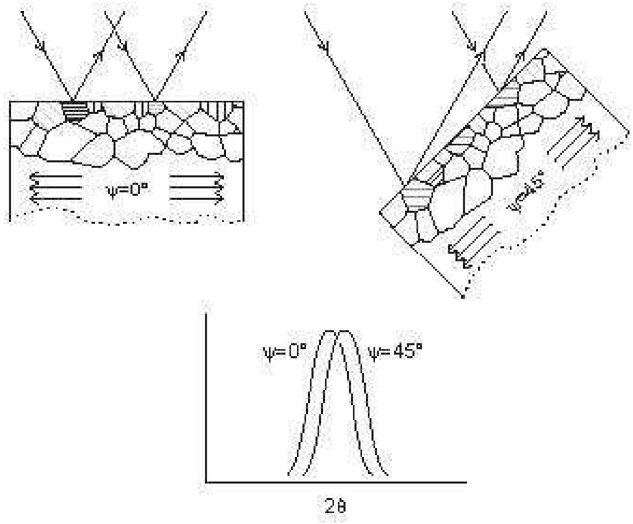


Figura 5.5: Deplasarea maximului de difracţie Bragg 2θ în funcţie de orientarea probei faţă de un sistem de referinţă fixat în prezenţa stresului rezidual de dilataţie paralel cu suprafaţa probei.

Într-o structură policristalină reţeaua cristalină a fiecărui cristalit este orientată diferit faţă de cea a vecinilor, orientarea fiind pur haotică. Prin urmare planele cristaline cu aceiaşi indici Miller (hkl) pot avea orice orientare în probă. Pentru exemplul considerat (stres longitudinal de dilataţie în figura 5.5), dacă planele de difracţie (hkl) nu sunt paralele cu suprafaţa probei (sunt rotite cu un unghi Ψ), acţiunea stresului de dilataţie considerat ca exemplu produce în acest caz creşterea distanţelor interplanare către o valoare uşor modificată $d_{hkl} = d_\Psi$. De fapt, în cazul prezentului exemplu, stresul rezidual de dilataţie provoacă o dilataţie a reţelei pe direcţia pe care acesta acţionează, dilataţia fiind maximă pentru planele având normala paralelă cu direcţia stresului. Dacă se repetă experimentul de difracţie pentru proba rotită cu unghiul Ψ ($\Psi = 45^0$ în figură) intensitatea radiaţiilor difractate va avea maximul de interferenţă corespunzător unui unghi Bragg θ modificat:

$$2d_{\Psi} \sin\theta = n\lambda. \tag{5.16}$$

În urma exemplului prezentat rezultă o deplasare a maximelor de difracţie la rotaţia probei faţă de un sistem de referinţă fixat atunci când în materialul policristalin există cel puţin o componentă nenulă a stresului rezidual.

În mod uzual, una sau mai multe linii de difracţie (hkl) pot fi măsurate pentru diferite unghiuri de rotaţie ale probei faţă de sistemul de referinţă fixat, deplasările observate ale maximelor Bragg depinzând de complexitatea stării stresului rezidual existent în structura policristalină investigată. Din poziţiile unghiulare ale liniilor de difracţie şi deplasările acestora, se pot calcula parametrii reţelei, deformaţiile elastice ale structurii cristaline şi componentele tensorului stres rezidual. Se va prezenta în continuare, pe scurt, teoria de calcul a stresului rezidual folosită în prezenta lucrare [132].

5.2.4 Determinarea deformaţiilor elastice prin analiza imaginii de difracţie de radiaţii X

Se consideră două sisteme de referinţă (figura 5.6):

- $S \equiv (S_1, S_2, S_3)$ sistemul de referiţă al probei cu axele S_1 şi S_2 în planul suprafeţei, iar axa S_3 orientată perpendicular pe suprafaţă;
- $L \equiv (L_1, L_2, L_3)$ sistemul de referinţă al laboratorului.

Trecerea de la sistemul de referinţă al probei la sistemul de referinţă al laboratorului se face prin intermediul a două rotaţii succesive cu unghiurile Euler Φ şi Ψ: rotaţie cu unghiul Φ în jurul axei S_3 şi o rotaţie cu unghiul Ψ în jurul axei S_2 (figura 5.6).

Se notează:

- σ^S şi ϵ^S matricile de reprezentare ale stresului rezidual şi ale deformaţiei elastice în sistemul de referinţă al probei. Componentele celor două matrici sunt unic definite în funcţie de alegerea sistemului de referinţă S şi se doreşte a fi determinate. Dacă sistemul S ar coincide întâmplător cu

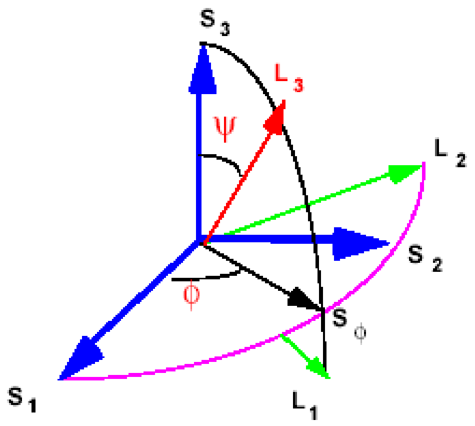


Figura 5.6: Sistemul de referinţă al laboratorului L, sistemul de referinţă al probei S şi unghiurile Euler dintre acestea.

sistemul axelor principale (S^P) al stresului rezidual, cele două matrici ar avea reprezentări diagonale.

- σ^L şi ϵ^L matricile de reprezentare ale stresului rezidual şi deformaţiei elastice în sistemul laboratorului L. Componentele celor două matrici depind de definiţia sistemului L raportat la sistemul probei S. În urma experimentului de difracţie se determină componenta ϵ_{33}^L.

După cum am menţionat în secţiunea 5.2.3, în prezenţa tensiunilor interne, distanţele interplanare corespunzătoare unei familii de plane (hkl) ale unei structuri policristaline vor depinde de orientarea planelor cristalitelor constituente faţă de sistemul de referinţă al axelor principale. Dacă $d_{\Phi\Psi}$ reprezintă distanţa interplanară a familiei de plane (hkl) cu normala paralelă cu axa L_3 a sistemului de referinţă al laboratorului, deformaţia elastică corespunzătoare axei L_3 este definită prin relaţia:

$$\epsilon_{33}^S = \frac{d_{\Phi\Psi} - d_0}{d_0}, \qquad (5.17)$$

unde d_0 este distanţa interplanară de echilibru a planelor (hkl) (pentru materialul nestresat). Distanţa interplanară pe direcţia L_3 se poate măsura prin analiza maximelor de difracţie ale planelor (hkl). Proba va fi rotită faţă de sistemul de referinţă fixat al laboratorului şi odată cu ea, unghiurile Euler Φ, Ψ dintre cele două sisteme S şi L se modifică. Pentru fiecare rotaţie a probei se determină din maximul de difracţie dependenţa distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ la variaţia unghiurilor Φ, Ψ şi implicit valoarea deformaţiei elastice ϵ_{33}^{L} corespunzătoare axei L_3. Din măsurători efectuate pentru mai multe unghiuri de rotaţie se pot determina elementele matricii deformaţiei elastice ϵ^{S}.

Se notează cu Ω matricea de transformare de la sistemul probei la sistemul laboratorului. Se poate arăta că deformaţia elastică a probei corespunzătoare axei L_3 depinde de elementele de matrice ϵ_{ij}^{S} în sistemul S prin următoarea relaţie (a se vedea anexa A.3):

$$\begin{aligned}\epsilon_{33}^{L} = \quad & \epsilon_{11}^{S}\cos^2\Phi\sin^2\Psi + \epsilon_{12}^{S}\sin 2\Phi\sin^2\Psi \\ & +\epsilon_{22}^{S}\sin^2\Phi\sin^2\Psi + \epsilon_{33}^{S}\cos^2\Psi \\ & +\epsilon_{13}^{S}\cos\Phi\sin 2\Psi + \epsilon_{23}^{S}\sin 2\Phi. \end{aligned} \tag{5.18}$$

Ecuaţia 5.18 este ecuaţia de bază petru determinarea matricii deformaţiilor elastice ϵ_{ij}^{S} prin difracţie de radiaţii X. Necunoscutele problemei sunt valorile ϵ_{ij}^{S} (6 necunoscute): ϵ_{11}^{S}, ϵ_{22}^{S}, ϵ_{33}^{S}, ϵ_{12}^{S}, ϵ_{23}^{S} şi ϵ_{13}^{S}.

În figura 5.7 sunt prezentate 3 grafice pentru variaţia lui $d_{\Phi,\Psi}$ în funcţie de unghiul de rotaţie Euler Ψ pentru materialele policristaline [132].

Dependenţa lui $d_{\Phi\Psi}$ de $\sin^2\Psi$ poate fi:

- liniară, indicaţie a unui comportament ideal şi a stresului rezidual de tip uniaxial sau biaxial (în acest caz de regulă componentele σ_{i3} sunt egale cu zero);
- despicată cu valori diferite pentru unghiurile Ψ pozitive sau negative, indicând necesitatea analizei triaxiale (componentele σ_{i3} nenule);
- oscilatorie, semn al proprietăţilor de anizotropie ale cristalului.

Folosind ecuaţia 5.14 se poate exprima valoarea deformaţiei elastice pe axa L_3 în funcţie de valorile elementelor de matrice ale stresului rezidual σ^{S} în sistemul de referinţă fixat al probei:

$$\begin{aligned}\epsilon_{33}^{L} \quad & = \frac{1}{2}\mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}\{\sigma_{11}^{S}\cos^2\Phi + \sigma_{12}^{S}\sin 2\Phi + \sigma_{22}^{S}\sin^2\Phi - \sigma_{33}^{S}\}\sin^2\Psi \\ & +\frac{1}{2}\mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}\sigma_{33}^{S} + \mathrm{S}_1^{\mathrm{hkl}}(\sigma_{11}^{S} + \sigma_{22}^{S} + \sigma_{33}^{S}) \\ & +\frac{1}{2}\mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}\{\sigma_{13}^{S}\cos\Phi + \sigma_{23}^{S}\sin\Phi\}\sin 2\Phi, \end{aligned} \tag{5.19}$$

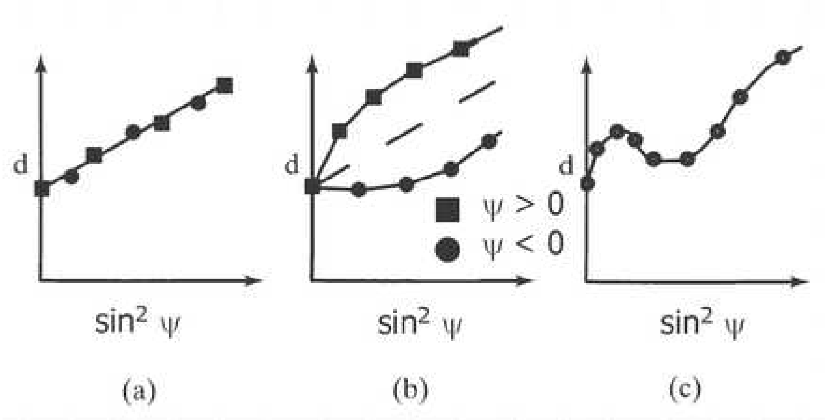


Figura 5.7: Tipuri de variaţie ale distanţelor interplanare $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2\Psi$.

unde $\mathrm{S}_1^{\mathrm{hkl}}$ şi $\mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}$ sunt constantele elastice de difracţie (notate în literatură cu XEC) care au fost introduse de Möler şi Martin. Acestea sunt definite în funcţie de constanta elastică E şi de coeficientul Poisson ν, sunt dependente de material şi depind de indicii planelor Miller (hkl) la care se face referire şi pentru care se calculează deformaţiile elastice şi stresul rezidual:

$$\mathrm{S}_1^{\mathrm{hkl}} = -\frac{\nu_{hkl}}{E_{hkl}}, \tag{5.20}$$

$$\frac{1}{2}\mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}} = \frac{1+\nu_{hkl}}{E_{hkl}}. \tag{5.21}$$

5.2.5 Analiză biaxială

Dependenţa liniară a parametrului de reţea $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2\Psi$ indică existenţa stării de tip biaxial a stresului rezidual. Despicarea graficului poate proveni de la componentele de torsiune σ_{13} şi σ_{23} care, înmulţite cu termenul $\sin 2\Psi$ în ecuaţia 5.19 produc contribuţii cu semn diferit pentru valorile pozitive sau negative ale unghiului Euler Ψ.

O stare biaxială presupune anularea componentelor de tipul σ_{i3} sau σ_{3i} cu $i = 1, 2, 3$ (similar pentru matricea deformaţiilor elastice). Metoda denumită generic $\sin^2$ se pretează la analiza unui astfel de sistem şi conduce la determinarea valorilor normale ale stresului σ_{11}, σ_{22} şi la determinarea componentei de forfecare σ_{12}. Stările sau componentele nenule ale stresului rezi-

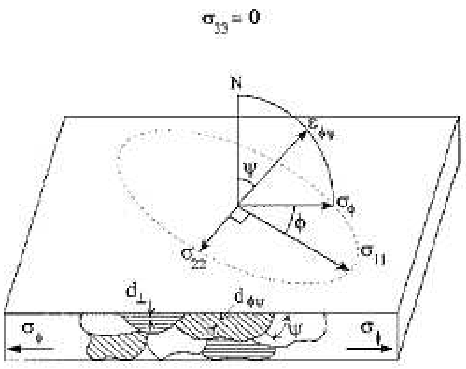


Figura 5.8: Definirea unghiurilor Euler Ψ, Φ şi sistemul de coordonate pentru metoda $\sin^2$ [131].

dual în acest caz sunt reprezentate schematic în figura 5.8. Din ecuaţia 5.19 rezultă următoarea formulă simplificată a dependenţei lui ϵ_{33}^{L} în funcţie de ϵ_{ij}^{S} în cazul presupunerii existenţei stării de tip biaxial a stresului:

$$\begin{aligned}\epsilon_{33}^{L} \quad &= \frac{1}{2}\mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}\{\sigma_{11}^{S}\cos^2\Phi + \sigma_{12}^{S}\sin 2\Phi + \sigma_{22}^{S}\sin^2\Phi\}\sin^2\Psi \\ &+\mathrm{S}_1^{\mathrm{hkl}}(\sigma_{11}^{S} + \sigma_{22}^{S}). \qquad (5.22)\end{aligned}$$

Stresul în suprafaţă pe direcţia Φ (faţă de axa S_1) se notează cu σ_Φ şi este definit în felul următor (a se vedea componenta $\sigma_{11}(\Phi)$ în ecuaţia 5.49):

$$\sigma_\Phi = \sigma_{11}^{S}\cos^2\Phi + \sigma_{12}^{S}\sin 2\Phi + \sigma_{22}^{S}\sin^2\Phi. \qquad (5.23)$$

Ecuaţia 5.22 este de fapt ecuaţia unei drepte $y = \mathrm{f}(x)$:

$$\epsilon_{33}^{L} = \mathrm{f}(\sin^2\Phi)$$

ai cărei parametri sunt: σ_{11}^{S}, σ_{12}^{S}, σ_{33}^{S} şi unghiul Φ. Din analiza grafică a acestei drepte pentru un anumit set de valori ale unghiului Φ se pot determina valorile stresului biaxial σ_{11}^{S}, σ_{12}^{S} şi σ_{33}^{S}. Se aleg pentru unghiul Φ valorile de 0^o, 45^o şi 90^o.

Panta dreptei $\epsilon_{33}^{L} = \mathrm{f}(\sin^2\Phi)$ şi intersecţia acesteia cu axa $y = \epsilon_{33}^{L}$ (mai exact valoarea lui ϵ_{33}^{L} pentru $\sin^2\Phi = 0$ sunt prezentate în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1: Analiza grafică a dreptei ϵ_{33}^{L} = f($\sin^2\Phi$) pentru valorile 0°, 45° şi 90° ale unghiului Φ.

Φ	Intersecţia	Panta
0°	$S_1^{hkl}(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S)$	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{11}^S$
45°	$S_1^{hkl}(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S)$	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}(\frac{1}{2}\sigma_{11}^S + \sigma_{12}^S + \frac{1}{2}\sigma_{22}^S)$
90°	$S_1^{hkl}(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S)$	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{22}^S$

Din analiza grafică a ecuaţiei 5.22 se observă că intersecţia dreptei ϵ_{33}^{L} = f($\sin^2\Phi$) nu depinde de unghiul Φ. Pentru determinarea stării biaxiale este suficientă analiza grafică la doar două unghiuri, spre exemplu 0° şi 45°.

Metoda $\sin^2$ poate fi de asemenea folosită când, pe lângă componentele biaxiale ale stresului se iau în considerare valoarea stresului normal σ_{33}. Graficul dreptei din figura 5.7 nu prezintă despicare nici în acest caz iar analiza dreptei 5.22 este similară, cu modificarea dependenţei parametrice a intersecţiei şi pantei (adăugarea componentei σ_{33}). Nu se va intra în detalii având în vedere faptul că analiza stresului rezidual pentru probele de TiC se va face cu precădere triaxial (secţiunea 5.2.6), cu considerarea tuturor componentelor matricii σ. Pentru comparaţii calitative, analiza se va face biaxial aşa cum este prezentată în această secţiune.

5.2.6 Analiză triaxială

Folosind metoda prezentată în această secţiune se pot determina toate elementele de matrice ale stresului rezidual în sistemul de referinţă al probei S prin analiza de difracţie de radiaţii X. Pentru aceasta se vor defini următoarele funcţii, notate cu a_1 şi a_2:

$$a_1 = \frac{d_{\Phi\Psi+} + d_{\Phi\Psi-}}{2d_0} - d_0, \tag{5.24}$$

$$a_2 = \frac{d_{\Phi\Psi+} - d_{\Phi\Psi-}}{2d_0}. \tag{5.25}$$

unde $\Psi+$ şi $\Psi-$ reprezintă valorile pozitive, respectiv negative ale unghiului Ψ. Folosind ecuaţiile 5.19 şi 5.17 se obţine dependenţa parametrică a funcţiilor a_1 şi a_2 de elemetele de matrice ale stresului rezidual σ^S:

$$\begin{aligned} a_1 = \quad & \mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}\{\sigma_{11}^S \cos^2\Phi + \sigma_{12}^S \sin 2\Phi + \sigma_{22}^S \sin^2\Phi - \sigma_{33}^S\} \sin^2\Psi + \\ & \mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}\sigma_{33}^S + \mathrm{S}_1^{\mathrm{hkl}}(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S + \sigma_{33}^S), \end{aligned} \tag{5.26}$$

$$a_2 = \quad \mathrm{S}_2^{\mathrm{hkl}}(\sigma_{13}^S \cos\Phi + \sigma_{23}^S \sin\Phi) \sin 2|\Psi|. \tag{5.27}$$

Din ecuaţiile 5.26 şi 5.27 se observă că pentru un unghi Φ fixat, formulele funcţiilor $a_1 = \mathrm{f}(\sin^2\Psi)$ şi $a_2 = \mathrm{f}(\sin 2|\Psi|)$ reprezintă ecuaţiile a două drepte. Similar metodei $\sin^2$ din subsecţiunea 5.2.5, din analiza graficelor respective pentru câteva valori convenabil alese ale unghiului Φ, se pot determina componentele stresului rezidual σ_{ij}. Din ecuaţiile 5.26 şi 5.27 se determină pantele dreptelor şi intersecţia cu axa y (notată cu I) a fiecărui grafic pentru valorile 0^o, 45^o şi 90^o ale unghiului Φ. Valorile pantelor şi intersecţiilor I ale celor două drepte $a_1 = \mathrm{f}(\sin^2\Psi)$ şi $a_2 = \mathrm{f}(\sin 2|\Psi|)$ vor depinde de componentele matricii stresului rezidual conform tabelului 5.2.

Cunoscând valorile elementelor de matrice ale stresului rezidual σ_{ij}^S se pot deduce valorile elementelor de matrice ale deformaţiilor elastice ϵ_{ij}^S folosind formula lui Hooke 5.14. După o anliză similară cu cea din tabelul 5.2 se pot deduce valorile intersecţiilor şi pantelor celor două drepte $a_1 = \mathrm{f}(\sin^2\Psi)$ şi $a_2 = \mathrm{f}(\sin 2|\Psi|)$ în funcţie de valorile deformaţiilor elastice ϵ_{ij}^S. Pentru $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o valorile respective sunt trecute în tabelul 5.3. Valorile constantelor elastice S_1^{hkl} şi S_2^{hkl} utilizate în tabel sunt date de ecuaţiile 5.21 şi 5.21 şi reamintim faptul că acestea depind de material şi de indicii Miler (hkl) ai planelor de difracţie pentru care se face analiza maximelor de interferenţă.

Tabelul 5.2: Analiza grafică a funcţiilor liniare a_1 = f($\sin^2 \Psi$) şi a_2 = f($\sin 2|\Psi|$) pentru valorile 0°, 45° şi 90° ale unghiului Φ.

Φ	I(a_1)	Panta(a_1)
0°	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{33}^S + S_1^{hkl}(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S + \sigma_{33}^S)$	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}(\sigma_{11}^S - \sigma_{33}^S)$
45°	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{33}^S + S_1^{hkl}(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S + \sigma_{33}^S)$	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}(\frac{1}{2}\sigma_{11}^S + \sigma_{12}^S + \frac{1}{2}\sigma_{22}^S - \sigma_{33}^S)$
90°	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{33}^S + S_1^{hkl}(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S + \sigma_{33}^S)$	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}(\sigma_{22}^S - \sigma_{33}^S)$

Φ	I(a_2)	Panta(a_2)
0°	0	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{13}^S$
45°	0	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}(\frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{13}^S + \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_{23}^S)$
90°	0	$\frac{1}{2}S_2^{hkl}\sigma_{23}^S$

Tabelul 5.3: Analiza grafică a funcţiilor a_1 = f($\sin^2 \Psi$) şi a_2 = f($\sin 2|\Psi|$) pentru valorile 0°, 45° şi 90° ale unghiului Φ.

Φ	I(a_1)	Panta(a_1)
0°	ϵ_{33}^S	$\epsilon_{11}^S - \epsilon_{33}^S$
45°	ϵ_{33}^S	$\frac{1}{2}\epsilon_{11}^S + \epsilon_{12}^S + \frac{1}{2}\epsilon_{22}^S - \epsilon_{33}^S$
90°	ϵ_{33}^S	$\epsilon_{22}^S - \epsilon_{33}^S$

Φ	I(a_2)	Panta(a_2)
0°	0	ϵ_{13}^S
45°	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}\epsilon_{13}^S + \frac{1}{\sqrt{2}}\epsilon_{23}^S$
90°	0	ϵ_{23}^S

5.3 Rezultate experimentale

Investigarea stresului rezidual în straturile ultadure de TiC a fost efectuată cu difractometrul Seifert XRD 7000 (figura 5.9) cu patru axe de rotaţie, în geometria Bragg-Brentano (figura 5.10). Difractometrul a fost echipat cu tub cu anticatod de cupru ($\lambda_{Cu\alpha1} = 1,5404$Å) în condiţiile : excitaţie la tub 40 kV/36 mA şi fante verticale Soller. Diagramele au fost în general înregistrate pe un interval unghiular 20÷100° (2θ) cu un pas de 0,003° (2θ) şi un timp de înregistrare de 30s pe punct. Drept etalon de difracţie s-a folosit o probă de siliciu.

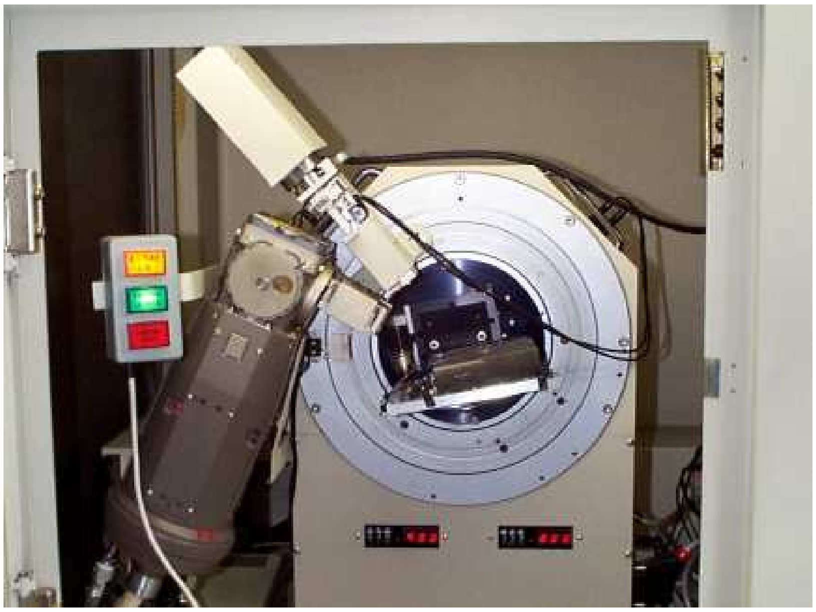


Figura 5.9: Difractometrul Seifert XRD 7000 folosit pentru investigarea stresului rezidual în straturile de carbură de titan.

Poziţia maximelor de difracţie a fost analizată atât prin fitarea cu funcţii analitice (Gauss sau Cauchy) a intensităţii de difracţie în funcţie de unghiul Bragg θ cât şi prin metoda centrului de gravitaţie (COG) cu ajutorul unui program de analiză (Analyse). Programul utilizează doisprezece parametri intrinseci pentru a descrie profilul, erorile instrumentale şi contribuţiile dependente de lungimea de undă. Simularea profilului experimental este realizată prin ajustarea a trei parametri variabili pe peak (poziţie, lărgime şi

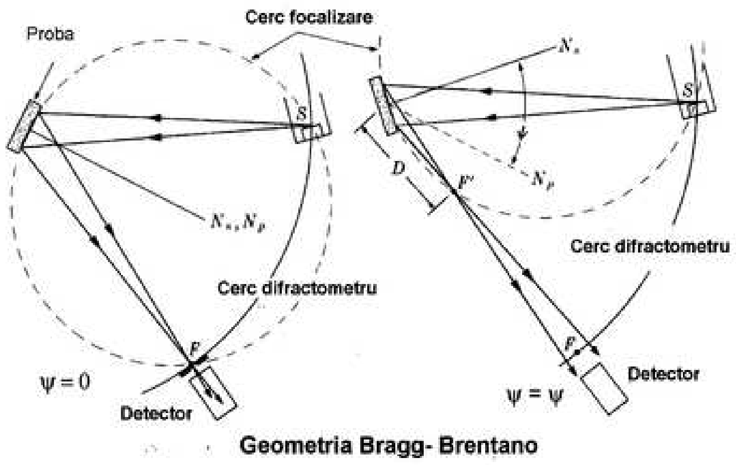


Figura 5.10: Geometria difractometrului Seifert XRD 7000.

intensitate) cu ajutorul unui algoritm neliniar al celor mai mici pătrate.

Dintre cele 8 probe tratate termic (capitolul 4) au fost studiate doar acelea pe care stratul de carbură de titan s-a format în urma procesului de depunere prin CVD în mediu de hidrogen şi metan. Familiile de plane cristaline ale TiC pentru care au fost analizate deplasările maximelor figurii de difracţie sunt caracterizate de indicii Miller (111), (200) şi (220). Constantele elastice de difracţie (XEC) corespunzătoare sunt prezentate în tabelele 5.4, 5.5 şi 5.6.

Tabelul 5.4: TiC, plan (220), $2\theta = 60,45^{o}$.

S_1	$\mathbf{-0,46 \times 10^{-6}}\mathrm{MPa}^{\mathbf{-1}}$
$\frac{1}{2}S_2$	$\mathbf{2,77 \times 10^{-6}}\mathrm{MPa}^{\mathbf{-1}}$
d_0	**1,5287** Å

Tabelul 5.5: TiC, plan (111), $2\theta = 35,90^{o}$.

S_1	$\mathbf{-0,43 \times 10^{-6}}\mathrm{MPa}^{\mathbf{-1}}$
$\frac{1}{2}S_2$	$\mathbf{2,66 \times 10^{-6}}\mathrm{MPa}^{\mathbf{-1}}$
d_0	**2,4981** Å

Măsurătorile de difracţie şi poziţiile maximelor de difracţie pentru familiile de plane enumerate mai sus s-au făcut pentru rotaţii succesive ale probei cu unsprezece unghiuri de înclinare Ψ în intervalul $[-40^{o}, 40^{o}]$ (înclinarea probei faţă de o axă din planul acesteia: rotaţia în jurul axei L_2). Setul de

Tabelul 5.6: TiC, plan (200), $2\theta = 41,77^o$.

S_1	$\mathbf{-0,47 \times 10^{-6}}\mathrm{MPa}^{\mathbf{-1}}$
$\frac{1}{2}S_2$	$\mathbf{2,88 \times 10^{-6}}\mathrm{MPa}^{\mathbf{-1}}$
d_0	**2,1631** Å

unsprezece măsurători pentru înclinaţii ale probei cu unghiul Ψ se repetă cu rotaţia prealabilă în jurul unei axe perpendiculare pe suprafaţă. Aceasta este rotaţia cu unghiul Φ care se execută în jurul axei L_3 (iniţial identică cu axa S_3 a probei). Valorile unghiului de rotaţie sunt cele din tabelele prezentate în subsecţiunea 5.2.6 ($\Phi = 45^o$ şi 90^o). Cele două rotaţii definite anterior reprezintă rotaţia inversă rotaţiei Ω prezentate în figura 5.6 (este de fapt rotaţia descrisă prin matricea ortogonală Ω^T; a se vedea anexa A.3).

Analiza stresului rezidual a fsot făcută triaxial, prin considerarea tuturor elementelor de matrice σ_{ij}^S. Pentru comparaţie a fost efectuată şi analiza biaxială, caz în care, după cum am precizat anterior (subsecţiunea 5.2.5), se consideră egale cu zero toate elementele de matrice $\sigma_{i3} = \sigma_{3i} = 0$ cu i=1, 2, 3.

Pentru completitudinea şi claritatea expunerii, pentru una dintre cele 6 probe studiate, se va face o prezentare detaliată a calculării matricii σ^S din pantele funcţiilor a_1 şi a_2 (a se vedea ecuaţiile 5.26 şi 5.27).

5.3.1 Proba 9.4; analiză detaliată

Proba 9.4 de oţel-carbon a fost tratată în flux de metan mediu (a se vedea secţiunea 4.2) şi a fost analizată din punct de vedere structural în subsecţiunea 4.2 .1. Stratul de carbură de titan depus pe suprafaţa oţelului are o grosime de aproximativ $5,35 \times 10^{-6}$m şi prezintă o duritate de 360 $\div$ 390HV. Analiza stresului rezidual şi a deformaţiei elastice a fost efectuată prin studiul deplasării maximelor de difracţie corespunzătoare planelor de reflexie cu orientare preferenţială, plane caracterizate prin indicii Miller (220). Distanţa interplanară la echilibru d_0 pentru planele (220) şi constantele elastice S_1 şi S_2 (ecuaţiile 5.20 şi 5.21) corespunzătoare au fost prezentate în tabelul 5.4.

În figura 5.11 sunt reprezentate deplasările maximului de difracţie (220) în funcţie de unghiul de înclinaţie al probei $\Psi \in [-40^o; 40^o]$ pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie în plan, $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

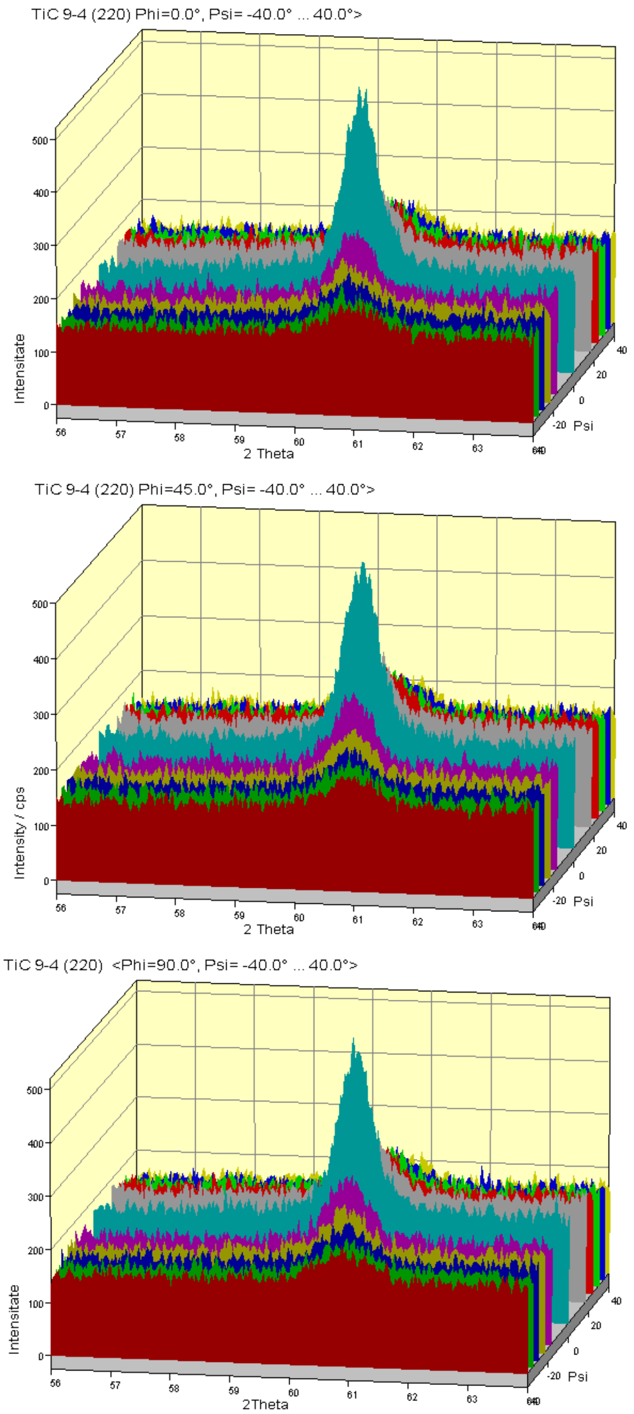


Figura 5.11: Deplasarea maximului de difracţie (220) al probei 9.4 în funcţie de unghiul de înclinaţie Ψ pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie în suprafaţă, $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

Poziţia unghiurilor θ corespunzătoare maximelor de difracţie Bragg a fost determinată prin fitarea curbelor corespunzătoare prin funcţii de distribuţie analitice (de tip Gauss sau Cauchy). Pentru fiecare dintre valorile unghiurilor (Φ, Ψ) s-a determinat distanţa interplanară $d_{\Phi\Psi}$ dintre planele de reflexie (220), distanţă corespunzătoare axei L_3. Curbele de variaţie ale lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2\Psi$ sunt reprezentate în figura 5.12 pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ. Se observă despicarea graficului $d_{\Phi\Psi} = \mathrm{f}(\sin^2\Psi)$ în două ramuri diferite pentru valorile pozitive şi negative ale unghiului de înclinaţie (Ψ). Acest lucru sugerează faptul că valorile de forfecare ale stresului rezidual σ_{13} şi σ_{23} sunt nenule, calculul matricii de reprezentare a stresului rezidual în sistemul de referinţă S (sau deformaţiei elastice) pretându-se la o analiză de tip triaxial a rezultatelor măsurătorilor de difracţie.

Din valorile măsurate ale lui $d_{\Phi\Psi}$ se vor determina funcţiile a_1 şi a_2 conform formulelor de definiţie 5.24 utilizând valoarea de echilibru a distanţei interplanare d_0 din tabelul 5.4. Curbele de variaţie ale lui a_1 funcţie de $\sin^2\Psi$ pentru $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o sunt reprezentate în figura 5.13. Se constată dependenţa liniară a lui a_1 de unghi. Rezultatele analizei celor trei drepte au fost trecute în tabelul 5.7. Din intersecţia cu axa y a celor trei drepte din figura 5.13 se obţine o ecuaţie (a se vedea valoarea lui $I(a_1)$ în tabelul 5.7) şi din pantele celor trei drepte se obţin 3 ecuaţii (a se vedea valorile ecuaţiile pantelor în tabelul 5.7). Se obţine un sistem de 4 ecuaţii cu 4 necunoscute: σ_{11}, σ_{22}, σ_{33} şi σ_{12}.

Pentru determinarea componentelor de torsiune σ_{23} şi σ_{13} se va face analiza lui a_2 în funcţie de $\sin 2|\Psi|$. Din sistemul de ecuaţii prezentat în tabelul 5.2 (din subsecţiunea 5.2.6) se observă că este suficient a se face analiza doar pentru două unghiuri Φ. Acestea au fost alese egale cu 0^0 şi 90^0. Intersecţia cu axa y pentru cele două drepte din figura 5.14 este egală cu zero, ceea ce era de aşteptat conform ecuaţiei dreptei $a_2 = \mathrm{f}(\sin 2|\Psi|)$ din ecuaţia 5.27. Din pantele celor două drepte (a se vedea tabelul 5.7) rezultă un sistem de două ecuaţii cu necunoscutele σ_{23} şi σ_{13}.

Rezultatele analizei graficelor 5.13 şi 5.14 sunt prezentate în tabelul 5.7. După rezolvarea celor două sisteme de ecuaţii (care rezultă din analiza separată a funcţiei a_1 şi respectiv a_2) rezultă următoarea matrice a tensorului stres rezidual în reprezentarea sistemului de referinţă al probei S:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} -5350,65 & 361,5 & 1223 \\ 361,5 & -4639 & 1169 \\ 1223 & 1169 & -1390,65 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa}. \tag{5.28}$$

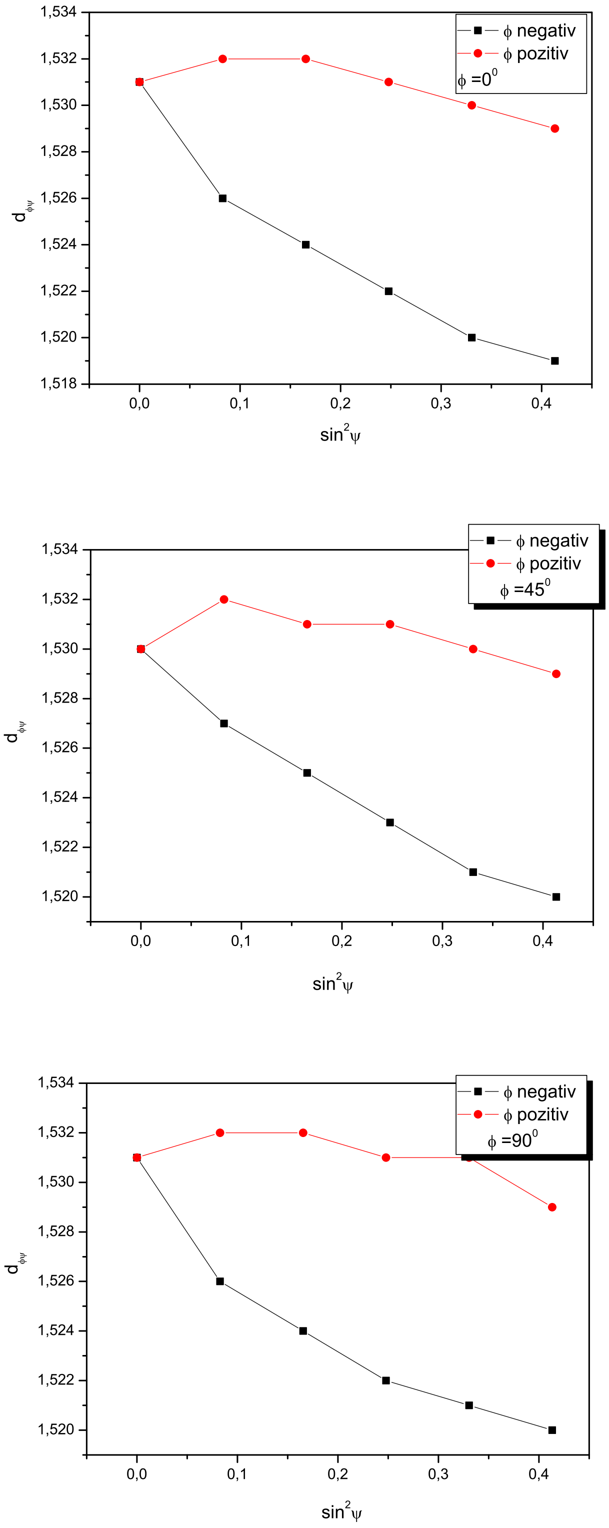


Figura 5.12: Curbele de variaţie ale distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (220) al stratului de TiC depus pe proba de oţel-carbon 9.4 în funcţie de $\sin^2\Psi$, pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ.

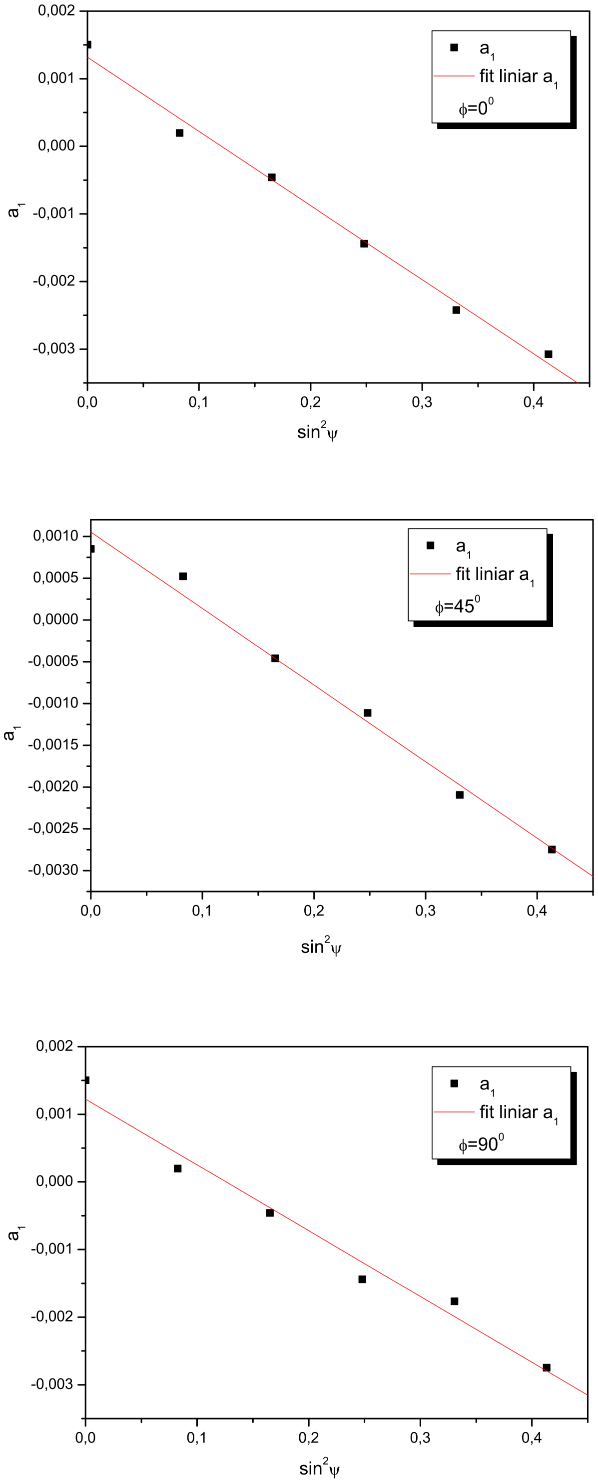


Figura 5.13: Liniile de variaţie ale funcţiei a_1 calculate din valorile distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (220) al stratului de TiC depus pe proba de oţel-carbon 9.4 în funcţie de $\sin^2\Psi$, pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ.

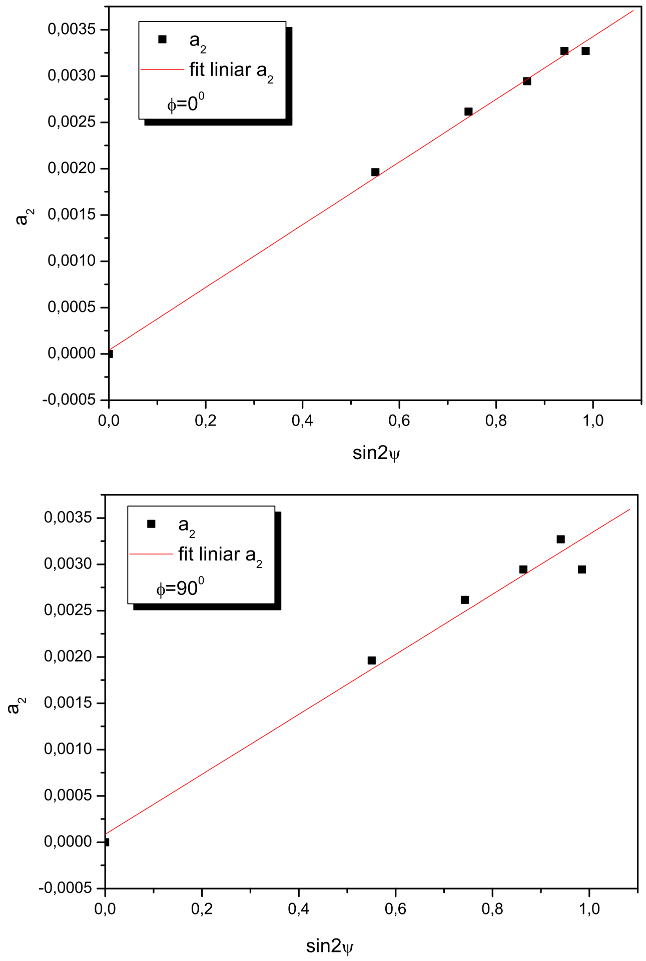


Figura 5.14: Liniile de variaţie ale funcţiei a_2 calculate din valorile distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (220) al stratului de TiC depus pe proba de oţel-carbon 9.4 în funcţie de $\sin 2|\Psi|$ pentru două valori ale unghiului de rotaţie Φ (Φ= 0^o şi 90^o).

Tabelul 5.7: Analiza grafică a dreptelor $a_1 = \mathrm{f}(\sin^2\Psi)$ şi $a_2 = \mathrm{f}(\sin 2|\Psi|)$ prezentate în figurile 5.13 şi 5.14 pentru proba 9.4. R reprezintă panta de regresie a dreptei.

Φ	I(a_1)	Panta(a_1)	R
0°	$\mathbf{0,00132 \pm 1,2 \times 10^{-4}}$= $\frac{1}{2}S_2\sigma_{33}^S + S_1(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S + \sigma_{33}^S)$	$\mathbf{-0,01097 \pm 5 \times 10^{-4}}$= $\frac{1}{2}S_2(\sigma_{11}^S - \sigma_{33}^S)$	**0,99**
45°	$\mathbf{0.00105 \pm 1,2 \times 10^{-4}}$ = $\frac{1}{2}S_2\sigma_{33}^S + S_1(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S + \sigma_{33}^S)$	$\mathbf{-0,0090 \pm 4 \times 10^{-4}}$ = $\frac{1}{2}S_2(\frac{1}{2}\sigma_{11}^S + \sigma_{12}^S + \frac{1}{2}\sigma_{22}^S - \sigma_{33}^S)$	**0,99**
90°	$\mathbf{0.00120 \pm 1,8 \times 10^{-4}}$= $\frac{1}{2}S_2\sigma_{33}^S + S_1(\sigma_{11}^S + \sigma_{22}^S + \sigma_{33}^S)$	$\mathbf{-0,0090 \pm 7 \times 10^{-4}}$ = $\frac{1}{2}S_2(\sigma_{22}^S - \sigma_{33}^S)$	**0,98**

Φ	I(a_2)	Panta(a_2)	R
0°	$\mathbf{4 \times 10^{-6}}$	$\mathbf{0,00339}$ =$\frac{1}{2}S_2\sigma_{13}^S$	**0,998**
90°	$\mathbf{8,5 \times 10^{-6}}$	$\mathbf{0,00324}$ =$\frac{1}{2}S_2\sigma_{23}^S$	**0,998**

Matricea calculată a deformaţiilor elastice este egală cu:

$$\epsilon^S = \begin{pmatrix} -7,7 & 0,87 & 2,6 \\ 0,87 & -7,9 & 3,2 \\ 2,6 & 3,2 & 1,14 \end{pmatrix} \cdot 10^{-3}, \tag{5.29}$$

iar matricea principală a stresului rezidual în sistemul de referinţă S_P (a se vedea anexa A.4) este:

$$\sigma^P = \begin{pmatrix} -5439,9 & 0 & 0 \\ 0 & -4257,6 & 0 \\ 0 & 0 & -779 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa} \tag{5.30}$$

Pentru cazul prezentat componentele diagonale ale stresului rezidual au valori negative, ceea ce indică efectul compresiv al tensiunilor interne reziduale în stratul de carbură de titan depus pe proba de oţel-carbon 9.4. De asemenea, tensiunile interne perpendiculare pe suprafaţă, σ_{33}, sunt de aproximativ 4 ori mai mici, în valoare absolută, decât stresul din suprafaţă σ_{11} şi

σ_{22}. Se observă, de asemenea, existenţa componentelor nenule ale stresului de forfecare de tipul $\sigma_{i3} \neq 0$ $(i = 1, 2)$ fapt ceea ce justifică folosirea metodei de analiză triaxială. Analiza biaxială cu ajutorul programului Analyse a relevat valorile stresului în suprafaţă corespunzător direcţiilor $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o egale cu -3710, -3070 respectiv -1763 MPa.

5.3.2 Proba 15.9; analiză detaliată

Proba 15.9 este constituită dintr-un suport de oţel special dur cu W şi Cr pe care s-a efectuat un tratament de depunere termică în flux slab de metan (a se vedea secţiunea 4.2 în capitolul 4). Stratul de TiC depus are o grosime de aproximativ 5,54×10^{-6}m. Stresul rezidual a fost calculat, ca şi în cazul probei 9.4, prin analiza deplasării maximului de difracţie corespunzător planului de reflexie 220. Constantele elastice sunt trecute în tabelul 5.4 din preambulul secţiunii în curs.

În figura 5.15 sunt prezentate deplasările maximului de difracţie (220) al carburii de titan pentru unghiurile de rotaţie ale probei $\Phi = 0^o, 45^o$ şi 90^o.

Se observă deplasarea maximului de difracţie, şi implicit a distanţei interplanare corespunzătoare $d_{\Phi\Psi}$ la variaţia unghiului Ψ în intervalul $[-40^o, 40^o]$. Valorile lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2(\Phi)$ sunt prezentate în figura 5.16.

Se observă valorile diferite ale lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de valorile pozitive sau negative ale unghiului Ψ. Analiza graficelor din figura 5.16 a fost făcută considerându-se o stare de tip triaxial a stresului rezidual din proba 15.9 prin calcularea şi interpretarea variaţiilor liniare ale parametrilor a_1 şi a_2 în funcţie de $\sin^2(\Phi)$ şi $\sin|\Phi|$. Matricea stresului rezidual pentru proba 15.9 în sistemul de referinţă al probei va fi egală cu:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} -4372 & -439 & 984 \\ -439 & -4158 & 1027 \\ 984 & 1027 & -1554 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa}, \qquad (5.31)$$

iar matricea deformaţiilor elastice ale distanţei interplanare corespunzătoare familiei de plane 220 este:

$$\epsilon^S = \begin{pmatrix} -7,4 & 1,2 & 2,84 \\ 1,2 & -6,88 & 2,71 \\ 2,84 & 2,71 & 0,33 \end{pmatrix} \cdot 10^{-3}. \qquad (5.32)$$

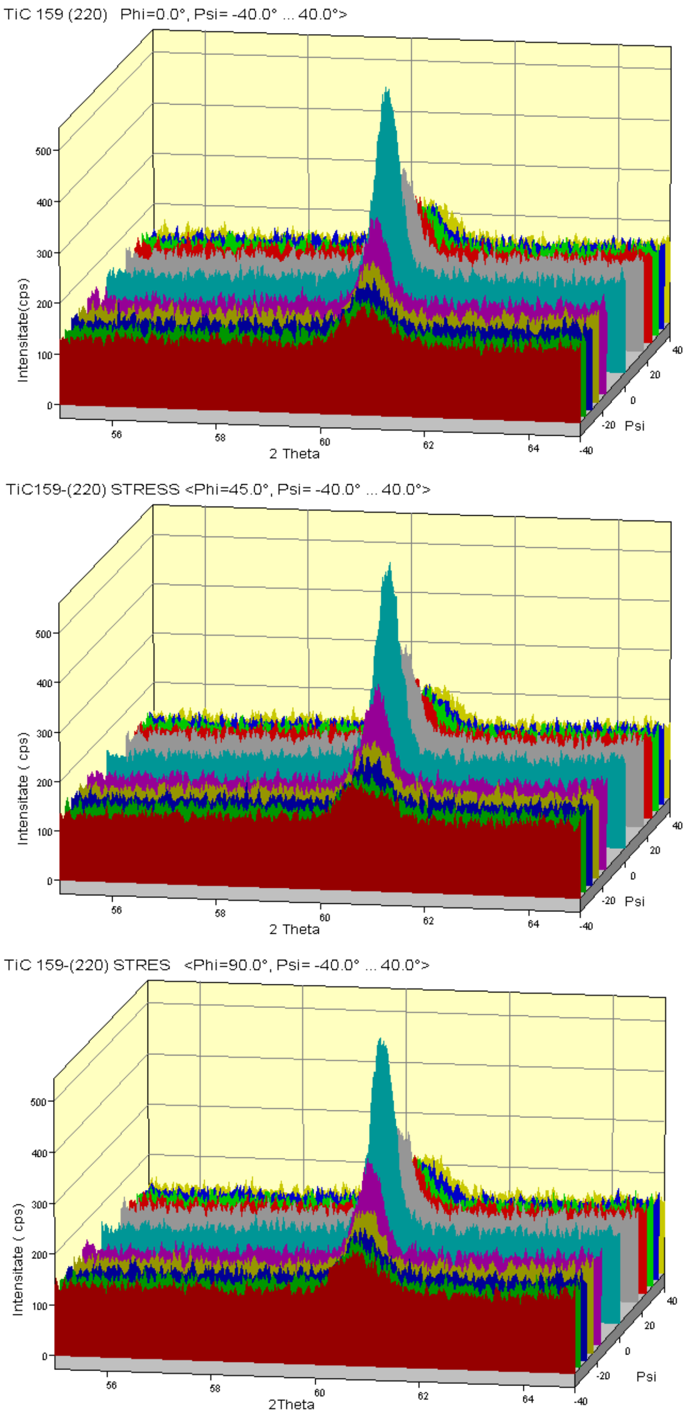


Figura 5.15: Deplasarea maximului de difracţie (220) al probei 15.9 în funcţie de unghiul de înclinaţie Ψ pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

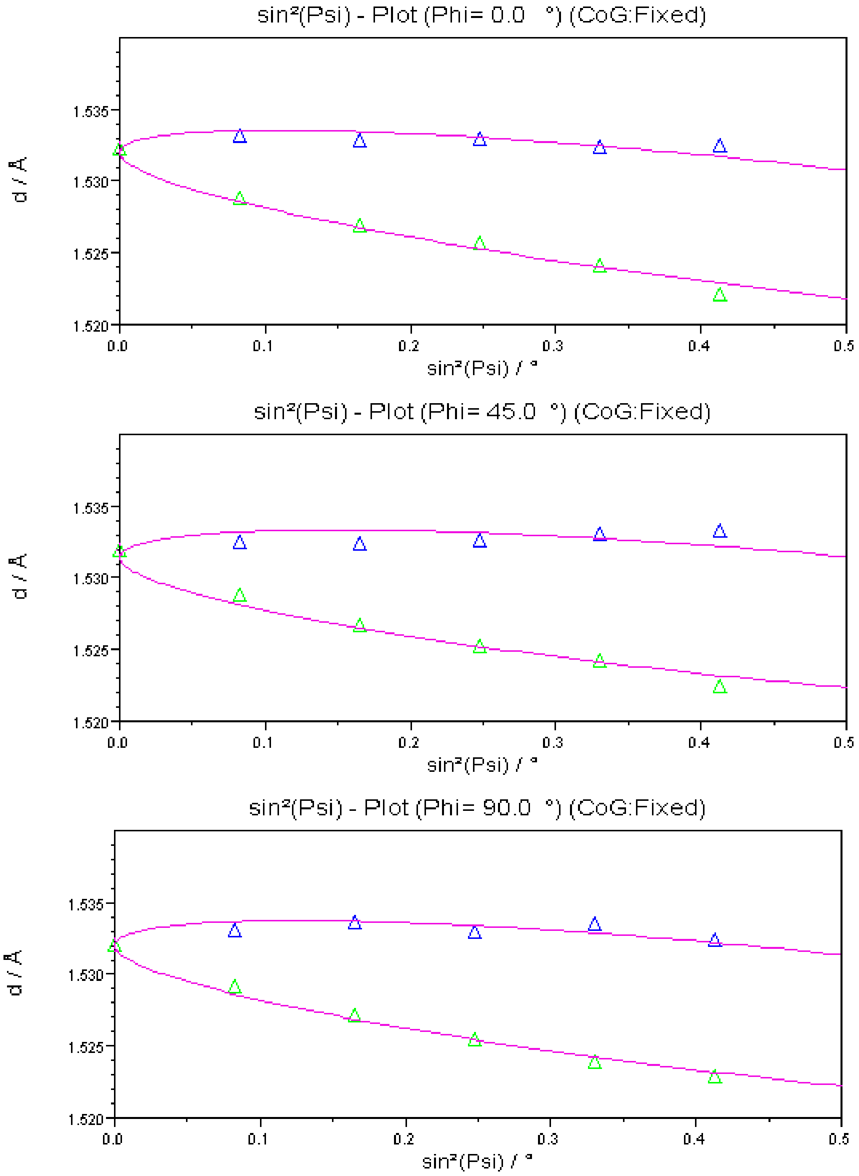


Figura 5.16: Curbele de variaţie ale distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (220) al stratului de TiC depus pe proba de oţel special 15.9 în funcţie de $\sin^2\Psi$ pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ. Curbele sunt obţinute cu ajutorul programului de analiză Analyse prin determinarea poziţiei maximelor de difracţie din figurile 5.15 folosind metoda centrului de gravitaţie.

Matricea principală a stresului rezidual în sistemul de referinţă S_P (a se vedea anexa A.4) este:

$$\sigma^P = \begin{pmatrix} -4461 & 0 & 0 \\ 0 & -4745 & 0 \\ 0 & 0 & -870,4 \end{pmatrix} \cdot \text{MPa}. \tag{5.33}$$

Pentru proba 15.9 se constată valori compresive al stresului rezidual pe toate cele trei direcţii. Valorile stresului în suprafaţă sunt de aproximativ -4000 MPa, iar stresul normal compresiv este de -1500 MPa. Se constată, de asemenea, existenţa stresului de forfecare ceea ce justifică şi în acest caz utilizarea metodei triaxiale în analiza efectuată. Folosirea metodei $\sin^2$ pentru determinarea stresului biaxial a condus la valorile de aproximativ -2882, -2252 şi -2682 MPa ale stresului în suprafaţă, corespunzător direcţiilor S_Φ pentru $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

Valorile obţinute ale stresului rezidual în suprafaţa de TiC depusă pe proba 15.9 nu diferă esenţial de cele obţinute în cazul probei 9.4. Ambele probe prezintă un strat bine format de carbură de titan cu grosimea de aproximativ 5μm.

5.3.3 Proba 19.9; analiză detaliată

Proba 19.9, similar probei 15.9, este constituită din oţelul special dur cu W şi Cr (secţiunea 4.2) pe care s-a efectuat un tratament de depunere termică în flux intens de metan. Stratul de TiC depus are o grosime mai mică decât în cazul probei 15.9 tratată termic în flux slab de metan. Tensiunile interne au fost calculate prin analiza deplasării maximului de difracţie corespunzător planului de reflexie (111). Constantele elastice sunt trecute în tabelul 5.5.

Deplasarea maximului de difracţie şi implicit a distanţei interplanare corespunzătoare, $d_{\Phi\Psi}$, la variaţia unghiului Ψ în intervalul $[-40^o, 40^o]$ observate în figura 5.17 permite calcularea valorile lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2(\Phi)$ prezentate în figura 5.18. Se constată valorile diferite ale lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de valorile pozitive sau negative ale unghiului Ψ. Analiza graficelor din figura 5.18 a fost făcută tot prin considerarea stării triaxiale a stresului rezidual din probă şi s-a putut determina şi interpreta variaţiile liniare ale funcţiilor a_1 şi a_2 raportate la variaţiile lui $\sin^2(\Phi)$ şi $\sin|2\Phi|$.

Pentru proba 19.9 matricea determinată a stresului rezidual în sistemul de referinţă S este egală cu:

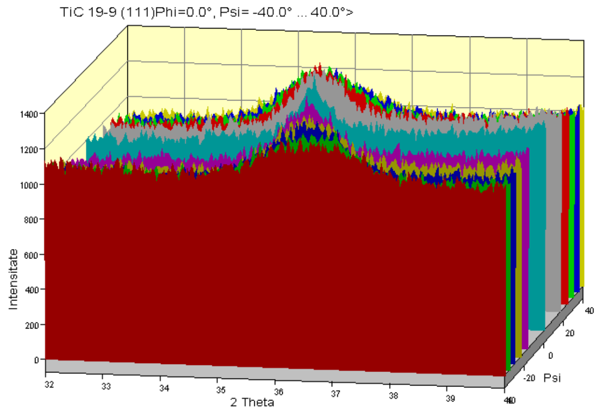


Figura 5.17: Deplasarea maximului de difracţie (111) al probei 19.9 în funcţie de unghiul de înclinaţie Ψ pentru unghiul de rotaţie în plan, $\Phi = 0^o$.

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} -5890 & -1487 & 4500 \\ -1487 & -6209 & 4268 \\ 4500 & 4268 & -2842 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa}, \qquad (5.34)$$

iar matricea deformaţiilor elastice ale distanţei interplanare corespunzătoare familiei de plane (111) este:

$$\epsilon^S = \begin{pmatrix} -9,24 & -3,95 & 11,97 \\ -3,95 & -10,09 & 11,35 \\ 11,97 & 11,35 & -1,13 \end{pmatrix} \cdot 10^{-3}. \qquad (5.35)$$

Matricea principală a stresului rezidual în sistemul de referinţă al axelor principale, S_P, (anexa A.4) este:

$$\sigma^P = \begin{pmatrix} -4570 & 0 & 0 \\ 0 & -11820 & 0 \\ 0 & 0 & -1448 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa} \qquad (5.36)$$

Pentru proba 19.9 se constată valori compresive ale stresului rezidual σ_{11}, σ_{22}, σ_{33}. Valorile stresului în suprafaţă sunt de aproximativ -6000 MPa, iar stresul normal compresiv este egal cu -2842 MPa. Se constată de asemenea existenţa stresului de forfecare ceea ce justifică şi în acest caz utilizarea metodei triaxiale în analiza efectuată. Folosirea metodei $\sin^2$ pentru determinarea stresului biaxial a condus la valorile de aproximativ -3208, -5105

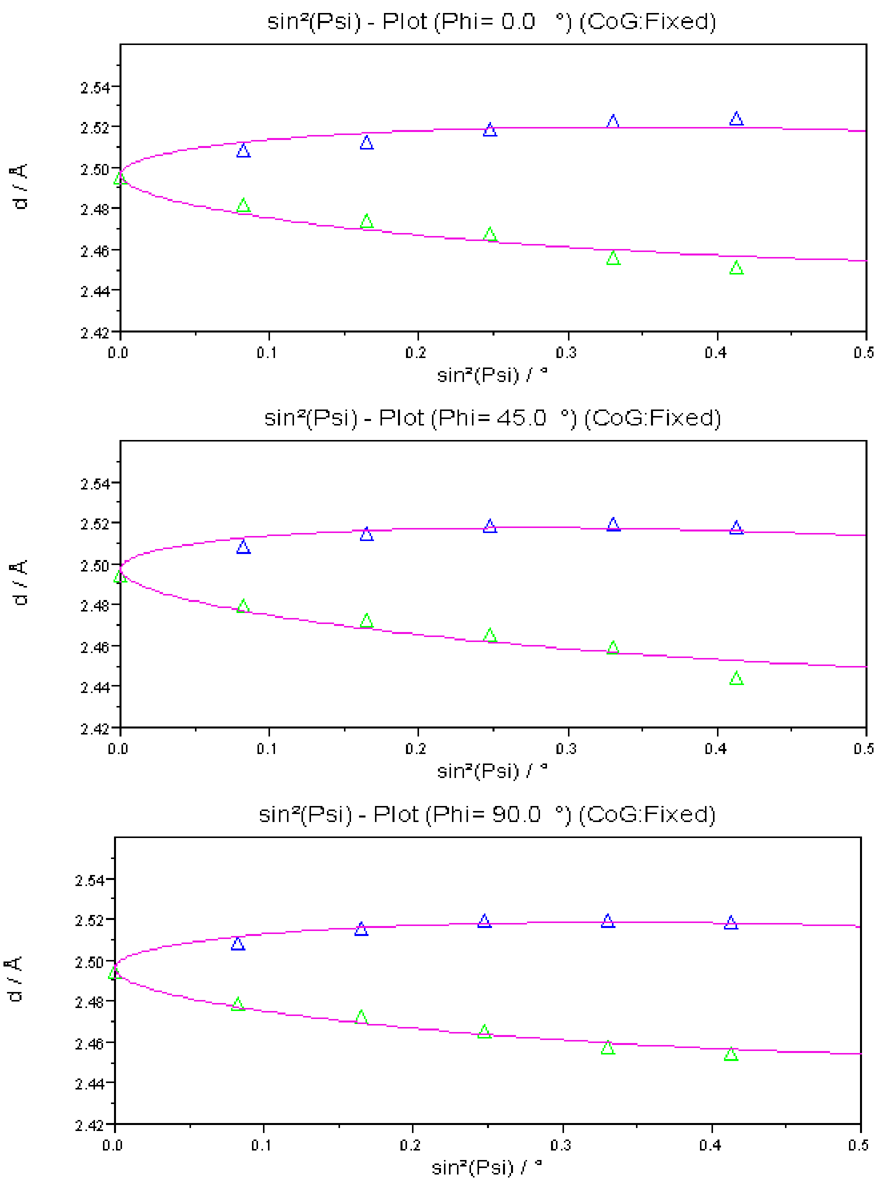


Figura 5.18: Curbele de variaţie ale distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (111) al stratului de TiC depus pe proba de oţel special 19.9 în funcţie de $\sin^2\Psi$, pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ.

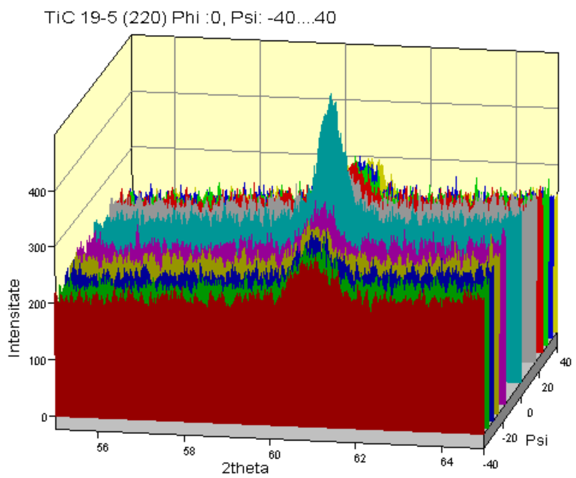


Figura 5.19: Deplasarea maximului de difracţie (220) al probei 19.5 în funcţie de unghiul de înclinare Ψ pentru $\Phi = 0^0$.

şi -3630 MPa ale stresului în suprafaţă corespunzător direcţiilor S_Φ pentru $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

Comparativ cu proba 15.9, constituită din acelaşi tip de suport dar tratată termic în flux slab de metan, proba 19.9 prezintă valori ale stresului compresiv mai mari în valoare absolută cu aproximativ 1000 MPa. Se constată astfel inducerea unei componente compresive în valorile stresului rezidual din stratul de TiC odată cu creşterea fluxului de metan folosit în timpul procesului de depunere. În acelaşi timp din analiza structurală a rezultat prezenţa cristalitelor de Fe-Cr în vecinătatea suprafeţei depuse, care, de asemenea, ar putea conduce la un efect de compresie suplimentară în suprafaţă.

5.3.4 Proba 19.5; analiză detaliată

Proba 19.5 este constituită dintr-un suport de oţel inoxidabil (secţiunea 4.2) pe care s-a efectuat un tratament de depunere termică în flux intens de metan. Tensiunile interne au fost calculate prin analiza deplasării maximului de difracţie corespunzător planului de reflexie (220). Constantele elastice sunt prezentate în tabelul 5.4.

În figura 5.19 sunt prezentate, spre exemplificare, deplasările maximului de difracţie (220) al carburii de titan la variaţia unghiului de înclinare al

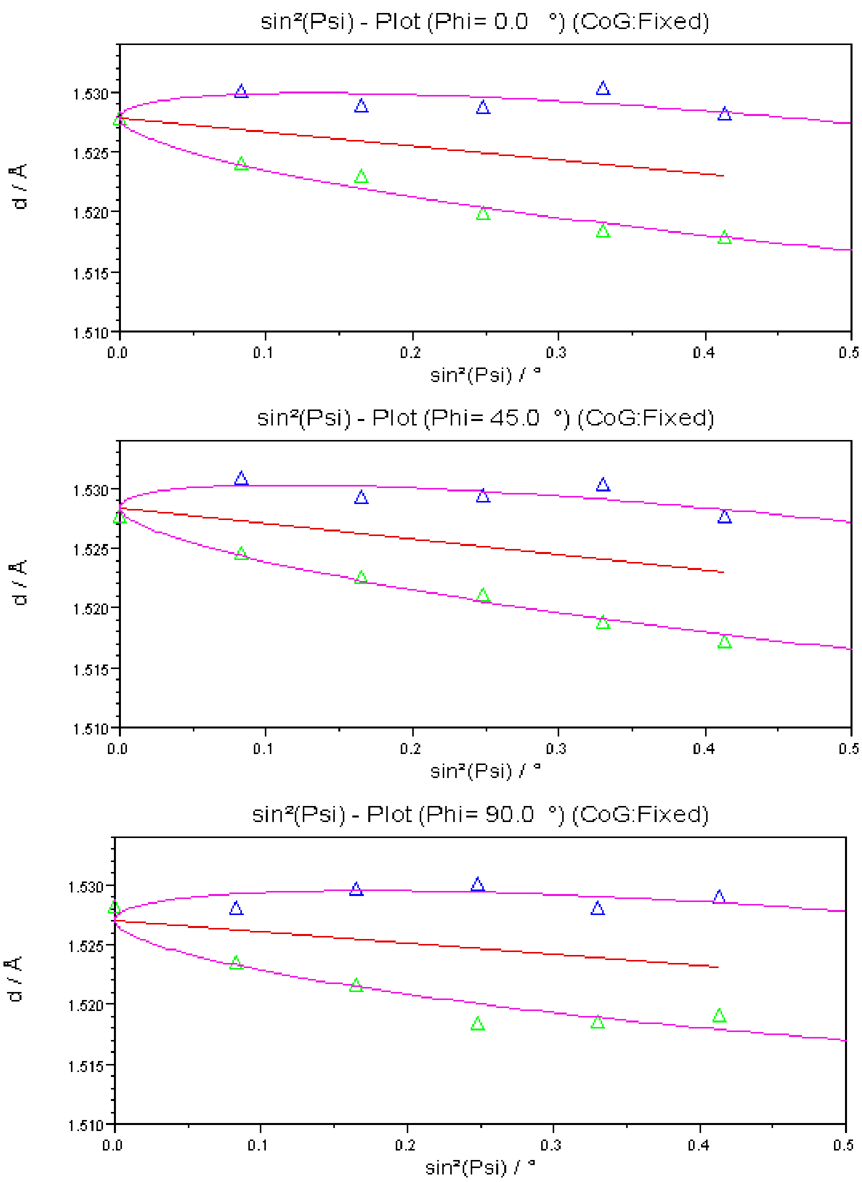


Figura 5.20: Curbele de variaţie ale distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (220) al stratului de TiC depus pe proba de oţel inoxidabil 19.5 în funcţie de $\sin^2\Psi$ pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ.

probei. Se observă deplasarea maximului de difracţie, şi implicit a distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ la variaţia unghiului Ψ în intervalul $[-40^o, 40^o]$. Valorile lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2(\Phi)$ sunt prezentate în figura 5.20. Analiza graficelor din figura 5.20 a fost făcută triaxial prin studiul funcţiilor a_1 şi a_2.

Matricea determinată a stresului rezidual pentru proba 19.5 în sistemul de referinţă S este egală cu:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} -5610 & -349 & 1106 \\ -349 & -5331 & 1122 \\ 1106 & 1122 & -2858 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa}, \tag{5.37}$$

iar matricea deformaţiilor elastice ale distanţei interplanare corespunzătoare familiei de plane măsurate (220) este:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} -8,61 & -0,96 & 3,07 \\ -0,96 & -8,4 & 3,10 \\ 3,07 & 3,10 & -1,57 \end{pmatrix} \cdot 10^{-3}. \tag{5.38}$$

Matricea principală a stresului rezidual în sistemul de referinţă S_P este:

$$\sigma^P = \begin{pmatrix} -6512 & 0 & 0 \\ 0 & -5111 & 0 \\ 0 & 0 & -2175 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa} \tag{5.39}$$

Stresul rezidual pentru proba 19.5 are caracter compresiv pentru toate cele trei axe de coordonate S_1, S_3 şi S_3, cu valori mai mici pentru stresul normal la supafaţă σ_{33}. Proba prezintă de asemenea stres de forfecare σ_{31} şi σ_{32}. Folosirea metodei $\sin^2$ pentru determinarea stresului de tip biaxial a condus la valorile de aproximativ -2748, -3111 şi -2220 MPa ale stresului în suprafaţă corespunzător direcţiilor S_Φ pentru $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

Comparativ cu celelalte probe, stratul de TiC depus pe suprafaţa de oţelului inoxidabil prezintă valori relativ crescute ale stresului compresiv în suprafaţă. S-a presupus că acest lucru se datorează prezenţei la interfaţa strat/substrat a fazei minoritare de Fe-Cr (cu dimensiuni mari de cristalit) care induce o creştere a compresivităţii în stratul de TiC.

5.3.5 Proba 9.8; analiză detaliată

Proba 9.8 prezintă acoperire de carbură de titan pe suport de oţel special dur cu W şi Co. Depunerea stratului de TiC a fost făcută în flux mediu de metan, şi are o grosime de aproximativ $2{,}5\times10^{-6}$m. Determinarea stresului rezidual a fost efectuată pentru planele de reflexie ale TiC cu indicii Miller (111). Constantele elastice de difracţie S_1, S_2 şi distanţa de echilibru d_0 sunt trecute în tabelul 5.5.

În figura 5.21 sunt reprezentate deplasările maximului de difracţie (111) al TiC pentru unghiurile de rotaţie ale probei $\Phi = 0^o, 45^o$ şi 90^o. Determinările distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ s-au efectuat pentru unghiul Ψ cuprins între $[-40^o, 40^o]$. Valorile lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2(\Phi)$ sunt reprezentate grafic în figura 5.22.

După efectuarea analizei triaxiale s-a determinat următoarea matrice a stresului rezidual:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} 1574 & -1001 & 2112 \\ -1001 & 1588 & 2028 \\ 2112 & 2028 & 1229 \end{pmatrix} \cdot \text{MPa}. \tag{5.40}$$

Se constată, spre deosebire de probele studiate anterior, existenţa stresului de dilataţie cu valori pozitive pentru toate cele trei componente σ_{ii} cu i=1,2,3. O explicaţie a remanenţei stresului pozitiv de dilataţie în stratul de TiC în acest caz ar putea rezulta din diferenţele între coeficienţii de dilatare termică ai suportului de oţel şi ai suprafeţei[2], care în acest caz sunt mult mai mari. Datorită acestui lucru, după răcirea probei stratul de TiC va prezenta o deformaţie elastică pozitivă. Reamintim faptul că depunerea termică are loc la aproximativ $950 \div 1000^o$C.

Elementele diagonale pozitive ale matricii deformaţiei elastice vor reflecta, de asemenea, acest lucru:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 2,3 & -2,6 & 5,4 \\ -2,6 & 2,3 & 5,6 \\ 5,4 & 5,6 & 1,38 \end{pmatrix} \cdot 10^{-3}. \tag{5.41}$$

Matricea principală a stresului rezidual în sistemul de referinţă S_P (anexa A.4) pentru această probă este:

[2] $\alpha_{\mathrm{WC}} \simeq 4.6 \times 10^{-6}/^o\mathrm{C}$ şi $\alpha_{\mathrm{TiC}} \simeq 7.4 \times 10^{-6}/^o\mathrm{C}$

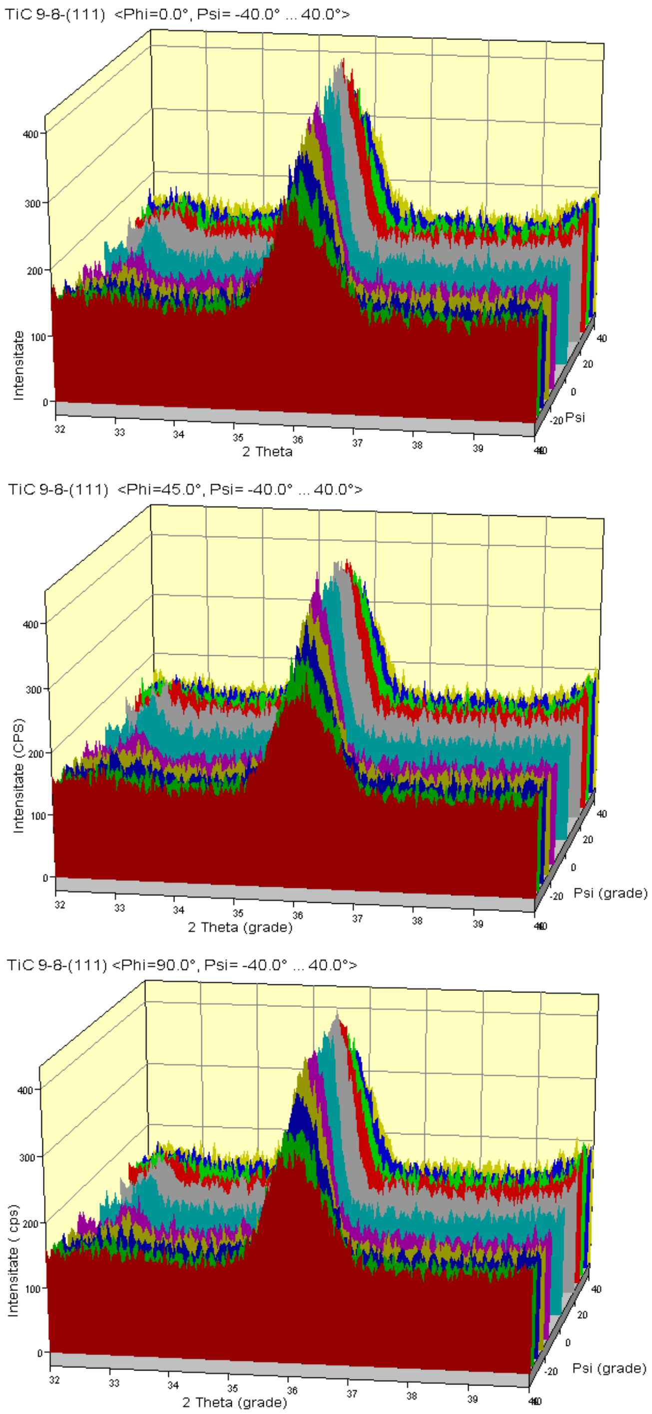


Figura 5.21: Deplasarea maximului de difracţie 111 al carburii de titan depuse pe proba 9.8 în funcţie de unghiul de înclinare Ψ pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

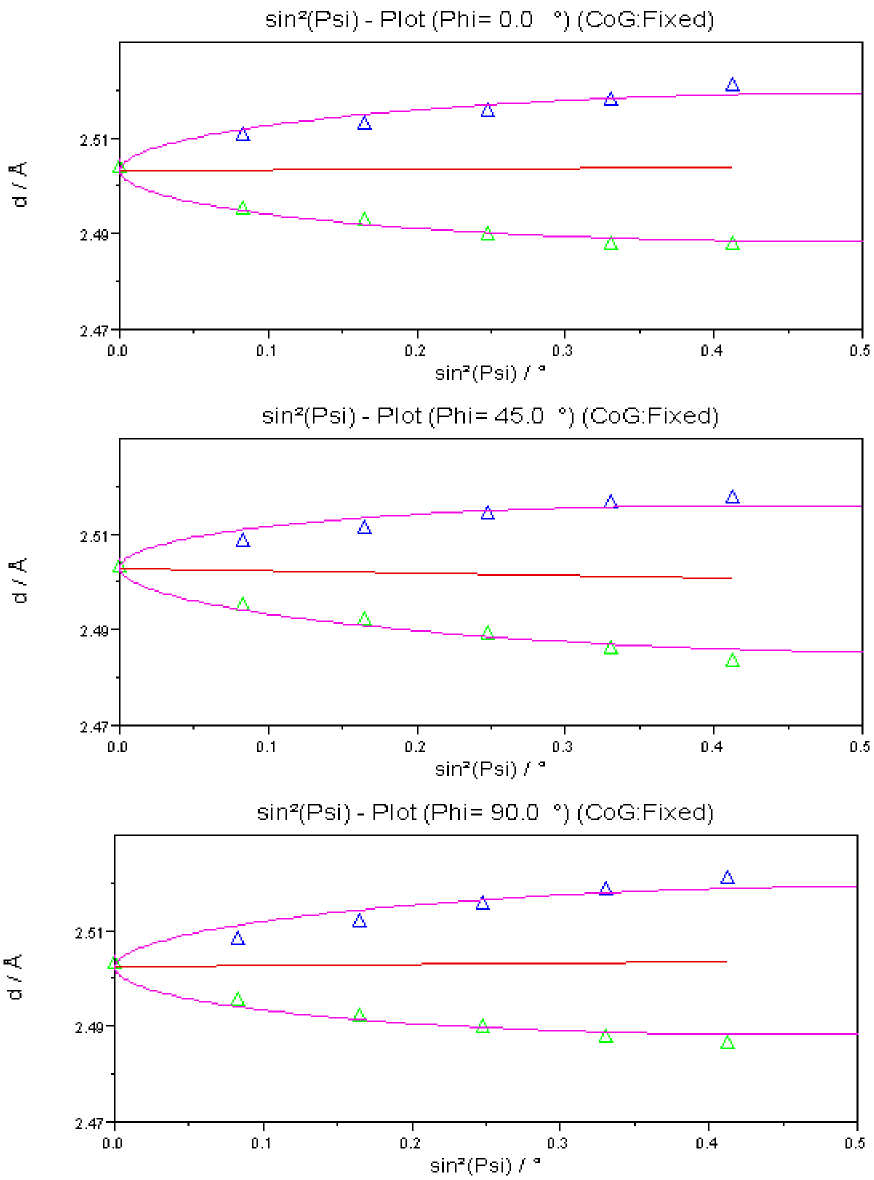


Figura 5.22: Curbele de variaţie ale distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (111) al stratului de TiC depus pe proba de oţel special dur 9.8 în funcţie de $\sin^2\Psi$, pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ.

$$\sigma^P = \begin{pmatrix} 3852 & 0 & 0 \\ 0 & 2581 & 0 \\ 0 & 0 & -2041 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa}. \qquad (5.42)$$

Folosirea metodei $\sin^2$ pentru determinarea stresului biaxial a condus la valorile de aproximativ 199, -751 şi -428 MPa ale stresului în suprafaţă corespunzător direcţiilor S_Φ pentru $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

5.3.6 Proba 19.8; analiză detaliată

Proba 19.8 are acelasi suport ca şi proba 9.8 (oţel special dur cu W şi Co) cu deosebirea că aceasta a fost supusă unei depuneri termice în flux intens de CH_4. Din analiza comparativă a figurilor de difracţie a rezultat că stratul de TiC depus are o grosime mai mică decât cel depus în flux mediu de metan pe proba 9.8 (secţiunea 4.2). Tensiunile interne au fost calculate prin analiza deplasării maximului de difracţie corespunzător planului de reflexie (200). Constantele elastice de difractie sunt indicate în tabelul 5.6.

În figura 5.23 sunt prezentate deplasările maximului de difracţie (200) al carburii de titan pentru unghiurile de rotaţie ale probei $\Phi = 0^o, 45^o$ şi 90^o. Se observă variaţia distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ pentru unghiul $\Psi \in [-40^o, 40^o]$.

Variaţiile lui $d_{\Phi\Psi}$ în funcţie de $\sin^2(\Phi)$ sunt reprezentate în figura 5.24.

Matricea determinată a stresului rezidual pentru proba 19.8 este:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} 598 & -326 & 1599 \\ -326 & 796 & 1356 \\ 1599 & 1356 & -554 \end{pmatrix} \cdot \mathrm{MPa}, \qquad (5.43)$$

iar matricea deformaţiilor elastice ale distanţei interplanare corespunzătoare familiei de plane (200) este:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} 1,28 & -0,91 & 3,7 \\ -0,91 & 1,83 & 4,4 \\ 3,7 & 4,4 & -1,94 \end{pmatrix} \times 10^{-3}. \qquad (5.44)$$

Valorile principale ale stresului rezidual în sistemul de referinţă S_P vor fi date de următoarea matrice:

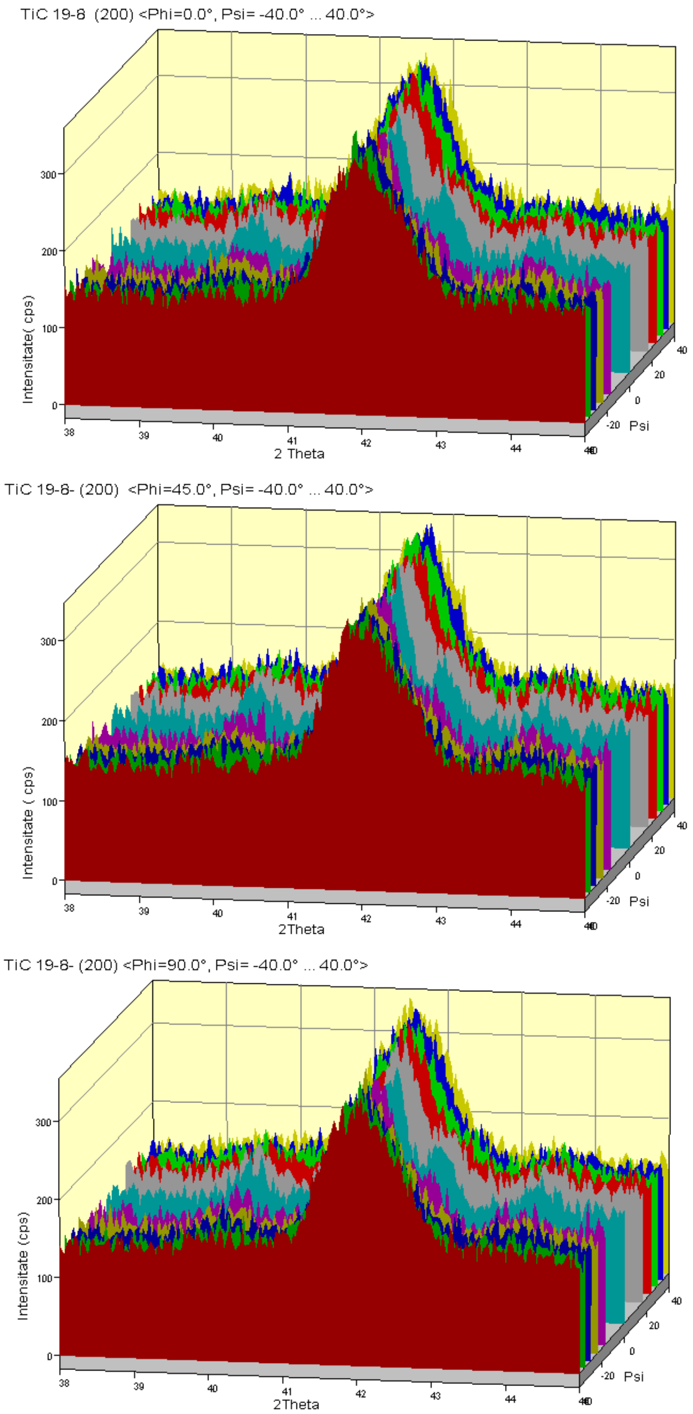


Figura 5.23: Deplasarea maximului de difracţie (200) al TiC pentru proba 19.8 în funcţie de unghiul de înclinare Ψ pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

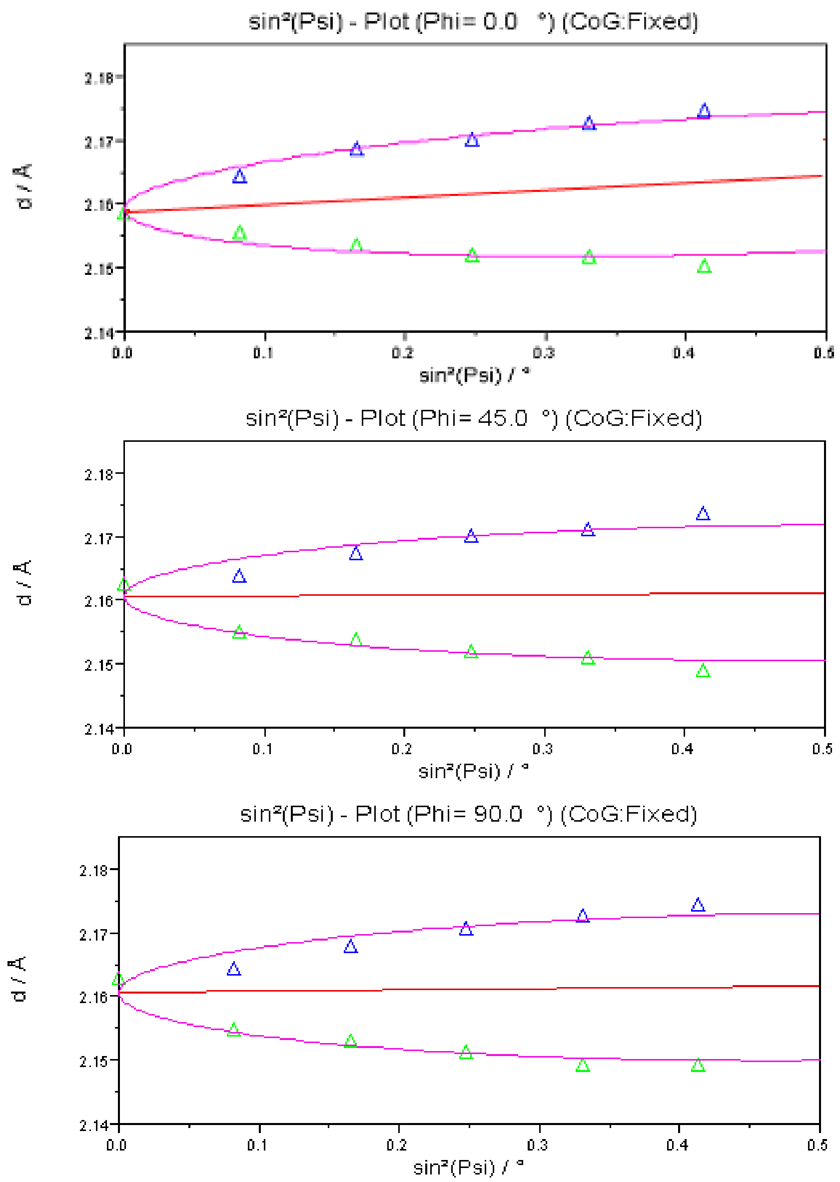


Figura 5.24: Curbele de variaţie ale distanţei interplanare $d_{\Phi\Psi}$ corespunzătoare maximului de difracţie (200) al stratului de TiC depus pe proba de oţel special 19.8 în funcţie de $\sin^2 \Psi$, pentru cele trei valori ale unghiului de rotaţie Φ.

$$\sigma^P = \begin{pmatrix} 2081 & 0 & 0 \\ 0 & 993 & 0 \\ 0 & 0 & -2234 \end{pmatrix} \cdot \text{MPa} \tag{5.45}$$

Folosirea metodei $\sin^2$ pentru determinarea stresului biaxial a condus la valorile de aproximativ 1175, 892 şi 1355 MPa ale stresului în suprafaţă corespunzător direcţiilor S_Φ pentru $\Phi = 0^o$, 45^o şi 90^o.

Similar probei 9.8 se observă valorile pozitive ale componentelor σ_{11} şi σ_{22}. În secţiunea anterioară am interpretat acest fapt prin diferenţa între coeficienţii de dilatare termică ai stratului şi suportului. Se constată totuşi că, spre deosebire de proba 9.8 care prezintă acelaşi tip de oţel, valorile stresului sunt mai mici. Putem vorbi în acest caz de inducerea unei componente compresive (scăderea valorilor σ_{ii} cu aproximativ $700 \div 1000$ MPa) care s-ar putea datora fluxului de metan intens folosit la depunerea stratului de TiC pe proba 19.8. Stratul de TiC pe proba 19.8, deşi mai subţire, prezintă duritate mai mare şi componentele cele mai scăzute ale stresului rezidual.

5.3.7 Analiza stresului rezidual: componentele de suprafaţă

Pentru probele studiate, stresul a fost calculat prin metoda triaxială şi au fost determinate toate cele trei componente normale σ_{ii} cu $i = 1, 2, 3$ şi cele trei componente ale stresului de forfecare τ_{ij} cu $i < j$ (sau $i > j$). Acestea au fost determinate într-un sistem de referinţă (S_1, S_2, S_3) cu axele S_1 şi S_2 în planul suprafeţei de TiC şi axa S_3 perpendiculară pe aceasta. Stresul în suprafaţă este dat de componentele σ_{11} şi σ_{22} corespunzătoare axelor din suprafaţă S_1 şi S_2 şi de componenta de torsiune $\tau_{12} = \tau_{21}$. Matricea stresului rezidual din suprafaţă, în sistemul de referinţă S, va fi dată de:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix}. \tag{5.46}$$

Modul în care componentele matricii 5.46 acţionează pe suprafaţa unei celule pătrate cu laturile paralele cu axele sistemului de referinţă este prezentat în figura 5.3(b) din secţiunea 5.2. Axele din suprafaţa probei faţă de care s-au raportat măsurătorile (S_1 şi S_2) sunt arbitrar alese şi sunt definite de poziţia iniţială a pieselor metalice în camera de difracţie. Valorile σ_{ij} şi τ_{ij} cu

$i, j = 1, 2$ sunt componentele matricii de reprezentare a stresului rezidual în sistemul de referinţă al probei definit sau ales iniţial. La o rotaţie a acestuia cu un unghi Φ (figura A.1(b) în anexa A.2), noua matrice a stresului este dată de rotaţia matricii σ^S cu matricea unitară a rotaţiei de unghi Φ (anexa A.2):

$$\sigma^{S_\Phi} = R(\Phi)\sigma^S R(\Phi)^T \tag{5.47}$$

unde R reprezintă matricea ortogonală de transformare a unei mărimi tensoriale din sistemul de referinţă $S = (S_1, S_2)$ în sistemul de referinţă $S_\Phi = (S_{1\Phi}, S_{2\Phi})$ (ecuaţia A.5) iar R^T este transpusa matricii R. În funcţie de unghiul de rotaţie Φ, elementele de matrice ale lui σ^{S_Φ} sunt:

$$\sigma^{S_\Phi} = \begin{pmatrix} \sigma_{11}(\Phi) & \tau_{12}(\Phi) \\ \tau_{21}(\Phi) & \sigma_{22}(\Phi) \end{pmatrix}. \tag{5.48}$$

În ecuaţia 5.48, $\sigma_{11}(\Phi)$ şi $\sigma_{22}(\Phi)$ reprezintă valorile stresului pe direcţiile $S_{1\Phi}$ şi $S_{2\Phi}$ (în prezentarea metodei biaxiale din subsecţiunea 5.2.5 s-a folosit notaţia σ_Φ pentru componenta stresului rezidual pe direcţia Φ). Mai exact, cele două componente reprezintă stresul rezidual pe direcţia Φ (axa $S_{1\Phi}$) şi stresul rezidual pe direcţia $\Phi + \pi/2$ (axa $S_{2\Phi}$) şi sunt egale cu:

$$\sigma_{11}(\Phi) = \sigma_{11}\cos^2\Phi + \tau_{12}\sin 2\Phi + \sigma_{22}\sin^2\Phi, \tag{5.49}$$
$$\sigma_{22}(\Phi) = \sigma_{11}\cos^2\Phi - \tau_{12}\sin 2\Phi + \sigma_{22}\sin^2\Phi. \tag{5.50}$$

Acestea satisfac proprietatea de invarianţă a urmei matricii σ:

$$\sigma_{11}(\Phi) + \sigma_{22}(\Phi) = \sigma_{11} + \sigma_{22}.$$

Notăm faptul că $\sigma_{22}(\Phi)$ este egal cu $\sigma_{11}(\Phi + \pi/2)$ ceea ce este normal având în vedere că cele două axe $S_{1\Phi}$ şi $S_{2\Phi}$ sunt perpendiculare şi formează între ele un unghi de 90°.

Cu $\tau_{12}(\phi)$ s-a notat stresul de forfecare sau elementele nediagonale ale matricii σ^{S_Φ}. Matricea stresului rezidual este simetrică şi proprietatea de simetrie se păstrează la orice rotaţie ortogonală a sistemului de referinţă [151]: $\tau_{12}(\phi) = \tau_{21}(\phi)$. În situaţia prezentată, componenta de torsiune $\tau_{12}(\phi)$ reprezintă stresul care acţionează în direcţia $S_{1\Phi}$ şi se manifestă asupra planului definit de axa $S_{2\Phi}$ (planul perpendicular pe direcţia $S_{2\Phi}$) (figura A.1(b) în anexa A.2). (Pentru $\Phi = 0^{\circ}$ acestea sunt egale cu componenta de forfecare τ_{12}

corespunzătoare sistemului de referinţă S). În funcţie de unghiul Φ valorile lui $\tau_{12}(\Phi)$ sunt egale cu:

$$\tau_{12}(\Phi) = \tau_{12}\cos 2\Phi + \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{2}\sin 2\Phi. \tag{5.51}$$

În figurile 5.25 (a) şi (b) s-au reprezentat, spre exemplificare, curbele de variaţie ale componentelor normale 5.49 şi 5.50 şi ale stresului de forfecare 5.51 în funcţie de unghiul de rotaţie în plan a sistemului de referinţă al probei (S) pornind de la componentele calculate prin analiza de difracţie a probei 19.8 (subsecţiunea 5.3.6). Pentru unghiul $\Phi = 0^o$ valorile măsurate ale stresului sunt:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= 598 \text{ MPa}, \\ \sigma_{22} &= 796 \text{ MPa}, \\ \tau_{12} &= -\ 326 \text{ MPa}. \end{aligned}$$

Din figură se observă că perioada de oscilaţie pentru componentele de suprafaţă este egală cu $\Delta(\Phi) = \pi$, ceea ce apare şi din ecuaţiile 5.49 şi 5.51. Unghiul Φ_P marcat pe abscisa figurilor 5.25 (a) şi (b) defineşte sistemul axelor principale ale stresului de suprafaţă, pentru care avem următoarele valori ale elementelor de matrice:

$$\begin{aligned} \sigma_{11}(\Phi_P) &= 356 \text{ MPa}, \\ \sigma_{22}(\Phi_P) &= 1036 \text{ MPa}, \\ \tau_{12}(\Phi_P) &= 0 \text{ MPa}. \end{aligned}$$

Valorile $\sigma_{11}(\Phi_P)$ şi $\sigma_{22}(\Phi_P)$ reprezintă de fapt valorile proprii sau principale[3] ale matricii de suprafaţă 5.46.

Pentru proba 19.8, deşi valoarea măsurată a stresului de torsiune în suprafaţă τ_{12} este mică (-326 MPa), aceasta poate varia în funcţie de direcţia planului în care acţionează (planul perpendicular pe axa S_2). În figura 5.25(b) observăm faptul că, în funcţie de unghiul Φ de rotaţie a sistemului de referinţă S, valorile stresului de torsiune τ_{12} oscilează în jurul lui zero în intervalul

[3]Valorile principale ale matricii 5.46 sunt diferite de cele trei valorile principale ale matricii tridimensionale a stresului rezidual, pentru care se iau în considerare şi elementele σ_{i3} sau σ_{3i}. Pentru proba 19.8 valorile principale ale matricii tridimensionale a stresului, σ^P, sunt calculate în subsecţiunea 5.3.6.

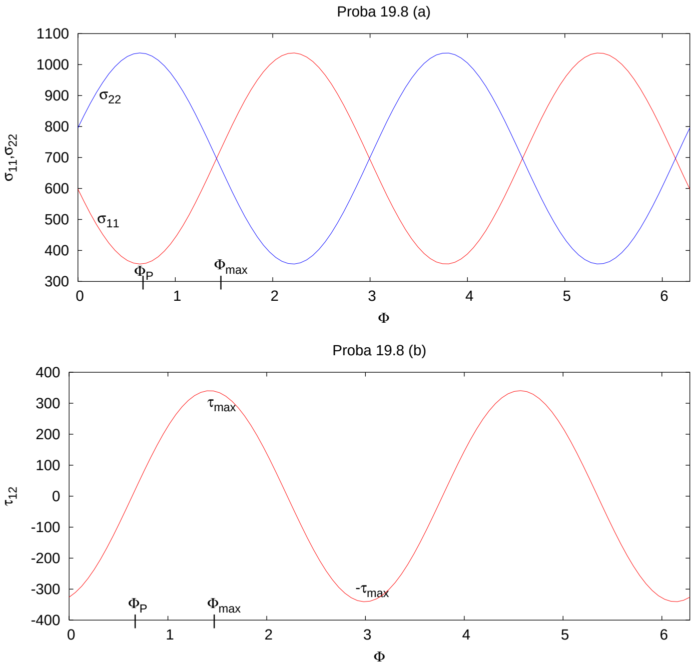


Figura 5.25: Evoluţia componentelor stresului rezidual în funcţie de unghiul de rotaţie în suprafaţă al sistemului de referinţă al probei cu particularizare pentru eşantionul 19.8.

$[-340\text{MPa}; 340\text{MPa}]$. Valoarea maximă a stresului de torsiune din suprafaţă se va nota cu τ_{max} şi, pentru proba 19.8, este egală cu 340 MPa. Pentru o matrice simetrică dată (ecuaţia 5.46) valoarea maximă a componentelor nediagonale τ_{12} la rotaţia sistemului este egală cu (anexa A.5):

$$\tau_{max} = \sqrt{\tau_{12} + \left(\frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{2}\right)^2}. \tag{5.52}$$

Unghiul Φ pentru care stresul de torsiune al suprafeţei τ_{12} este maxim este notat în figură cu Φ_{max}. Din figura 5.25(a) se observă că pentru $\Phi = \Phi_{max}$ componentele normale $\sigma_{11}(\Phi_{max})$ şi $\sigma_{22}(\Phi_{max})$ care acţionează pe direcţiile $S_{1\Phi}$ şi $S_{2\Phi}$ sunt egale (aproximativ 696 MPa). În funcţie de elementele matricii 5.46 acestea sunt date de următoarea relaţie (anexa A.6):

$$\sigma_{2D} \equiv \sigma_{ii}(\Phi_{max}) = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \tag{5.53}$$

şi reprezintă media aritmetică a componentelor normale ale matricii (unde σ_{2D} reprezintă stresul normal mediu din suprafaţă). Spre înţelegere s-a reprezentat în figura 5.26 suprafaţa unei probe şi modul de manifestare ale stresului normal σ_{2D} şi al stresului de torsiune maxim τ_{max}. Sistemul de referinţă în figură corespunde sistemului rotit cu unghiul Φ_{max} faţă de sistemul de referinţă al probei faţă de care s-au raportat măsurătorile de stres rezidual[4].

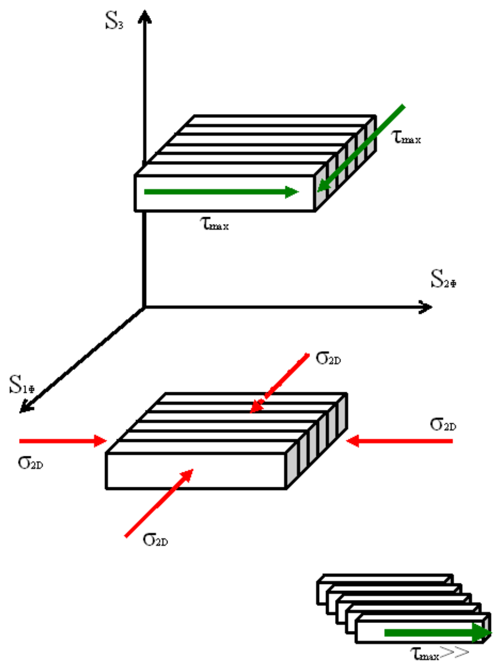


Figura 5.26: Reprezentarea schematică a modului de acţiune al stresului în suprafaţă pentru sistemul de referinţă $S_{\Phi_{max}}$ faţă de care stresul de torsiune este maxim (τ_{max}). În acest sistem de referinţă cele două componente normale sunt egale şi sunt notate cu σ_{2D}.

Cei doi parametrii, σ_{2D} (stresul normal mediu în suprafaţă) şi τ_{max} (stresul de forfecare maxim al suprafeţei) sunt unic definiţi pentru o matrice simetrică şi reprezintă invarianţi de rotaţie ai matricii simetrice 5.46 [151].

[4] Sistemul de referinţă pentru care componentele de torsiune sunt maxime este rotit cu unghi de 45° faţă de sistemul axelor principale. A se vedea ecuaţia 5.4 unde stresul de torsiune este maxim pentru unghiul $\Phi = 45^\circ$ dintre sistemul principal S_P şi sistemul rotit S.

Relaţiile de legătură între aceştia şi valorile principale ale matricii σ sunt prezentate în anexa A.4. Valoarea lui τ_{max} în funcţie de valorile principale a fost calculată, de asemenea, în secţiunea introductivă 5.2, ecuaţia 5.4.

Cunoaşterea componentelor de torsiune ale stresului remanent într-o structură policristalină este foarte importantă. Valorile mari ale acestora pot conduce la torsiuni (forfecări) ale reţelei până în limita deformaţiilor plastice, prin alunecări de plane cristaline [132]. O posibilă situaţie de alunecări de plane pentru o suprafaţă laminată şi direcţia de alunecare a fost reprezentată schematic în partea de jos a figurii 5.26.

Stresul de torsiune τ_{max} şi media aritmetică a componentelor normale σ_{2D} definesc în mod unic starea stresului în suprafaţă. Pentru probele de TiC studiate acestea sunt determinate şi indicate în tabelul 5.9 din subsecţiunea 5.3.9.

Mentionăm faptul că un alt mod de caracterizare al stresului rezidual în suprafaţă este dat de cunoaşterea valorilor principale ale matricii σ. Caracterizarea stresului în suprafaţă prin valorile componentelor acestuia la unghiul Φ_{max} are o valoare tehnologică însemnată prin faptul că parametrul τ_{max} arată valoarea maximă pe care stresul de torsiune o poate avea în suprafaţă. Cele două moduri de caracterizare sunt de altfel echivalente iar stresul τ_{max} nu reprezintă altceva decât diferenţa dintre valorile principale ale stresului în suprafaţă (a se vedea anexa A.4 sau ecuaţia 5.4). Cu cât diferenţa între componentele principale ale stresului în suprafaţă este mai mare, cu atât stresul de torsiune al suprafeţei poate avea valori mai ridicate.

5.3.8 Analiza stresului rezidual: componentele verticale

Prin analiza stresului în suprafaţă, prezentată în subsecţiunea 5.3.7, am arătat modul de determinare a stresului de torsiune maximă indus în acoperirile de TiC studiate. Cu toate că nu am făcut referire decât la componentele de suprafaţă, analiza prezentată nu este una de tip biaxial, în sensul că determinarile experimentale efectuate au ţinut cont de prezenţa componentelor triaxiale σ_{33}, σ_{13} şi σ_{23} (sau σ_{31} şi σ_{32}).

Spre deosebire de valorile stresului din suprafaţă care depind de alegerea axelor de coordonate ale probei S_1 şi S_2, valoarea σ_{33}, care reprezintă stresul normal pe suprafaţă (suprafaţa planului (S_1, S_2)), este unic definită şi nu depinde de alegerea arbitrară a axelor din planul probei. Pentru probele studiate, valorile calculate σ_{33} reprezintă stresul normal pe suprafaţa de TiC.

Nu acelaşi lucru se întâmplă cu componentele de torsiune verticală σ_{13} şi σ_{23}. Ca şi în cazul componentelor de suprafaţă, acestea depind de alegerea axelor de coordonate S_1 şi S_2. Ne propunem în această secţiune o analiză a componentelor de torsiune menţionate în funcţie de rotaţia sistemului de referinţă în suprafaţă. Se va considera de data aceasta întreaga matrice a stresului tridimensional:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \sigma_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \tag{5.54}$$

Ca şi în subsecţiunea 5.3.7, executăm o rotaţie în plan a sistemului de referinţă cu unghiul Φ în jurul axei S_3 (diferenţa constă în faptul că de data aceasta vom considera rotaţia tridimensională). Noul sistem de referinţă va fi notat cu $S_\Phi \equiv S_{1\Phi}, S_{2\Phi}, S_3$ şi este caracterizat printr-o matrice de rotaţie ortogonală $R(\Phi)$ (ecuaţia A.4 din anexa A.2). Matricea stresului rezidual definită faţă de noile axe $S_1(\Phi), S_2(\Phi), S_3$ este obţinută prin rotaţia matricii σ^S:

$$\sigma^S = R(\Phi)\sigma^{S_\Phi}R(\Phi)^T, \tag{5.55}$$

şi va avea componentele următoare:

$$\sigma^{S_\Phi} = \begin{pmatrix} \sigma_{11}(\Phi) & \tau_{12}(\Phi) & \tau_{13}(\Phi) \\ \tau_{21}(\Phi) & \sigma_{22}(\Phi) & \tau_{23}(\Phi) \\ \tau_{31}(\Phi) & \tau_{32}(\Phi) & \sigma_{33} \end{pmatrix}. \tag{5.56}$$

Valorile lui $\sigma_{11}(\Phi)$, $\sigma_{22}(\Phi)$ şi $\tau_{12}(\Phi)$ au fost prezentate în secţiunea anterioară (ecuaţiile 5.49, 5.50 şi 5.51). Valoarea normală pe axa S_3 este constantă şi nu depinde de unghiul Φ iar componentele de torsiune verticală sunt date de următoarele relaţii:

$$\tau_{13}(\Phi) = \tau_{13}\cos\Phi + \tau_{23}\sin\Phi, \tag{5.57}$$

$$\tau_{23}(\Phi) = \tau_{23}\cos\Phi - \tau_{23}\sin\Phi. \tag{5.58}$$

O reprezentare schematică a modului în care acţionează componentele σ_{i3} este arătată în figura 5.27.

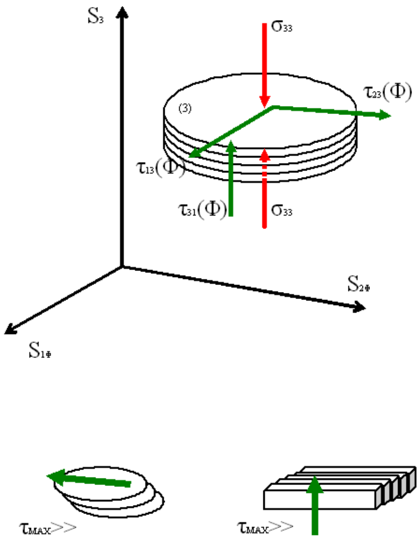


Figura 5.27: Reprezentarea schematică a modului de acţiune a componentelor σ_{i3} raportat la suprafaţa unui disc circular. În partea de jos a figurii este reprezentată o situaţie ipotetică în care valorile maximale ale componentelor de torsiune verticală pot produce alunecări de plane în suprafaţă sau perpendicular pe suprafaţă.

Pentru proba 19.8 valorile componentelor de torsiune τ_{13} şi τ_{23} în funcţie de unghiul Φ sunt reprezentate în figura 5.28. În figură, pentru $\Phi = 0^o$ valorile stresului rezidual sunt egale cu:

$$\begin{aligned} \tau_{13} &= 1356 \ \ \text{MPa}, \\ \tau_{23} &= 1599 \ \ \text{MPa}. \end{aligned} \tag{5.59}$$

reprezentând valorile calculate din măsurătorile de difracţie pentru proba 19.8 (subsecţiunea 5.3.6). La variaţia unghiului Φ se obervă că valorile stresului de torsiune verticală prezintă oscilaţii în jurul lui zero cu perioada de oscilaţie $\Delta\Phi = 2\pi$ (lucru observabil din ecuaţiile 5.57 şi 5.58) şi iau valori în intervalul $[-2096 \text{ MPa}, 2096 \text{ MPa}]$. Valoarea maximă (în modul) a stresului τ_{13} (sau τ_{23}) se notează cu τ_{MAX} şi poate fi determinată din formula analitică 5.57 (sau 5.58) (a se vedea anexa A.5):

$$\tau_{MAX} = \sqrt{\tau_{13}^2 + \tau_{23}^2}. \tag{5.60}$$

Ca şi valoarea maximă a stresului de torsiune în suprafaţă (notată cu τ_{max}), mărimea τ_{MAX} definită în ecuaţia 5.60 reprezină un invariant la rotaţia în

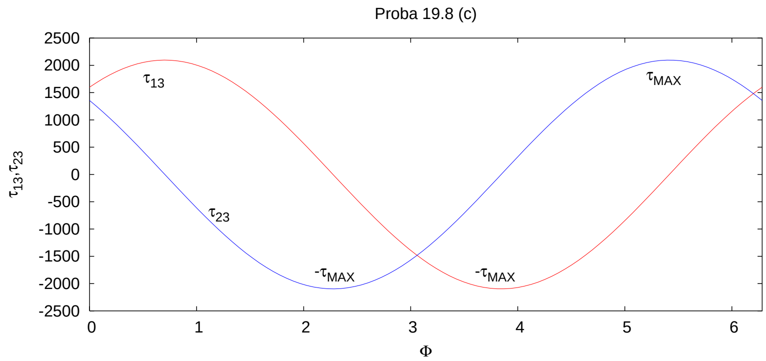


Figura 5.28: Evoluţia componentelor de torsiune verticală, τ_{13} şi τ_{23}, ale matricii stresului rezidual în funcţie de unghiul de rotaţie în suprafaţă al sistemului de referinţă al probei.

plan a sistemului de referinţă. Din ecuaţiile 5.57 şi 5.58 se observă imediat acest lucru:

$$\tau_{13}(\Phi)^2 + \tau_{23}(\Phi)^2 = \tau_{13}^2 + \tau_{23}^2.$$

Valorile stresului perpendicular σ_{33} şi valoarea maximă a stresului de torsiune τ_{MAX} pentru probele măsurate sunt prezentate în tabelul 5.9 din secţiunea următoare. Valorile mari ale stresului de torsiune verticală poate produce alunecări de plane pentru probe texturate, situaţie reprezentată schematic în figura 5.27. Spre deosebire de posibila laminare în suprafaţă a probei în urma acţiunii stresului τ_{12}, componentele τ_{i3} pot provoca laminări în plane paralele cu suprafaţa (strat slab aderent) sau laminări perpendiculare (spargere). Tendinţele de laminare prezentate în figurile 5.27 şi 5.26 sunt tendinţe de alunecări de plane cristaline pe direcţiile pe care stresul de torsiune în material are valori maxime. Pentru probe texturate, alunecările de plane se produc cu precădere pe direcţiile de texturare ale planelor cristaline, caz în care valorile stresului de torsiune ar trebui calculate după aceste direcţii. Cunoaşterea valorii maxime constituie însă un parametru de control fiabil care poate sugera, sau nu, tendinţa de forfecare sau laminare existentă într-un material stresat.

Teoria de calcul a valorilor stresului rezidual folosită în acest capitol presupune existenţa deformaţiilor de tip elastic în materialele studiate. În cazul materialelor texturate şi pentru valori mari ale stresurilor de torsiune, deformaţiile existente vor fi de tip plastic şi teoria aplicată îşi pierde valabilitatea [132].

5.3.9 Tabele de analiză a stresului rezidual

În tabelul 5.8 sunt prezentate rezultatele valorilor stresului rezidual pentru probele de TiC, valori măsurate în sistemul de referinţă al probei, S. În acelaşi tabel sunt trecute şi valorile principale ale matricii stresului rezidual ($\sigma_{A,B,C}$).

Tabelul 5.8: Valorile determinate ale stresului rezidual.

Straturi TiC		Stres măsurat						Valori principale		
Proba	Flux CH_4	σ_{11}^S MPa	σ_{22}^S MPa	$\sigma_{12}^S = \sigma_{21}^S$ MPa	σ_{33}^S MPa	$\sigma_{13}^S = \sigma_{31}^S$ MPa	$= \sigma_{23}^S = \sigma_{32}^S$ MPa	σ_A MPa	σ_B MPa	σ_C MPa
9.8 (111)	Mediu	1574	1588	-1001	1229	2112	2028	3852	2581	-2041
19.8 (200)	Intens	598	796	-326	-554	1599	1356	2081	993	-2234
15.9 (220)	Slab	-4327	-4158	-439	-1554	984	1027	-4461	-4745	-870
19.9 (111)	Intens	-5890	-6209	-1488	-2842	4500	4268	-4570	-11820	1448
19.5 (220)	Intens	-5620	-5331	-349	-2858	1106	1122	-6513	-5111	-2175
9.4 (220)	Mediu	-4529	-4621	-314	-1325	947	1161	-5440	-4257	-779

În tabelul 5.9 sunt prezentate valorile stresului rezidual rezultate în urma analizei prezentate în subsecţiunile 5.3.7 şi 5.3.8. În acelaşi tabel sunt indicate şi caracteristici a straturilor depuse şi ale probelor (expuse în capitolul 4). τ_{max} reprezintă maximul stresului de torsiune al suprafeţei iar τ_{MAX} reprezintă valoarea maximă de torsiune verticală.

Tabelul 5.9: Analiză stres rezidual

Proba	Flux CH_4	Suport	Suprafaţă	σ_{2D} MPa	σ_{33} MPa	τ_{max} MPa	τ_{MAX} MPa
Probe 9.8 şi 19.8							
9.8 Hard Metal	Mediu	**WC**, X D_{WC} mic X=$\beta-\mathrm{Ti_4FeH_{8.5}}$ 2000HV	**TiC** Co_6W_6C, X 2100÷2300HV	1581	1223	1000	2928
				Plan analiză stres [111]			
19.8 Hard Metal	Intens	**WC**, X D_{WC} mare 2000HV	**TiC** Co_3W_3C, X 3100÷3400HV	697	-554	340	2096
				Plan analiză stres [200]			
Compoziţie suport: WC85Co6Ti6 $\alpha_{\mathrm{WC}} \simeq 4.6 \times 10^{-6}/^{o}\mathrm{C}$, $\alpha_{\mathrm{TiC}} \simeq 7.4 \times 10^{-6}/^{o}\mathrm{C}$							
Probe 15.9 şi 19.9							
15.9 Oţel special dur	Slab	$\mathbf{Fe-Cr, Co_3W_3C}$ 550HV	**TiC** (Strat$_{\mathrm{TiC}} \simeq 5\mu$m) 700÷950HV	-4242	-1554	451	1422
				Plan analiză stres [220]			
19.9 Oţel special dur	Intens	$\mathbf{Fe-Cr, Co_3W_3C}$ 550HV	**TiC** Fe-Cr (D_{TiC} mai mici) 1380÷2240HV	-6049	-2842	1496	6202
				Plan analiză stres [111]			
Compoziţie suport: Fe+W6.35Cr4.25Mo5.0Co4.80							
Proba 19.5							
19.5 Oţel inoxidabil	Intens	$\mathbf{Fe-Cr}$ $D_{Fe-Cr} \simeq 200$Å 400HV	**TiC** Fe-Cr D_{Fe-Cr} mai mare 1400HV	-5471	-2858	376	1575
				Plan analiză stres [220]			
Compoziţie suport: Fe80Cr11.7Si0.59Ni0.33Mo1.39							
Proba 9.4							
9.4 Otel-Carbon	Mediu	**Fe-Cr 2%** 380HV	**TiC** Fe-Cr 2% (Strat$_{\mathrm{TiC}} \simeq 5\mu$m) 1060÷1370HV	-4575	-1325	317	1526
				Plan analiză stres [220]			
Compoziţie suport: FeCr11.5C2.05Mn0.30Si0.25							

5.4 Concluzii

În acest capitol a fost prezentat studiul şi rezultatele privind starea stresului rezidual în straturile de TiC depuse pe diverşi suporţi de oţeluri speciale. Depunerea straturilor ultradure a fost făcută prin evaporare chimică la $T \simeq 950 \div 1000^{o}$C (CVD). De menţionat faptul că analiza stresului a fost efectuată triaxial, prin considerarea tuturor componentelor matricii stresului rezidual. Acest lucru este impus prin analiza preliminară a deplasării maximelor de difracţie pentru unghiuri de înclinare Φ pozitive sau negative (despicarea lui $d_{\Psi\Phi}$ în figura 5.7). În literatură, analiza stresului rezidual se efectuează de cele mai multe ori prin metoda biaxială[5]. Deşi despicarea lui $d_{\Psi\Phi}$ este frecvent observată, cel puţin pentru straturile depuse prin CVD, cele două ramuri $d_{\Psi\Phi+}$ şi $d_{\Psi\Phi-}$ sunt de obicei aproximate cu bisectoarea (sau sunt mediate). Câteva exemple de studii triaxiale pentru compuşi de tipul TiCN sunt prezentate în [150, 133, 153, 154]. În cazul probelor de TiC, folosirea metodei biaxiale a condus de fiecare dată la valori mult diferite faţă de valorile obţinute prin analiza triaxială. Rezultatele analizei au fost prezentate în tabelul 5.8 din subsecţiunea 5.3.9. Pe scurt, principalele concluzii sunt următoarele:

- Studiile efectuate pe straturile dure de TiC şi calculele aferente au evidenţiat un stres rezidual în trei dimensiuni, aşa cum rezultă din prelucrările de date prezentate în lucrare;
- Pentru patru din cele şase probe studiate, componentele normale ale stresului sunt de tip compresiv, $\sigma_{jj} < 0$;
- Probele pe suport special dur (9.8 şi 19.8) au arătat un stres de dilataţie de natură termică interpretat ca efect al diferenţei dintre coeficienţii termici ai stratului depus şi ai substratului de oţel.
- Pentru cele două perechi de probe cu suporţi de oţel identici (9.8; 19.8) şi (15.9; 19.9) se constată scăderea valorilor stresului rezidual prin folosirea unui flux de metan mai mare în timpul procesului de depunere. Mai exact, creşterea fluxului de metan se materializează prin inducerea unei componente compresive a componentelor normale

[5] Metoda $\sin^2$ pentru determinarea stresului rezidual este foarte des folosită în studiile de specialitate (a se vedea, de exemplu, [131, 137, 152]).

ale stresului în straturile de TiC depuse. Tendinţa de comprimare a reţelei poate fi asociată în aceste situaţii cu mecanismul de blocare a propagării dislocaţiilor[6] asociat unei durităti crescute a suprafeţelor de TiC depuse în flux intens (a se vedea valorile durităţii în tabelul 5.9).

- Inducerea unei componente compresive a stresului normal în urma depunerilor în flux intens ar putea fi corelată cu procesele de difuzie ale carbonului din suport[7];

- Existenţa unei faze minoritare în stratul depus sau în apropierea acestuia induce apariţia unei componente compresive a stresului în suprafaţă;

În literatura de specialitate este în general acceptat faptul că stresul compresiv în straturile ultradure de tipul TiCN depuse prin reacţii chimice activate termic (CVD) este mai mic decât stresul compresiv al straturilor depuse prin evaporare fizică[8] (PVD) [152, 155]. Temperatura ridicată folosită pentru activarea reacţiilor chimice, procesele chimice de apariţie a fazei cristaline şi procesele de interdifuzie la interfaţă par a fi câteva argumente suficiente pentru apariţia componentelor de forfecare nenule în straturile depuse prin CVD[9] [133, 150]. În ceea ce priveşte analiza efectuată pentru straturile de TiC în cadrul capitolului de faţă, s-a constatat existenţa stresului de forfecare, atât în suprafaţă (τ_{12}) cât şi perpendicular pe aceasta (τ_{13} şi τ_{23}). Analiza stresului de forfecare a fost efectuată în subsecţiunile 5.3.7 şi 5.3.8 şi a avut drept scop calcularea valorilor maximale ale acestora în funcţie de rotaţia în plan a sistemului de referinţă. Rezultatele analizei stresului de forfecare sunt:

- Toate straturile ultradure de TiC depuse prin MT-CVD la temperaturi în jurul valorii de 1000^{o}C prezintă stres de forfecare sau de torsiune.

[6]Pentru mecanismele de creştere a durităţii microstructurale a se vedea secţiunea 4.1.2 sau [108].

[7]În timpul procesului de formare a fazei cristaline la suprafaţă, există un proces de interdifuzie a carbonului şi titanului între strat şi substrat [127]. Corelat cu aceasta, concentraţia crescută de vapori de carbon în apropierea interfeţei, pentru depunerea în flux intens, ar putea conduce la comprimarea reţelei TiC.

[8]Stresul compresiv în straturile de TiCN depuse prin metode fizice se datorează în primul rând bombardamentului de atomi din timpul procesului de formare al fazei cristaline la suprafaţă.

[9]În [133] componentele de forfecare nenule ale stresului rezidual sunt explicate prin temperatura de lucru ridicată din timpul procesului de depunere prin CVD.

- Valorile maximale ale stresului[10] de torsiune a suprafeţei, τ_{12}, sunt de aproximativ 350 MPa pentru probele analizate după direcţiile (200) sau (211) şi au valori de peste 1000 MPa pentru probele analizate după planele (111).

- Valorile maximale ale stresului de forfecare perpendiculară, τ_{i3}, sunt de aproximativ 1500÷2000 MPa pentru probele analizate după direcţiile (200) şi (220) şi de peste 2900 MPa pentru probele analizate după direcţiile (111).

- Nu s-a găsit o corespondenţă clară între fluxul de metan folosit în procesul depunerii stratului de TiC şi valorile stresului de torsiune. În schimb, se poate vorbi de valori crescute ale stresului de forfecare atunci când analiza acestuia este efectuată după planele cristaline (111)[11].

- Alte procese care ar putea influenţa valorile stresului de forfecare sunt legate de relaxarea reţelei în apropierea interfeţei şi de posibila dependenţă de grosimea stratului depus. În [153] se sugerează existenţa unei corespondenţe univoce între stresul de forfecare şi grosimea stratului. Investigaţii suplimentare sunt necesare pe această linie.

[10]Pentru evitarea efectelor distructive, valorile stresului de torsiune trebuie să fie mai mici de 5000MPa.

[11]Planele (111) sunt plane cu tendinţa maximă de alunecare în structura cristalină a carburii de titan [106] şi acest lucru ar putea influenţa valorile stresului de forfecare aferent. O legătură între planele de alunecare (1011) ale structurii hexagonale αTi şi valorile stresului de forfecare este prezentată în [156]. În aceeaşi ordine de idei, relaxarea stresului de forfecare este prezentată în [106] prin deformare plastică pe direcţiile planelor principale de alunecare ale structurii ZrN.

Capitolul 6

Concluzii generale

În lucrare au fost prezentate rezultatele ştiinţifice referitoare la studiul a două tipuri de straturi speciale formate din materiale ceramice supraconductoare şi materiale ultradure.

*****

Din clasa materialelor supraconductoare au fost investigate sistemele de ceramici pe bază de ytriu (clasa YBCO) şi bismut (clasa BSCCO). Prezentarea rezultatelor obţinute a fost efectuată în capitolul 3 al lucrării. Cele două tipuri de materiale au fost sintetizate în laborator prin tehnologii de preparare specifice ceramicilor clasice combinate cu metoda presării la cald[1]. O atenţie deosebită a fost acordată detalierii metodologiilor de depunere a straturilor supraconductoare din ţintele obţinute. Investigarea a fost efectuată prin considerarea influenţelor pe care diversele procese de neacomodare dintre strat şi suport sau tipul suporţilor folosiţi le pot avea asupra calităţii straturilor obţinute. Scopul principal al studiilor efectuate a fost identificarea şi optimizarea proceselor de depunere.

*

Pentru materialul supraconductor din clasa YBaCuO s-au obţinut densităţi mergând până la 97% din densitatea teoretică de radiaţii X şi temperatura critică în intervalul $(92{,}5 \div 93)^{\circ}$C. Ţintele de înaltă puritate obţinute au

[1]Realizarea ţintelor şi a straturilor din materialele ceramice pe bază de ytriu şi bismut a constituit, la nivelul anilor 96-97, o activitatea de pionierat în domeniul ceramicelor supraconductoare.

fost folosite în scopul realizării de straturi supraconductoare prin pulverizare catodică în radiofrecvenţă.

*

Depunerile efectuate prin pulverizare catodică ale YBCO au fost efectuate pe suport de $LaAlO_3$. Pentru preîntâmpinarea efectelor nedorite ale bombardamentului cu ioni negativi depunerile au fost făcute în configuraţii speciale ("off-axis" şi "off center"). Temperatura de lucru în timpul proceselor de depunere "in-situ" a fost T > 700°C iar atmosfera din incintă a fost un amestec de Ar şi O_2. În fază normală stratul are comportament metalic iar temperatura de începere a tranziţiei este de T_{co} = 89 K. Straturile depuse au relevat conservarea stoechiometriei la nivelul ţintei.

Depunerile "ex-situ" ale straturilor de YBCO pe suport de $LaAlO_3$ prin pulverizare catodică au fost efectuate la temperatura camerei în atmosferă de Ar şi au necesitat tratamente de oxigenare ulterioare pentru recristalizare şi refacerea fazei ortorombice. În funcţie de concentraţia de oxigen folosită în timpul post-tratamentului rezistenta electrică poate să atingă sau nu valoarea de zero la scăderea temperaturii sub nivelul temperaturii critice. S-au obţinut astfel straturi cu T_c = 77 K şi T_{co} = 79 K. S-a constatat îmbunătăţirea comportamentului metalic din faza normală în acelaşi timp cu creşterea temperaturii de rezistenţă zero, T_{co}. Cele mai bune rezultate au fost obţinute pentru presiunea de oxigen 29 Pa şi temperatura de 750°C [53], [35]. Pe aceste straturi s-au obţinut densităţi de curenţi critici cu valori foarte bune (J_c(77 K)= 1,5 x 10^6A/cm^2), ceea ce a permis utilizarea lor în aplicaţiile de microunde [53].

*

O altă metodă de obţinere a straturilor subraconductoare de YBCO a fost depunerea chimică din soluţie pe suport de YSZ cu strat tampon de CeO_2 [35]. Pentru controlul fenomenului de segregare din timpul procesului de piroliză s-au efectuat investigări ale comportamentului la descompunerea termică a gelului depus prin analiza TG-ATD. Straturile obţinute prezintă o tranziţie de fază foarte îngustă (ΔT= 1,5 K şi T= 90,5°C). S-a constatat o bună cristalinitate şi formarea fazei supraconductoare orientată după axa *c*.

*

Straturile din supraconductorii de tip BSCCO prezentate în lucrare au fost depuse prin pulverizare catodică pe suporţi de MgO. Datorită prezenţei fazelor fără proprietăţi supraconductoare, ţinta pe baza de bismut necesită de regulă tratamente termice ulterioare. S-a observat prezenţa fazei cu temperatură critică înaltă (2223) în urma tratamentelor efectuate în incinte închise cu atmosferă de vapori de plumb. S-a constatat creşterea temperaturii critice odată cu creşterea concentraţiei de cupru, corodarea stratului pentru temperaturi mai mari de 750°C şi devieri de la stoechiometrie in jurul valorii de 300°C. Consevarea stoechiometriei s-a realizat prin termalizarea fasciculului de elemente în timpul procesului de depunere. Straturi optime au fost obţinute prin corectarea concentraţiei compoziţionale a ţintei.

Comparaţia metodelor de depunere pentru straturile pe baza de bismut în configuraţiile "in-situ" şi "ex-situ" a relevat obţinerea unui material cu parametri doriţi în cazul "in-situ", caz în care se obţine faza 2223 fără alte faze minoritare şi o lărgime a tranziţiei supraconductoare mai îngustă [36].

*

Straturile obţinute au fost caracterizate structural, morfologic (SEM) şi electric atât în scopul determinării principalilor parametri cât şi în scopul realizării de heterostructuri şi dispozitive de microunde. În lucrare au fost prezentate rezultatele cele mai reprezentative în ceea ce priveşte proprietăţile supraconductoare ale straturilor obţinute. Alte metode de depunere care nu au dat rezultate satisfăcătoare au fost ablaţia laser, "sol-gel" (pentru BSCCO) sau pulverizare catodică pe alte tipuri de suporţi.

*

În ultima secţiune a capitolului 3 s-au prezentat rezultatele referitoare la realizarea unei aplicaţii a straturilor de ytriu, şi anume, obţinerea unei heterostructuri de tipul supraconductor-feroelectric [53]. Aceasta a fost obţinută prin depunerea succesivă a unui strat de YBCO şi a unui strat de PZT pe suport de $LaAlO_3$ monocristalin cu strat tampon de CeO_2. Metoda folosită a fost pulverizarea catodică în radiofrecvenţă cu magnetron, o atenţie deosebită fiind acordată optimizării procesului de depunere al stratului de PZT. S-au studiat proprietăţile de conducţie în fază normală şi supraconductoare şi au fost efectuate investigaţii prin difracţie de radiaţii X cât şi măsurători ale polarizării şi constantei dielectrice pentru stratul feroelectric. Aplicarea unei tensiuni externe V_g pe electrodul poartă al heterostructurii duce la variaţia numărului de purtători în canalul de conducţie şi implicit la variaţia temperaturii critice în funcţie de câmpul aplicat. Datorită stării de polarizare a stratului feroelectric au fost puse în evidenţă variaţii ale rezistenţei electrice şi temperaturii critice pentru stratul de YBCO. Acestea au fost explicate în termenii efectului de câmp datorat sarcinilor induse de polarizare. A fost identificată existenţa unui ciclu de histerezis al temperaturilor critice asemănător ciclului de histerezis al polarizării materialului feroelectric.

*****

Partea a doua a tezei a fost dedicată studiului şi caracterizărilor straturilor ceramice din clasa materialelor ultradure, mai exact a acoperirilor de carbură de titan. Rezultatele obţinute au fost incluse în capitolele 4 şi 5. Probele studiate au reprezentat oţeluri speciale pe care s-au făcut depuneri de carbură de titan prin CVD. Investigaţiile structurale şi microdurimetrice prezentate în capitolul 4 au avut drept scop analiza modului în care structura suporţilor utilizaţi şi condiţiile folosite în timpul procesului de depunere le pot avea asupra proprietăţilor straturilor de TiC.

Investigaţiile efectuate au demonstrat durificarea crescută a probelor de oţel pentru depunerile prin CVD efectuate în flux intens şi obţinerea straturilor eficiente în flux mediu [120]. A fost identificat un efect de blocare a formării fazei cristaline de TiC în prezenţa cromului în exces. S-a presupus în acest caz diminuarea activităţii atomilor de carbon care contribuie la formarea legăturilor chimice.

În acelaşi capitol au fost prezentate în secţiunea 4.3 rezultatele obţinute în cazul studiului unei metode de durificare a suprafeţelor metalice prin cianurare [125]. Metoda a constat în depunere termochimică la temperatură de 500°C.

*

În ultimul capitol al tezei (capitolul 5) au fost prezentate studii ale stării stresului rezidual în acoperirile de carbură de titan. În secţiunea 5.3 au fost prezentate modul de calcul al macrostresului şi rezultatele obţinute pentru fiecare probă în parte. Analiza stresului rezidual a fost efectuată triaxial prin calcularea tuturor elementelor matricii deformaţiilor elastice şi macrostresului. S-a constatat că analiza biaxială, prin medierea liniilor de despicare ale distanţei interplanare măsurate prin difracţie de radiaţii X, duce la rezultate incorecte. În aceeaşi secţiune a fost efectuată o analiză detaliată a componentelor de forfecare ale tensiunilor interne reziduale şi a fost propus un formalism original pentru calculul valorilor maximale ale stresului de forfecare în suprafaţă şi ale stresului de forfecare perpendiculară.

În finalul capitolului 5 analiza şi interpretarea rezultatelor a fost efectuată în strânsă corelaţie cu rezultatele care au fost obţinute în capitolul 4 al lucrării. Au fost identificate câteva mecanisme de apariţie a tensiunilor interne. Concentraţia mare a ionilor de carbon în timpul procesului de depunere a TiC în flux intens de metan conduce la accelerarea procesului de difuzie a acestora şi la contracţia reţelei de TiC formate pe suprafaţa oţelului (stres compresiv). Tendinţa de comprimare a reţelei se manifestă, de asemenea, în urma impurificării suprafeţei sau interfeţei strat-suport cu faze minoritare apărute în urma reacţiilor chimice din timpul depunerii prin CVD. Pe de altă parte, stresul de dilataţie observat în două din probele studiate a fost interpretat în termeni structurali fiind datorat diferenţelor mari dintre coeficienţii de dilatare termică ai stratului şi substratului.

Componentele de torsiune ale stresului rezidual, natura şi mecanismele de apariţie ale acestora sunt generate de fenomenele de interfată, de dimensiunea stratului depus şi/sau de dimensiunea medie de cristalit. Investigaţii suplimentare în acest sens sunt necesare. S-a demonstrat însă existenţa unui efect de creştere a valorilor stresului de torsiune atunci când acesta se manifestă pe direcţia planelor cristaline ale TiC cu tendinţă maximă de alunecare. Nu a fost identificată o legătură directă între condiţiile de depunere (fluxul de metan) şi valorile măsurate ale stresului de torsiune.

Lucrări publicate

- C. Constantin, L. Rîbco, R. Ramer, L. Pintilie, I. Matei, M. Alexe, I. Pintilie, C. Dragnea şi M. Stegărescu, "Ferroelectric oxide compounds with perowskite IV structure. A study of researches on the pyroelectric materials, merit figure improving trends", *Studii şi cercetări de Fizică*, Editura Academiei Române 44:325, (1992).

- C. Constantin, L. Rîbco, R. Ramer, M. Stegărescu, I. Matei şi L. Trupină, "Pyroelectric detectors from RF sputtered PZT materials ", *Analele Universităţii Bucureşti*, Proc. ROCAM 7:244, (1997).

- C. Constantin, L. Rîbco, R. Ramer, M. Stegărescu, I. Matei şi L. Trupină, "Superconductor BSCCO Thin Films obtained by RF Sputtering ", *Key Eng. Mater.*, 132-136:1251, (1997).

- C. Constantin, L. Rîbco, R. Ramer, M. Stegărescu, I. Matei şi L. Trupină, "Pyroelectric Detectors from RF Sputtered PZT Materials ", *Key Eng. Mater.* 132-136:1120, (1997).

- C. Constantin, R. Ramer, E. Dimitriu, I. Matei, L. Trupină şi M. Stegărescu, "Superconductor-Ferroelectrics Heterostructures ", *Ferroelectrics*, 225:279, 1999.

- M. Stegărescu, L. Trupină, E. Dimitriu şi C. Constantin, "Synthesis and properties of YBCO type superconductor thin films ", *Roum. J. Phys.*, 45(9-10):723, (2000).

- M. Popescu, A. Lörinczi, F. Sava, M. Stegărescu, M. Iovu, M. Leonovici, Th. Halm şi W. Hoyer, "Structure and properties of $As_{25}Te_{35}Si_{40}$ glass ", *J. of Non-Crystal. Solids*,6(326-327):389, (2003).

- M. Popescu, W. Hoyer, M. Stegărescu, A. Cornet şi N. Broll, "Diffraction de rayons X sur les plaquettes de fer durifiées par cyanuration ", *în curs de publicare în J. de Physique IV*, (2004)

- M. Stegărescu şi W. Hoyer, "Influence of TiC deposition by CVD on *Hartmetal* type steel substrate ", *J. Optoelectron. Adv. Mater.* **6**, 493 (2004)

Bibliografie

[1] K. Onnes. *Leiden Comm.*, 122b:124c, 1911.

[2] J. Bednorz and K. Müller. *Zeitschrift fur Physik B*, 64:189, 1986.

[3] C. Kittel. *Introducere în fizica solidului.* Editura tehnică, Bucureşti, 1972.

[4] P.W. Anderson. *The Theory of Superconductivity in High T_c Cuprates Superconductors.* Princeton University Press, Princeton, 1997.

[5] A.V. Novac. *Modele conceptuale în supraconductibilitate.* Editura tehnică, Bucureşti, 1995.

[6] F. London and H. London. *Z. Phys.*, 96:359, 1935.

[7] H. London. *Proc. Roy. Soc. London*, A176:522, 1940.

[8] J.W. Lynn, P. Allen, F. Bedard, D. Berlitz, J. Crow, and R. Ferrell. *High Temperature Superconductivity.* Springer Verlag, New York, 1996.

[9] N.P. Plakida. *High Temperature Superconductivity.* Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.

[10] J. Bardeen, L.N. Cooper, and J.R. Scrieffer. *Phys. Rev.*, 108:1175, 1957.

[11] V.Z. Kresin, H. Morawitz, and S.A. Wolf. *Mechanisms of conventional and high - T_c superconductivity.* Oxford University Press, New York, 1993.

[12] V.Z. Kresin and S.A. Wolf. *Fundamentals of Superconductivity.* Plenum Press, New York and London, 1990.

[13] P.C. Fung and W.Y. Kwork. 4(6):415, 1991.

[14] B.J. Batlogg, R. Buhrman, J. Clem, D. Gubse, D. Larbalestier, D. Liebenberg, and J. Rowell. *J. Supercond.*, 10(6):583, 1997.

[15] D. R. Harshman and P. Mills. *Phys. Rev. B*, 45, 1992.

[16] C.W. Chu. *J. Supercond.*, 12(1):85, 1999.

[17] H. Yamamuchi and M. Karppinen. *Supercond. Sci. Technol.*, 13:R33, 2000.

[18] V. Sandu. *Contribuţii la studiul fenomenelor de transport în supraconductorii cu temperatură critică înaltă dopaţi cu elemente uşoare (Li).* PhD thesis, Institutul de Fizică Atomică, Bucureşti, 1997.

[19] V.S. Kresin and H. Moravitz. *Phys. Rev. B*, 37:7854, 1988.

[20] J. Hudeau, C. Chaillout, J. Caponi, and M. Marizio. *Solid State Commun.*, 64:1349, 1987.

[21] Y.K. Sun and W.Y. Lee. *Physica C*, 212:37, 1993.

[22] M.L. Mandich, A.M. Dedantolo, R.M. Fleming, and P. Marsu. *Phys. Rev. B*, 38:5031, 1988.

[23] M. Murakami. *Supercon. Sci. Technol.*, 5:185, 1992.

[24] Y.K. Fang, K.H. Chen, S.B. Hwang, S.J. Wu, C.R. Liu, W.T. Lin, and J.R. Chen. *Thin Solid Films*, 208:228, 1992.

[25] H.W. Zandbergen, R. Gronsky, K. Wang, and G. Thomas. *Nature*, 331:596, 1988.

[26] K. Char, M. Lee, R.W. Barton, A.F. Marshall, J. Bozovik, R.H. Hammon, M.R. Beasley, and T.H. Geballe. *Phys. Rev. B*, 38:834, 1988.

[27] M. Onoda, A. Yamamoto, and E. Takayama-Muromachi. *Jap. J. Appl. Phys.*, 27:L833, 1988.

[28] K.J. Mai, J. Nakai, T. Kanashima, S. Sueno, and A. Ono. *Jap. J. Appl. Phys.*, 27:L1661, 1988.

[29] C. Namgung, J.T.S. Irvine, E.E. Lachowsky, and A.R. West. *Supercond. Sci. Technol.*, 140:2, 1989.

[30] V. Petricek, Y. Gao, P. Lee, and P. Cooper. *Phys. Rev. B*, 42:387, 1990.

[31] *Ceramic Fabrication Processes, Treatise on Materials and Technology*, volume 9. Academic Press, Ed. F.Y. Way, 1976.

[32] L.N. Bulaevskii, L. L. Daemen, M. P. Maley, and J.Y. Coulter. *Phys. Rev. B*, 48:13798, 1993.

[33] G.V. Aldica. *Sinteza şi studiul materialelor supraconductoare cu temperatură critică înaltă.* PhD thesis, Institutul de Fizică Atomică, Bucureşti, 1996.

[34] H. Fjellvag, P. Karen, A. Kjekshus, P. Kofstad, and T. Norby. *Acta Chem. Scand. A*, 42:178, 1988.

[35] M. Stegărescu, L. Trupină, E. Dimitriu, and C. Constantin. *Roum. J. Phys.*, 45(9-10):723, 2000.

[36] C. Constantin, L. Rîbco, R. Ramer, M. Stegărescu, I. Matei, and L. Trupină. *Key Eng. Mater.*, 132-136:1251, 1997.

[37] L. Chopra and I. Kasturi. *Thin Film Phenomena.* Mc. Graw Hill, New York, 1973.

[38] *High T_c Supercond.*, volume IV. Am. Inst. Phys., New York, 1989.

[39] *Handbook of Thin Film Process Technology.* IOP Publishing Ltd., New York, 1995.

[40] R. Wördenweber. *Supercond. Sci. Technol.*, 12:R86, 1999.

[41] E.K. Hollmann, S.V. Razumov, and A.V. Tumarkin. *Physica C*, 338:246, 2000.

[42] H. Asano, M.Asachi, Y. Katoh, and O. Michikami. *Jap. J. Appl. Phys.*, 27:L 1482, 1989.

[43] N. Nayakava, K. Nakamura, K. Ogawa, and S. Tukahashi. *Jap. J. Appl. Phys.*, 39:L 943, 1990.

[44] A.Y. Ilyushechkin, J.A. Alarco B. William and, T. Yamashita, and P. Talbot. *Procc. CIMTEC*, 1998.

[45] R.W. Simon, C.E. Platt, A.E. Lee, K.P. Daly, M.S. Wire, J.W. Luine, and M. Urbanik. *Appl. Phys. Lett.*, 53:2677, 1988.

[46] O. Michikami, M. Asaschi, and H. Asano. *Jap. J. Appl. Phys.*, 29:L298, 1990.

[47] P.R. Broussard, V.C. Cestone, L.H. Allen, and M.E. Reeves. *Mater. Res. Soc.*, 275(Symp. Proc.):505, 1992.

[48] J. A. Alarco, G. Brorsson, P.A. Nilsson Z.G. Ivanov, E. Olsson, and M. Lofgren. *Appl. Phys. Lett.*, 61:723, 1992.

[49] C.A. Copetti, and J. Schubert H. Soltner, W. Zander, O. Hollricher, Ch. Buchal, H. Schulze, N. Tellman, and N. Klein. *Appl. Phys. Lett.*, 63:1429, 1993.

[50] A.J. Basovich, S.V. Gaponov, L. Jastrabik, M. Jelinek, N.A. Kiselev, E.B. Kluenkov, O.I. Lebedev, L.A. Mazo, L. Soukup, M.D. Strikovskij, V. Talanov, and A.L. Vasiliev. *Thin Solid Films*, 228:193, 1993.

[51] J.B. Langhorn and P.J. McGinn. *Physica C*, 323:79, 1999.

[52] H. Adachi, S. Koniki, T. Mitsuyu, and K. Wasa. *Jap. J. Appl. Phys. Lett.*, 27:L 1883, 1988.

[53] C. Constantin, R. Ramer, E. Dimitriu, I. Matei, L. Trupina, and M. Stegărescu. *Ferroelectrics*, 225:279, 1999.

[54] J. Narayan, N. Biunno, R. Singh, O.W. Holland, and O. Auciello. *Appl. Phys. Lett.*, 51:1845, 1987.

[55] D. Strikovski, E.B. Kluenkov, S.V. Gaponov, J. Schubert, and C.A. Copetti. *Appl. Phys. Lett.*, 63:1142, 1993.

[56] I. Holzapfel, B. Roas, L. Schulz, P. Bauer, and G. Saemanischenko. *Appl. Phys. Lett.*, 61:3178, 1992.

[57] A. Gupta, J. Baseman, M.I. Lutwyche, and R. B. Laibowitz. *Appl. Phys. Lett.*, 55:2450, 1989.

[58] J.M. Phillips, M.P. Siegal, R.B. van Dover, T.H. Tiefel, J.H. Marshall, C.D. Brandle, G. Berkstresser, A.J. Strauss, R.E. Fahey, S. Sengupta, A. Cassanho, and J.P. Jenssen. *J. Mater. Res.*, 7:2650, 1992.

[59] K. Fukumoto, T. Imura, and Y. Osaka. *Jap. J. Appl. Phys.*, 27:L1404, 1988.

[60] F. J. Gotor, P. Odier, and M. Gervais. *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 2:424, 1994.

[61] H. Abe, T. Tsurjoka, and I. Nakamori. *Jap. J. Appl. Phys.*, 27:L1473, 1988.

[62] J. Phillips. *J .Appl. Phys.*, 79(4):1829, 1996.

[63] M. Naito, S. Arnason, R. Rosethal, R. Burton, M.R. Beasley, T.H. Geballe, and R.N. Rammond. *Appl. Phys. Lett.*, 51:852, 1989.

[64] S.W. Chan, M. Hwang, and L. Nazar. *Jap. Appl. Phys.*, 65:4719, 1989.

[65] T. Kamado, K. Stesune, T. Mirao, and K. Wasa. *J. Ceram. Soc. Jap.*, 96:47, 1990.

[66] A.P. Kentgens, A. Carinn, and B. Dam. *J. Cryst. Growth*, 91:335, 1988.

[67] G. Li, X. Xi, K. Geerk, and G. Binker. *Appl. Phys. Lett.*, 55:310, 1989.

[68] G. Bucker and W. Gope. *Surface Sci.*, 181:530, 1987.

[69] I. Sankawa, T. Kanaka, T. Matsura, and K. Ishihara. *Jap. J. Appl. Phys.*, page L1033, 1988.

[70] R. Ramesh et al. *Appl. Phys. Lett.*, 55:1138, 1989.

[71] K. Harada, N. Fujimori, and S. Yazu. *Jap. J. Appl. Phys. Lett.*, 27:L1524, 1998.

[72] S.B. Ogale, R.D. Vispute, and R.R. Rao. *J. Appl. Phys. Lett.*, 57:L1805, 1990.

[73] W. Tao, M.P. Yuan, H.T. Huang, X.Z. Liao, X.M. Xie, H. L. Zhou, and Z.L. Wu. *Appl. Phys. Lett.*, 62:894, 1993.

[74] R.H. Hammond and R. Bormann. *Physica C*, 162-164:703, 1989.

[75] I.A. Chaban. *J. Supercond.*, 11(2):239, 1998.

[76] Y. Hakuraku, S. Hogo, D. Mitaki, and T. Ogushi. *Jap. J. Appl. Phys. Lett.*, 29:L 600, 1990.

[77] C. Constantin, L. Rîbco, R. Ramer, M. Stegărescu, I. Matei, and L. Trupină. *Analele Universităţii Bucureşti*, Proc. ROCAM 7:244, 1997.

[78] Lin Li. *Mat. Sci. Eng.*, 29:153, 2000.

[79] C. Constantin, L. Rîbco, L. Pintilie, M. Alexe, I. Pintilie, C. Dragnea, R. Ramer, and M. Stegărescu. *Physics Studies and Researches*, 44:325, 1992.

[80] C. Constantin, L. Rîbco, R. Ramer, M. Stegărescu, I. Matei, and L. Trupină. *Key Eng. Mater.*, 132-136:1120, 1997.

[81] S.L. Miller, R.D. Nasby, and J.R. Schwank. *J. Appl. Phys.*, 68(12):2464, 1990.

[82] D. S. Rickerby and A. Matthews. *Advanced Surface Coatings: Handbook of Surface Engineering*. Glasgow, G. B., 1995.

[83] H. Holleck. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (6):2661, 1986.

[84] M. Bălăceanu, M. Braic, D. Macovei, M. J. Genet, A. Manea, and D. Pantelică. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 4 (1):107, 2002.

[85] V. Braic, M. Bălăceanu, I. Tudor, A. Popescu, M. Braic, G. Pavelescu, and R. Zamfir. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 4 (1):115, 2002.

[86] J. M. Legér and B. Blanzat. *J. Mater. Sci. Lett.*, 13:1688, 1688.

[87] H. O. Pierson. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. Noyes Publications, Westwood, New Jersey, USA, 1996.

[88] H. O. Pierson. *Handbook of Chemical Vapour Deposition*. Noyes Publications, NJ, 1992.

[89] J. M. Lopez and F. J. Gordillo-Vasquez. *Appl. Surf. Sci.*, 172:110, 2001.

[90] D. E. Wolfe and J. Singh. *Surf. and Coatings Technol.*, 124:142, 2000.

[91] Y. Suda and H. Kawasaki. *Thin Solid Films*, 374:282, 2000.

[92] F. Santerre and M. A. El Khakani. *Appl. Surf. Sci.*, 148:24, 1999.

[93] I. Dahan, U. Admon, N. Frange, J. Sariel, and M. P. Dariel. *Thin Solid Films*, 377-378:687, 2000.

[94] D. Chicot, Y. Bénarioua, and J. Lesage. *Thin Solid Films*, 359:228, 2000.

[95] W. J. Meng, R. C. Tittsworth, and L. E. Rehn. *Thin Solid Films*, 377-378:222, 2000.

[96] D. J. Kim, Y. Cho, M. Lee, J. Hong, Y. Kim, and K Lee. 116-119:906, 1999.

[97] W. Jiang and P. Molian. *Surf. and Coating Technol.*, 135:139, 2001.

[98] G. Radhakrishnan and P.M. Adams. *Appl. Phys. A*, 69:S33, 1999.

[99] H. Ishida and K. Terakura. *Phys. Rev. B*, 36(8):4403, 1987.

[100] M. Tagawa and M. Okuzawa. *Phys. Rev. B*, 63, 2001.

[101] A. Dunand, H. D. Flack, and K. Yvon. *Phys. Rev. B*, 31(4):2299, 1985.

[102] J. E. Sundgren and H.T.G. Hentzell. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4:2259, 1986.

[103] *Materials Science and Engineering: An Introduction.* John Wiley and Sons, 1997.

[104] L. E. Toth. *Transition Metal Carbides and Nitrides.* Academic Press, N. Y., 1971.

[105] A. Kelly and N. H. MacMillan. *Strong Solids.* Oxford Science Publications, Oxford, 1986.

[106] A. J. Perry and M. Jagner. *Thin Solid Films*, (171):197, 1989.

[107] R. Hauert and J. Patscheider. *Adv. Eng. Mater.*, 2:247, 2000.

[108] H. W. Hugosson. *A Theoretical Treatise on the Electronic Structure of Designer Hard Materials*. PhD thesis, Uppsala University, 2001.

[109] H. A. Jehn. *Surf. and Coatings Technol.*, 131:433, 2000.

[110] S. Hogmark, S. Jacobson, and M. Larsson. *Wear*, (246):20, 2000.

[111] H. Surm, O. Kessler, F. Hoffmann, and P. Mayr. *Adv. Eng. Mater.*, 2:814, 2000.

[112] K. Versprille, H. X. Ji, and C. C. Amato-Wierda. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 581:339, 2000.

[113] K. H. Habig. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4 (6):2832, 1986.

[114] B. M. Callois, R. Mathur, S. R. Lee, and J. Y. Yoo. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 132:49, 1989.

[115] M. Braic, V. Braic, M. Bălăceanu, G. Pavelescu, and A. Vlădescu. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 5 (5):1399, 2003.

[116] M. Braic, S. Zamfir, M. Bălăceanu, V. Braic, G. Pavelescu, A. Zamfir, and A. Vlădescu. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 5 (2):503, 2003.

[117] K. Sangwal. *Mater. Chem. Phys.*, 63:145, 2000.

[118] K. Sangwal. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 4 (4):875, 2002.

[119] M. Popescu, A. Lörinczi, F. Sava, M. Stegărescu, M. Iovu, M. Leonovici, Th. Halm, and W. Hoyer. *J. Non-Crystalline Solids*, 326-327:389–393, 2003.

[120] M. Stegărescu and W. Hoyer. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 6(2):493, 2004.

[121] M. Samandi and A. B. Shedden. *Surf. and Coating Technol.*, 59:261, 1993.

[122] M. E. Chabica and D. L. Williamson. *Surf. and Coating Technol.*, 51:24, 1992.

[123] D. L. Williamson and J. A.Davis. *Surf. and Coating Technol.*, 103-104:178, 1998.

[124] H. Pelletier, M. Bach, J. J. Grob, and P. Mille. *J. Phys. IV*, 10:245, 2000.

[125] M. Popescu, W. Hoyer, M. Stegărescu, A. Cornet, and N. Broll. *în curs de publicare în J. de Physique IV*, 2004.

[126] P. A. Steinmann and H. E. Hintermann. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 3 (6):2394, 1985.

[127] O.H. Kessler, F.T. Hoffmann, and P. Mayr. *Surf. and Coatings Technol.*, 120-121:366–372, 1999.

[128] Y. D. Wang and R. Lin Peng. *Acta Materialia*, 50:1717, 2002.

[129] P. J. Withers and K. D. H. Bhadeshia. *Mater. Sci. and Technol.*, 17:366, 2001.

[130] P. J. Withers and K. D. H. Bhadeshia. *Mater. Sci. and Technol.*, 17:355, 2001.

[131] D. S. Rickerby, B. A. Bellamy, and A. M. Jones. *Surf. Eng.*, 3(2):138, 1987.

[132] I. C. Noyan and J. B. Cohen. *Residual Stress.* Springer Verlag Inc., New York, 1987.

[133] A. J. Perry. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8(4):3186, 1990.

[134] P. V. Houtte and L. de Buyser. *Acta Metall. Mater.*, 41:323, 1993.

[135] F. A. Kandil, J. D. Lord, A. T. Fry, and V. V. Grant. Technical report, NPL Report MATC(A), 2001.

[136] S. Ejiri, J. He, T. Sasaki, and Y. Hirose. *Special Issue on Material Evaluation by X-ray and Neutron Difraction*, 6(4):237, 2000.

[137] T. J. Vink and M. A. J. Somers. *J. Appl. Phys.*, 70(8), 1991.

[138] J. A. Sue. *Surf. and Coatings Technol.*, 54-55:154, 1992.

[139] M. B. Prime. *Appl. Mechanics Rev.*, 52(2):75, 1999.

[140] T. Hirsch and P. Mayr. *Surf. and Coatings Technol.*, 36:729, 1988.

[141] A. Larsson and S. Ruppi. *Thin Solid Films*, (402):203, 2002.

[142] V. Lyubimov, S. E. Spassky, and A. L. Yerokhlin. *Thin Solid Films*, (207):117, 1992.

[143] H. W. Hugosson and P. Korzhavyi. *Phys. Rev. B*, 63:165116, 2001.

[144] *Handbook of Hard Coatings: "Deposition Technologies and Applications"*. University of California, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001.

[145] F. Höhl, H. R. Stock, and P. Mayr. *Surf. and Coating Technol.*, 54/55:160, 1992.

[146] T. Murotani and H. Hirose. *Thin Solid Films*, 377-378:617, 2000.

[147] A. J. Perry. *Thin Solid Films*, 170:63, 1989.

[148] B. Shi and W. J. Meng. *Applied Physics Letters*, 81(2):352, 2002.

[149] L. Karlsson, L. Hultman, and J. E. Sundgren. *Thin Solid Films*, (371):167, 2000.

[150] L. Chollet and A. J. Perry. *Thin Solid Films*, 123(3):223, 1985.

[151] P.P. Teodorescu and N.N. Porumbaru. *Aplicaţii ale teoriei grupurilor în mecanică şi fizică*. Editura Tehnică, Bucureşti, 1985.

[152] A. J. Perry and L. Chollet. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 4(6):2801, 1986.

[153] R. Y. Fillit, A. J. Perry, and C. Strandberg. *Thin Solid Films*, 197:47, 1991.

[154] J. A. Sue. *Surf. and Coatings Technol.*, 68/69:259, 1994.

[155] S. V. Fortuna, Y. P. Sharkeev, A. J. Perry, J. N. Matossian, and I. A. Shulepov. *Thin Solid Films*, 377-378:512, 2000.

[156] D. Gloaguen and M. Francois. *phys. stat. sol. (a)*, (1):12, 2002.

Anexa A

Anexe

A.1 Transformări ortogonale

Fie $S \equiv (S_1, S_2, S_3)$ şi $S' \equiv (S'_1, S'_2, S'_3)$ două sisteme de referinţă ortogonale. Se presupune că sistemul de referinţă S' este obţinut printr-o rotaţie (simplă sau multiplă) a sistemului S. Fiecărei rotaţii a unui sistem de referinţă i se asociază o matrice ortogonală R:

- $R \equiv R^{S \to S'}$ matrice ortogonală care reprezintă rotaţia de la sistemul S la sistemul S';
- $R^T \equiv R^{S' \to S}$ matrice ortogonală transpusă care reprezintă rotaţia inversă de la sistemul S' la sistemul S. Elementele matricii transpuse sunt $R^T_{ij} = R_{ji}$ pentru i, j =1, 2 sau 3.

O matrice ortogonală are proprietăţile:

- $RR^T = R^T R = I$, cu I matricea unitate;
- $\mathrm{Det}R = 1$.

Stresul rezidual este o mărime fizică a cărui reprezentare este o matrice simetrică notată cu σ^S. Se consideră:

- σ^S cu proprietatea de simetrie $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, matricea de reprezentare a stresului rezidual în sistemul $S \equiv (S_1, S_2, S_3)$;

- $\sigma^{S'}$ cu proprietatea de simetrie $\sigma'_{ij} = \sigma'_{ji}$, matricea de reprezentare a stresului rezidual în sistemul $S \equiv (S'_1, S'_2, S'_3)$.

Semnificaţia diferitelor elemente de matrice ale matricii stresului rezidual este explicată în lucrare în secţiunea 5.2. Menţionăm faptul că pentru elementele nediagonale ale matricii (componentele de torsiune σ_{ij} cu $i \neq j$) a fost preferată notaţia τ_{ij}. Legătura dintre matricile de reprezentare ale stresului rezidual în cele două sisteme de referinţă este dată de următoarea relaţie de transformare:

$$\begin{aligned} \sigma^{S'} &= R\sigma^S R^T \quad \text{sau} \\ \sigma'_{ij} &= \sum_{kl} R_{ik}\sigma_{kl}R^T_{lj} \\ &= \sum_{kl} R_{ik}R_{jl}\sigma_{kl} \quad \text{cu} \quad i,j,k,l = 1,2,3. \end{aligned} \tag{A.1}$$

Cunoscând matricea de reprezentare a stresului rezidual într-un sistem de referinţă arbitrar S, din relaţia A.1 se poate determina matricea de reprezentare sau componentele stresului rezidual în orice alt sistem de referinţă S'.

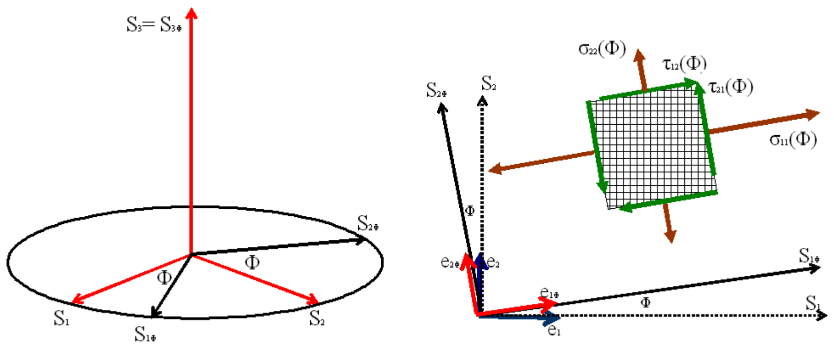
A.2 Rotaţie de unghi Φ în jurul unei axe

Fie S un sistem de referinţă ale cărui axe ortogonale S_1, S_2 şi S_3 sunt definite cu ajutorul versorilor corespunzători $\vec{e}_1$, $\vec{e}_2$ şi $\vec{e}_3$. O rotaţie de unghi Φ în sens trigonometric în jurul axei S_3 defineşte un sistem de referinţă S_Φ cu axele $S_{1\Phi}$, $S_{2\Phi}$ şi $S_{3\Phi} = S_3$ (figura A.1(a) şi A.1(b)).

Versorii noilor axe vor fi notaţi cu $\vec{e}_{1\Phi}$, $\vec{e}_{2\Phi}$ şi $\vec{e}_{3\Phi} = \vec{e}_3$ (figura A.1(b)) şi pot fi descompuşi după direcţiile sistemului de referinţă iniţial în felul următor:

$$\begin{aligned} \vec{e}_{1\Phi} &= \cos\Phi\vec{e}_1 + \sin\Phi\vec{e}_2, \\ \vec{e}_{2\Phi} &= -\sin\Phi\vec{e}_1 + \cos\Phi\vec{e}_2, \\ \vec{e}_{3\Phi} &= \vec{e}_3. \end{aligned} \tag{A.2}$$

În formă matricială, ecuaţia A.2 se scrie astfel:



(a) (b)

Figura A.1: Rotaţia în plan a sistemului de referinţă.

$$\begin{pmatrix} \vec{e}_{1\Phi} \\ \vec{e}_{2\Phi} \\ \vec{e}_{3\Phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi & 0 \\ -\sin\Phi & \cos\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \vec{e}_1 \\ \vec{e}_2 \\ \vec{e}_2 \end{pmatrix}, \tag{A.3}$$

unde

$$R(\Phi, S_3) = \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi & 0 \\ -\sin\Phi & \cos\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{A.4}$$

reprezintă matricea de rotaţie a sistemului de referinţă cu unghiul Φ în jurul axei S_3. $R(\Phi, S_3)$ este o matrice ortogonală ($RR^T = R^T R = I$).

Atunci când nu sunt luate în considerare componentele pe axa S_3 ale tensorului de interes (cum este cazul din ecuaţia 5.47) matricea de transformare va fi:

$$R(\Phi, S_3) = \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi \\ -\sin\Phi & \cos\Phi \end{pmatrix} \tag{A.5}$$

Pentru o rotaţie de unghi Ψ în jurul axei S_2, printr-o procedură similară se găseşte următoarea matrice ortogonală de transformare:

$$R(\Psi, S_2) = \begin{pmatrix} \cos\Psi & 0 & -\sin\Psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\Psi & 0 & \cos\Psi \end{pmatrix}. \tag{A.6}$$

A.3 Transformarea ortogonală Ω

În secţiunea 5.2 pentru calculul matricii stresului rezidual au fost definite sistemul de referinţă al laboratorului $L \equiv (L_1, L_2, L_3)$ şi sistemul de referinţă al probei $S \equiv (S_1, S_2, S_3)$. În figura 5.6 sistemul de referinţă L a fost definit faţă de sistemul de referinţă S prin intermediul a două rotaţii succesive, prima de unghi Φ în jurul axei S_3 şi a doua rotaţie de unghi Ψ în jurul axei S_2. Matricea de transformare a unei mărimi tensoriale din sistemul de referinţă S în sistemul de referinţă L va fi egală cu produsul celor două matrici de rotaţie:

$$\Omega \equiv \Omega^{S \to L} = R(\Psi, S_2) \cdot R(\Phi, S_3). \tag{A.7}$$

Înlocuind A.4 şi A.6 în A.7, o să avem:

$$\Omega = \begin{pmatrix} \cos\Psi & 0 & -\sin\Psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin\Psi & 0 & \cos\Psi \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \cos\Phi & \sin\Phi & 0 \\ -\sin\Phi & \cos\Phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \tag{A.8}$$

de unde rezultă:

$$\Omega = \begin{pmatrix} \cos\Psi\cos\Phi & \cos\Psi\sin\Phi & -\sin\Psi \\ -\sin\Phi & \cos\Phi & 0 \\ \sin\Psi\cos\Phi & \sin\Psi\sin\Phi & \cos\Psi \end{pmatrix}. \tag{A.9}$$

Dacă ϵ^S reprezintă matricea deformaţiilor elastice în sistemul probei S, atunci matricea deformaţiilor elastice ϵ^L în sistemul laboratorului va fi dată de următoarea formulă:

$$\epsilon^L = \Omega \epsilon^S \Omega^T, \tag{A.10}$$

cu Ω^T transpusa matricii Ω. Înlocuind A.9 în A.10 rezultă ecuaţia 5.18.

A.4 Matrici simetrice

Se consideră matricea simetrică a stresului rezidual în suprafaţă:

$$\sigma^S = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix}, \tag{A.11}$$

cu $\sigma_{12} = \sigma_{21}$.

Matricea σ^S este calculată într-un sistem de referinţă $S \equiv (S_1, S_2)$. Se notează cu $S_P \equiv (S_{1P}, S_{2P})$ sistemul de referinţă al axelor principale ale matricii A.11 şi cu Φ_P unghiul de rotaţie al sistemului S_P faţă de sistemul S. Acesta este ales astfel încât matricea σ transformată

$$\sigma^{S_P} = R(\Phi_P)\sigma^S R(\Phi_P)^T \tag{A.12}$$

să aibă formă diagonală:

$$\sigma^{S_P} = \begin{pmatrix} \sigma_A & 0 \\ 0 & \sigma_B \end{pmatrix}. \tag{A.13}$$

σ_A şi σ_B reprezintă valorile principale ale matricii σ^S şi sunt soluţii ale ecuaţiei:

$$\mathrm{Det} \begin{pmatrix} \sigma_{11} - x & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} - x \end{pmatrix} = 0. \tag{A.14}$$

Din A.14 rezultă ecuaţia de gradul 2:

$$x^2 - x(\sigma_{11} + \sigma_{22}) + \sigma_{11}\sigma_{22} - \sigma_{12}\sigma_{21} = 0, \tag{A.15}$$

ale cărei soluţii reprezintă valorile principale σ_A şi σ_B:

$$x_{1,2} \equiv \sigma_{A,B} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2} \pm \sqrt{\sigma_{12}\sigma_{21} + \left(\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}\right)^2}. \tag{A.16}$$

Folosind formulele de definiţie ale lui σ_{2D} şi τ_{max} (ecuaţiile 5.53 şi 5.52) rezultă următoarele relaţii de legătură între σ_{2D} şi τ_{max} pe de o parte şi valorile principale $\sigma_{A,B}$ pe de altă parte:

$$\begin{aligned} \sigma_{A,B} &= \sigma_{2D} \pm \tau_{max} \quad \text{sau} \\ \sigma_{2D} &= \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B). \end{aligned} \tag{A.17}$$

După o procedură similară se determină valorile principale ale unei matrici simetrice de ordinul 3. Pentru matricea triaxială a tensorului stres rezidual (spre exemplu 5.54) cele trei valori principale $\sigma_{A,B,C}$ sunt valorile unei ecuaţii de gradul 3 care rezultă dintr-o formulă similară relaţiei A.14:

$$\mathrm{Det}\begin{pmatrix} \sigma_{11}-x & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22}-x & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33}-x \end{pmatrix} = 0. \tag{A.18}$$

A.5 Ecuaţiile 5.52 şi 5.60

Se consideră funcţia:

$$f(\Phi) = f_1 \cos\Phi + f_2 \sin\Phi. \tag{A.19}$$

Funcţia $f(\Phi)$ este o funcţie oscilatorie periodică cu perioada $\Delta\Phi = 2\pi$. Derivata acesteia este egală cu:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\Phi} f(\Phi) = f_1 \sin\Phi - f_2 \cos\Phi. \tag{A.20}$$

Fie Φ_{max} unghiul pentru care derivata se anulează, adică:

$$f_1 \sin\Phi_{max} - f_2 \cos\Phi_{max} = 0. \tag{A.21}$$

Din A.21 rezultă:

$$\mathrm{tg}\Phi_{max} = \frac{f_2}{f_1}, \tag{A.22}$$

de unde o să avem:

$$\sin^2\Phi_{max} = \frac{f_2^2}{f_1^2 + f_2^2}, \tag{A.23}$$

$$\cos^2\Phi_{max} = \frac{f_1^2}{f_1^2 + f_2^2}. \tag{A.24}$$

Înlocuind A.23 în A.19 rezultă:

$$f(\Phi_{max}) = f_1\sqrt{\frac{f_1^2}{f_1^2+f_2^2}} + f_2\sqrt{\frac{f_2^2}{f_1^2+f_2^2}}, \tag{A.25}$$

sau

$$|f(\Phi_{max})| = \sqrt{f_1^2+f_2^2}. \tag{A.26}$$

Pentru un set dat de parametrii f_1 şi f_2 unghiul Φ poate să ia valori în două din cele 4 cadrane din intervalul $[0, 2\pi]$.

Cele două unghiuri $\Phi_{max} \in [0, 2\pi]$ care verifică ecuaţia A.23 reprezintă puncte de maxim şi minim ale funcţiei f(x). Din A.26 rezultă:

$$f(\Phi) \in \left[\sqrt{f_1^2+f_2^2}, \sqrt{f_1^2+f_2^2}\right]. \tag{A.27}$$

Pentru determinarea lui τ_{max} (ecuaţia 5.52) se înlocuieşte f_1 cu τ_{12} şi f_2 cu $(\sigma_{22} - \sigma_{11})/2$ (a se vedea formula funcţiei $\tau_{12}(\Phi)$ din ecuaţia 5.51).

Pentru determinarea lui τ_{MAX} (ecuaţia 5.60) se înlocuieşte f_1 cu τ_{13} si f_2 cu τ_{23} (a se vedea formula funcţiei $\tau_{13}(\Phi)$ sau $\tau_{23}(\Phi)$ din ecuaţiile 5.57 sau 5.58).

A.6 Ecuaţia 5.53

Fie ecuaţia 5.49:

$$\sigma_{11}(\Phi) = \sigma_{11}\cos^2\Phi + \tau_{12}\sin(2\Phi) + \sigma_{22}\sin^2\Phi. \tag{A.28}$$

Unghiul Φ_{max} pentru care derivata funcţiei $\tau_{12}(\Phi)$ se anulează (a se vedea 5.51) este dat de ecuaţia:

$$2\tau_{12}\sin 2\Phi_{max} - (\sigma_{22} - \sigma_{11})\cos 2\Phi_{max} = 0. \tag{A.29}$$

Înlocuim τ_{12} care rezultă din A.29 în A.28 şi rezultă:

$$\sigma_{11}(\Phi_{max}) = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}. \tag{A.30}$$

În mod analog rezultă $\sigma_{22}(\Phi_{max}) = \sigma_{11}(\Phi_{max})$.