

## **1. Echilibrul termodinamic total dintre două faze**

Conform lui J.W. Gibbs, [1], o fază reprezintă o zonă din spațiu ce este ocupată de substanță și care este omogenă – are aceleași proprietăți fizico-chimice în toate punctele zonei.

Echilibrul termodinamic total se exprimă prin următoarele trei echilibre parțiale:

- echilibrul termic;
- echilibrul mecanic;
- echilibrul chimic.

Echilibrul termic se exprimă prin temperatură, echilibrul mecanic se exprimă prin presiune iar echilibrul chimic se exprimă prin potențialul chimic.

Se consideră un sistem metalic format din două faze – 1 și 2.

Într-un sistem metalic, echilibrele termic și mecanic se obțin relativ ușor.

Echilibrul termic este realizat atunci când temperatura este aceeași în toate punctele sistemului metalic.

Echilibrul mecanic este realizat atunci când presiunea este aceeași în toate punctele sistemului metalic.

În mod corespunzător echilibrelor parțiale termic și mecanic, și echilibrul chimic este realizat atunci când potențialele chimice ale elementelor chimice din sistemul metalic au aceleași valori în toate punctele sistemului respectiv.

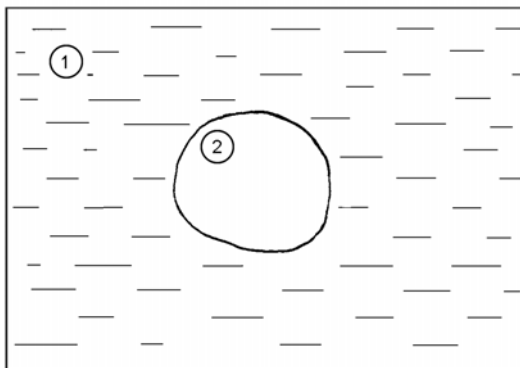
Procesul care stă la baza obținerii echilibrului chimic este difuzia.

Într-un sistem metalic solid, procesul de difuzie al elementelor chimice are intensitate mică. De exemplu, există tratamente termice care se bazează pe procese de difuzie și care durează zeci de ore – zile chiar. În asemenea circumstanțe, în cazul procesărilor în stare solidă, echilibrul chimic nu se poate obține ușor. În condiții de experiment, de laborator, se poate

obține echilibrul chimic și într-un sistem metalic aflat în stare solidă, însă cu consum mare de energie. Într-un sistem metalic solid, procesele de difuzie se desfășoară lent. Viteza mică de difuzie a elementelor chimice este cauzată de structura cristalografică, de atracția dintre atomi – particule –, mărimea particulelor de elemente chimice etc.

Într-un sistem metalic lichid, procesele de difuzie se desfășoară cu viteză mare deoarece distanța dintre particule este mai mare, particulele se mișcă, în principiu, haotic etc. În plus, pot exista particule care au mărime mică, ceea ce face ca viteza de difuzie să fie considerabilă. Prin urmare, există condiții ca echilibrul chimic să fie stabilit în sistem.

În figura 1 este prezentată schema unui sistem metalic format din fazele 1 și 2, faza 2 fiind creată artificial.



**Fig.1. Schema unui sistem metalic format din două faze. 1 – matricea metalică lichidă; 2 – faza nouă.**

Faza predominantă este faza 1, care este în stare lichidă.

În continuare, se convine ca faza 1 să poarte denumirea de matrice metalică lichidă. Chiar dacă nu este specificat, în această monografie, se va folosi, în principiu, noțiunea de matrice metalică în locul celei de matrice metalică lichidă. Faza 2 este o fază creată în mod artificial în matricea metalică, motiv pentru care poartă denumirea de fază nouă.

### **1.1. Fazele componente ale sistemului metalic sunt în stare pură – sunt monocomponente**

Înainte de crearea fazei 2 în matricea metalică, se consideră că matricea metalică este în stare de echilibru termodinamic total, adică temperatura, presiunea și potențialul chimic sunt aceleași în toate punctele matricei metalice. În cazul unei matrice metalice pure, echilibrul termodinamic total se obține relativ ușor.

Există domenii de vârf în care se lucrează, în special, cu substanțe pure, cu matrice metalice pure, cu metale ce au grade de puritate foarte mari – de exemplu, de ordinul 5 atomi de impurități la un milion de atomi de bază.

Pentru o substanță pură, potențialul chimic este egal cu entalpia liberă a unității de masă.

Pentru ca faza 2 să fie creată în sistemul metalic din figura 1, în circumstanțele în care fazele 1 și 2 sunt pure, se impun minimum două condiții inițiale, respectiv următoarele (se atribuie condițiilor ce urmează să fie prezentate, câte un cod):

1.1.1. – elementul chimic component al fazei 2 să nu se dizolve în matricea metalică sau, în situația cea mai neconvenabilă, să se dizolve nesemnificativ. În caz contrar, elementul chimic component al fazei 2, se manifestă ca element chimic de aliere – microaliere.

1.1.2. – elementul chimic component al fazei 1 să nu se dizolve în faza 2.

Așadar, se precizează că dacă faza 2 nu îndeplinește condițiile 1.1.1 și 1.1.2, nu poate fi luată în considerație ca făcând parte din sistemul metalic bifazic.

Tendința spre echilibrul chimic al sistemului metalic, poate genera materiale metalice noi, cu alte caracteristici decât ale matricei metalice. Se pune problema mecanismului obținerii noului material – a transformării fazei 2 într-o nouă fază (faza 3).

Elementul chimic care creează faza 2 se numește modificador.

Calitatea de modificador impune condiția de cantitate foarte mică a elementului care crează faza 2 în așa fel încât să nu se schimbe compoziția chimică a matricei metalice. Se acceptă ca valoare de referință cantitatea de modificador adăugată în matricea metalică de 0,1%. Neafectarea compoziției chimice a matricei metalice se referă, de fapt, la conținutul de modificador remanent din noul material metalic obținut, după solidificare, conținut care, oricum, este mai mic decât valoarea de 0,1%, considerându-se, de exemplu, cca. 0,05%.

Atât timp cât elementul chimic din faza 2 nu se dizolvă în matricea metalică, el acționează numai asupra transformărilor chimice la care participă matricea metalică.

Deoarece la acest paragraf se prezintă sistemul metalic format din fazele 1 și 2 pure, potențialul chimic al unei substanțe pure poate fi definit ca fiind entalpia liberă a unității de masă.

La modul general, pentru elementele chimice componente ale fazelor 1 și 2, echilibrul chimic al sistemului metalic este obținut atunci când este îndeplinită relația (1).

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (1)$$

în care,

$\mu$  reprezintă potențialul chimic;

1, 2 – fazele 1 și 2 ale sistemului metalic.

Dacă faza 1 este formată din elementul chimic  $E_1$  iar faza 2 este formată din elementul chimic  $E_2$ , echilibrul chimic se obține

atunci când sunt îndeplinite relațiile (2) și (3).

$$\left(\mu_{E_1}\right)_1 = \left(\mu_{E_1}\right)_2, \quad (2)$$

în care,

$\left(\mu_{E_1}\right)_1$  reprezintă potențialul chimic al elementului chimic

$E_1$  din faza 1;

$\left(\mu_{E_1}\right)_2$  – potențialul chimic al elementului chimic  $E_1$  din faza 2.

$$\left(\mu_{E_2}\right)_1 = \left(\mu_{E_2}\right)_2, \quad (3)$$

în care,

$\left(\mu_{E_2}\right)_1$  reprezintă potențialul chimic al elementului chimic

$E_2$  din faza 1;

$\left(\mu_{E_2}\right)_2$  – potențialul chimic al elementului chimic  $E_2$  din faza 2.

În circumstanțele în care potențialul chimic reprezintă entalpia liberă a unității de masă, echilibrul chimic al sistemului metalic se exprimă și prin relația (4).

$$g_1(p, T) = g_2(p, T), \quad (4)$$

în care,

$g$  reprezintă entalpia liberă a unității de masă;

1 și 2 se referă la fazele 1 și 2;

$p$  și  $T$  reprezintă presiunea și temperatura sistemului metalic, în toate punctele – se consideră că echilibrele termic și mecanic sunt îndeplinite pentru sistemul metalic. Se consideră, ca și în cazul anterior, că faza 1 este formată

din elementul chimic  $E_1$  iar faza 2 este formată din elementul chimic  $E_2$ . Cu aceste notații, echilibrul chimic exprimat prin relația (4), este redat cu relațiile (5) și (6).

$$(g_{E_1}(p, T))_1 = (g_{E_1}(p, T))_2, \quad (5)$$

în care,

$(g_{E_1}(p, T))_1$  reprezintă entalpia liberă a unității de masă pentru elementul chimic  $E_1$ , din faza 1;

$(g_{E_1}(p, T))_2$  – entalpia liberă a unității de masă pentru elementul chimic  $E_1$ , din faza 2.

$$(g_{E_2}(p, T))_1 = (g_{E_2}(p, T))_2, \quad (6)$$

în care,

$(g_{E_2}(p, T))_1$  reprezintă entalpia liberă a unității de masă pentru elementul chimic  $E_2$ , din faza 1;

$(g_{E_2}(p, T))_2$  – entalpia liberă a unității de masă pentru elementul chimic  $E_2$ , din faza 2.

În starea inițială, entalpia liberă a sistemului metalic este  $G$ . Dacă se notează cu  $G_1$  entalpia liberă a fazei 1 și cu  $G_2$  entalpia liberă a fazei 2, entalpia liberă a sistemului metalic se determină cu relația (7).

$$G = G_1 + G_2 \quad (7)$$

Luând în considerație interdependența dintre entalpia liberă a masei  $M$  de substanță, în condiții de presiune și temperatură date –  $G(p, T, M)$  – și entalpia unității de masă –  $g(p, T)$  –, respectiv relația (8), în starea inițială, entalpia sistemului metalic este de forma prezentată de relația (9).

$$G(p, T, M) = M \cdot g(p, T) \quad (8)$$

$$G = M_1 \cdot g_1(p, T) + M_2 \cdot g_2(p, T), \quad (9)$$

în care,

$M_1$  reprezintă masa fazei 1;

$M_2$  reprezintă masa fazei 2.

Se presupune că nu este realizată condiția de echilibru reprezentată de relația (4), respectiv există, de exemplu, inegalitatea (10) – potențialul chimic al fazei 1 (matricei metalice) este mai mare decât potențialul chimic al fazei 2.

$$g_1(p, T) > g_2(p, T) \quad (10)$$

Fie că se înmulțește inegalitatea (10) cu  $M_1$ , ceea ce generează inegalitatea (11).

$$M_1 \cdot g_1(p, T) > M_1 \cdot g_2(p, T) \quad (11)$$

Se adaugă la fiecare membru al inegalității (11) entalpia liberă a fazei 2 –  $M_2 \cdot g_2(p, T)$  –, obținându-se inegalitatea (12) sau inegalitatea (13).

$$M_1 \cdot g_1(p, T) + M_2 \cdot g_2(p, T) > (M_1 + M_2) \cdot g_2(p, T) \quad (12)$$

$$G > (M_1 + M_2) \cdot g_2(p, T) \quad (13)$$

Inegalitatea (13) este rezultatul perturbării echilibrului printr-o intervenție de tipul (10).

Prin perturbarea echilibrului, procesele ce au avut loc între fazele 1 și 2, au evoluat într-un sens, sens dat de micșorarea entalpiei libere față de entalpia liberă inițială a sistemului.

Inegalitățile (12) sau (13) arată că minimum entalpiei libere este realizat atunci când întreaga masă de substanță a sistemului

metalic se află în faza 2, adică atunci când matricea metalică a trecut prin difuzie în faza 2.

Prin urmare, atunci când echilibrul nu mai este îndeplinit, adică nu mai este îndeplinită egalitatea (4), elementul chimic  $E_1$  difuzează în faza 2. Atât timp cât există inegalitatea (10), elementul chimic  $E_1$  difuzează în faza 2. Persistența inegalității (10) determină difuzia în totalitate a elementului chimic  $E_1$  în faza 2.

Dacă, la un moment dat, în timpul difuziei elementului chimic  $E_1$  în faza 2, egalitatea (4) se stabilește din nou, difuzia elementului chimic  $E_1$  în faza 2 este stopată. Difuzia elementului chimic  $E_1$  în faza 2 poate fi întreruptă și, de exemplu, prin solidificarea matricei metalice. În acest caz, ca regulă generală, viteza de difuzie a elementului chimic  $E_1$  prin matricea metalică solidă este foarte mică.

În situația extremă, ipotetică, în care entalpia liberă finală, a sistemului metalic, este cea dată de inegalitățile (12) sau (13), înseamnă că sistemul metalic dispăre, adică, sistemul metalic se transformă într-o fază.

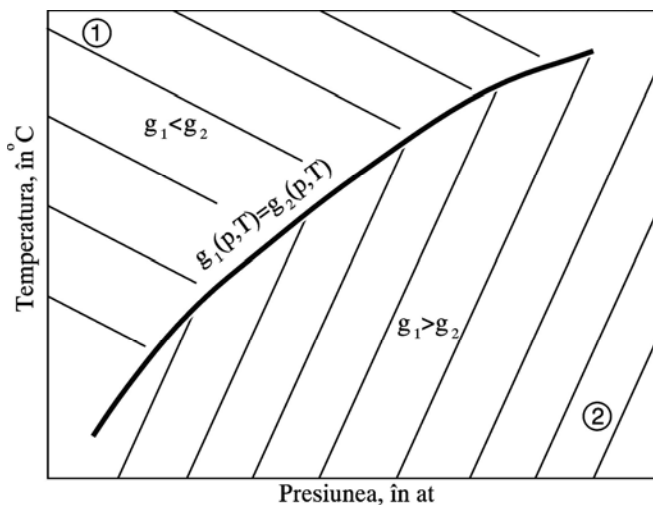
Concluzia ipotezei reprezentate de inegalitatea (10) este că, în condiții de neechilibru chimic, adică atunci când potențialul chimic al fazei 1 este mai mare decât potențialul chimic al fazei 2, substanța trece din faza cu potențial chimic mai mare în faza cu potențial chimic mai mic, respectiv, trece din faza 1 în faza 2.

Dacă potențialul chimic al fazei 2 este mai mare decât potențialul chimic al fazei 1 – inegalitatea (14) –, după utilizarea unui raționament asemănător cu cel care a generat relațiile (10), (11), (12) și (13), se obține inegalitatea (15).

$$g_1(p, T) < g_2(p, T) \quad (14)$$

$$(M_1+M_2) \cdot g_1(p, T) < M_1 \cdot g_1(p, T) + M_2 \cdot g_2(p, T) \quad (15)$$





**Fig.2. Curba reprezentând stări în care fazele 1 și 2 coexistă în echilibru.**

Inegalitatea (15) arată că minimumul entalpiei libere este realizat atunci când întreaga masă de substanță ( $M_1+M_2$ ) se află în faza 1 – în matricea metalică. Prin urmare, atunci când echilibrul nu mai este îndeplinit, adică nu mai este îndeplinită egalitatea (4), elementul chimic  $E_2$  difuzează în faza 1.

Starea de echilibru exprimată prin relația (4) este reprezentată prin curba din figura 2, într-o diagramă cu coordonatele presiunea și temperatura. Punctele aflate de-a lungul curbei respective, reprezintă stări în care fazele 1 și 2 coexistă în echilibru. Curba de echilibru împarte diagrama din figura 2 în două domenii, respectiv, domeniul fazei 1 și domeniul fazei 2. În domeniul fazei 1 există inegalitatea (14) iar în domeniul fazei 2 există inegalitatea (10). Prin urmare, punctele din domeniul fazei 1 – • – reprezintă stări în care numai starea 1 este stabilă. De asemenea, punctele din domeniul fazei 2 – , – reprezintă stări în care numai starea 2 este stabilă.

## **1.2. Fazele componente ale sistemului metalic sunt în stare pură – faza 2 – și în stare impură (fază multicomponentă) – faza 1. Difuzia semnificativă a unui element chimic**

În acest caz, matricea metalică – faza 1 – conține elementele chimice  $E_i$  și  $F_j$ , în care  $i=1, 2, 3, \dots$  și  $j=1$  (cantitatea de element chimic  $F_j$  este foarte mică sau nulă) iar faza 2 conține elementul chimic  $F_j$  în care  $j=1$ , în cantitate de 100%.

Circumstanțele în care se analizează echilibrul chimic sunt de altă natură decât cele întâlnite la paragraful 1.1.

În cazul în care fazele 1 și 2 erau în stare pură, potențialul chimic al unei faze reprezintă chiar entalpia liberă a unității de masă. În cazul în care cel puțin una din faze este multicomponentă – conține mai multe elemente chimice –, potențialul chimic al fazei multicomponente este o noțiune complexă, determinându-se în funcție de activitatea termodinamică a elementului chimic vizat. Activitatea termodinamică a unui element chimic este influențată semnificativ de celelalte elemente chimice din fază, în condiții de temperatură și presiune date. Activitatea termodinamică a unui element chimic este influențată și de conținutul propriu din fază.

Sursa bibliografică [2] analizează un sistem metalic format din două faze solide – două probe de oțel puse în contact direct la temperatura de 1050°C, timp de 10 zile, în atmosferă normală. După cele 10 zile de menținere în contact direct, s-a sesizat o difuzie semnificativă a carbonului. Cele două probe de oțel conțineau fier, carbon și siliciu sau mangan. În tabelul 1 se prezintă razele atomilor de Fe, C, Si și Mn.

Tabelul 1

**Razele atomilor de Fe, C, Si și Mn.**

| <b>Denumirea elementului chimic</b> | <b>Fe</b> | <b>C</b>  | <b>Si</b> | <b>Mn</b> |
|-------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Raza atomului, în Å</b>          | 1,24      | 0,71–0,77 | 1,17      | 1,23–1,48 |

Din tabelul 1 rezultă că atomii de carbon au dimensiunile cele mai mici. Diferența, în procente, dintre atomii cei mai mari și atomii cei mai mici este de 47,9%.

Atomii de carbon au difuzat în așa fel încât, în zona de contact, gradientul de activitate termodinamică a carbonului a avut valoarea zero. Cu siguranță, dacă cele două probe de oțel s-ar fi menținut în contact direct o perioadă mai mare de timp, gradientul de activitate termodinamică a carbonului ar fi devenit zero în toate punctele sistemului – în toate punctele celor două probe. Particulele de carbon nu au difuzat conform legilor difuziei ale lui Fick, adică de la proba cu conținut de carbon mai mare spre proba cu conținut mai mic. Difuzia particulelor de carbon a avut loc de la proba cu conținut mai mic de carbon spre proba cu conținut mai mare de carbon. Prin urmare, la baza echilibrului chimic nu a stat conținutul de carbon. Experimentul prezentat de sursa bibliografică [2] a arătat că factorul ce a generat difuzia particulelor de carbon a fost activitatea termodinamică a carbonului. Atomii de carbon au difuzat înspre proba cu un conținut mai mare de carbon deoarece în proba cu un conținut mai mic de carbon, activitatea termodinamică a carbonului a fost mai mare decât în proba cu un conținut mai mare de carbon. Concret, proba cu un conținut mai mic de carbon a conținut Fe, C și Si, ceea ce înseamnă că siliciul a mărit activitatea termodinamică a carbonului. De fapt, siliciul micșorează solubilitatea carbonului atât în fierul lichid cât și în fierul solid. Proba cu conținut de carbon mai mare a conținut Fe, C și Mn, ceea ce înseamnă că manganul a micșorat activitatea termodinamică a carbonului. De

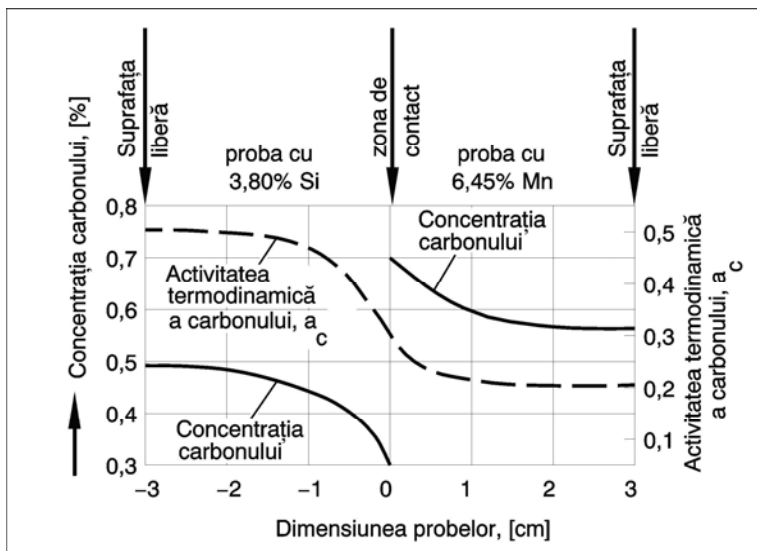
fapt, manganul mărește solubilitatea carbonului atât în fierul lichid cât și în fierul solid. Pentru edificare, se prezintă în figura 3 experimentul analizat de sursa bibliografică [2].

În figura 3, se observă variația activității termodinamice a carbonului în secțiunea celor două probe de oțel. În zona de contact, s-a realizat echilibrul termodinamic total, adică, temperatura, presiunea și potențialul chimic ale celor două probe sunt aceleași.

În cazul în care fazele 1 și 2 ale sistemului metalic sunt în stare lichidă, echilibrul chimic se obține mai ușor deoarece viteza de difuzie a elementelor chimice este mult mai mare decât în stare solidă. Dacă în stare solidă, soluție sau compus chimic, elementele chimice sunt integrate într-un sistem cristalografic, unde există forțe de atracție între particule și condiționare a distanțelor interatomice, în stare lichidă elementele chimice se mișcă relativ haotic, la temperaturi mici și total haotic, la temperaturi mari.

Din exemplul anterior rezultă că sistemul metalic format din cele două probe de oțel în stare solidă, în contact direct, tinde spre echilibrarea termodinamică a potențialelor chimice. Egalarea potențialelor chimice se realizează atunci când gradientul de activitate termodinamică al elementelor chimice din soluție, în toate punctele sistemului metalic, este zero. Dacă pentru un element chimic, există gradient de activitate termodinamică, sub acțiunea diferenței de potențial chimic, va avea loc o variație a gradientului de activitate până la egalizarea potențialelor chimice.

Fazele componente ale sistemului metalic sunt în stare pură – faza 2 – și în stare impură (fază multicomponentă) – faza 1. Difuzia semnificativă a unui element chimic



**Fig.3. Manifestarea echilibrului termodinamic chimic într-un sistem metalic format din două probe de oțel – proba I și proba a II-a.  $a_c$  – activitatea termodinamică a carbonului, [2].**

Se analizează, în continuare, fazele 1 și 2 ale sistemului metalic.

Faza 1 conține elemente chimice  $E_i$  sau elemente chimice  $E_i$ , în diverse cantități și un element chimic  $F_j$  în cantitate foarte mică, în care  $i=1,2,3,\dots$  și  $j=1$ . Faza 2 conține doar un element chimic  $F_{j-j=1}$ .

Faza 1 este întotdeauna în stare lichidă.

### **1.2.1. Faza 2**

Faza 2 poate exista în stările de agregare gazoasă, lichidă și solidă.

#### **1.2.1.1. Faza 2 este în stare gazoasă**

Faza 2 este sub formă de bule.

În general, bulele au o geometrie compactizată – nodulară (sferoidală).

Geometria ideală a fazei 2 pentru o stare de tensiuni minimă este cea sferică.

Într-un sistem metalic, prezintă interes pentru practică, situația în care faza 1 este o matrice metalică iar faza 2 este o fază dispersată în faza 1.

Distanța dintre particule, în faza 2, este mare iar particulele se mișcă haotic. Această situație determină ca faza 2 să se obțină dintr-o cantitate foarte mică de adaos în matricea metalică, ceea ce ar însemna, de exemplu, 0,1%. 0,1% de element chimic adăugat în matricea metalică lichidă, poate determina ca volumul ocupat de faza 2 – fază dispersată – să ajungă, de exemplu, până la proporția de 25%, [3].

Pentru ca elementul chimic  $F_j$  să fie în stare gazoasă, se impune ca temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_j$  să fie mai mică decât temperatura matricei metalice – relația (16).

$$T_{r_{F_j}} < T_1 , \quad (16)$$

în care,

$T_{r_{F_j}}$  reprezintă temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_j$ , în °C;

$T_1$  – temperatura fazei 1 (a matricei metalice lichide), în °C.

Cu cât temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_j$  este mai mică, în circumstanțele în care este îndeplinită inegalitatea (16), și cu cât temperatura matricei metalice este mai mare, cu atât este mai mare tensiunea de vapori a elementului chimic  $F_j$ .

Tensiunea de vapori a elementului chimic  $F_j$ , se poate determina cu relația (17), [4], [7], luându-se în considerație geometria relativ sferică a unei bule (sferă de rază  $r$ ).

$$p = p_a + \Delta p_s - \Delta p_d + \rho gh + \frac{2\sigma_{ma}}{r}, \quad (17)$$

în care,

$p$  – presiunea din bulă, în  $\text{dyn/cm}^2$ ;

$p_a$  – presiunea atmosferică;  $p_a = 1,013 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ ;

$\Delta p_s$  = gradul de suprapresiune, în  $\text{dyn/cm}^2$ ;

$\Delta p_s = p_s - p_a$ ;  $p_s$  – suprapresiunea;

$p_s \geq 1,013 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ ;

$\Delta p_d$  = gradul de depresiune, în  $\text{dyn/cm}^2$ ;

$\Delta p_d = p_a - p_d$ ;  $p_d$  – depresiunea;

$p_d \leq 1,013 \cdot 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ ;

$\rho$  – densitatea matricei metalice, în  $\text{g/cm}^3$ ;

$g$  – accelerația gravitațională –  $980 \text{ cm/sec}^2$ ;

$h$  – înălțimea coloanei de lichid – de matrice metalică –, în cm;

$\sigma_{ma}$  – tensiunea interfațială matrice metalică - aer, în  $\text{dyn/cm}$ ;

$r$  – raza bulei de fază 2, în cm.

Relația (17) este valabilă pentru o temperatură dată – tensiunea de vapori a elementului chimic  $F_j$  este o funcție de temperatură, reprezentată în literatura de specialitate printr-o

relație de tipul (18).

$$\log p = f(T), \quad (18)$$

în care,

$\log p$  – logaritmul, de obicei, în baza 10, al tensiunii de vapori a elementului chimic  $F_j$ ;

$f(T)$  – expresie matematică în care figurează termenul  $T$ , expresie, de exemplu, de forma (19);

$T$  – temperatura.

$$\log p = -\frac{a}{T} + b, \quad (19)$$

în care,

$a, b$  – coeficienți mai mari decât zero:  $a > 0$ ;  $b > 0$ .

Dacă tensiunea de vapori a elementului chimic  $F_j$  este mare, bulele de fază 2 au o viteză de ascensiune prin matricea metalică, mare. Viteza de ascensiune a bulelor prin matricea metalică este de forma (20), [4], [5], [6].

$$v_a = \frac{2r^2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}{9\eta}, \quad (20)$$

în care,

$v_a$  – viteza de ascensiune – de flotare – a bulei în matricea metalică, în cm/sec;

$r$  – raza bulei, în cm;

$\rho_1$  – densitatea matricei metalice, în g/cm<sup>3</sup>;

$\rho_2$  – densitatea gazului din bulă;

$g$  – accelerația gravitațională, în cm/sec<sup>2</sup>;



$\eta$  – viscozitatea matricei metalice, în g/cm·sec.

Viteza de ascensiune a bulelor prin matricea metalică provine din egalarea forței ascensionale –  $\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot g$  – cu forța de rezistență –  $6\pi \cdot r \cdot v_a \cdot \eta$  –, expresia (20) fiind valabilă pentru regimurile laminare și pentru bulele ale căror rază (se consideră că o bulă are geometria relativ sferică) este mai mică de  $1 \cdot 10^{-2}$  mm (relația Stokes).

Dacă raza unei bule este mai mare de  $1 \cdot 10^{-2}$  mm, viteza de ascensiune a unei bule este considerată de Iavoiski ca având forma

$$\sqrt{\frac{8}{3} \cdot g \cdot \frac{r}{k_r} \cdot \frac{(\rho_1 - \rho_2)}{\rho_1}}, \text{ în care } k_r \text{ reprezintă un coeficient de}$$

rezistență al matricei metalice și depinde de criteriul Reynolds ( $r \cdot v_a \cdot \rho / \eta$ ). Sursa bibliografică [18] susține că dacă criteriul lui Reynolds se apropie de valoarea 1, ar trebui ca viteza de ascensiune a unei bule prin matricea metalică să fie considerată după Iavoiski.

Pentru ca o bulă să rămână în stare de suspensie în matricea metalică, o perioadă cât mai mare de timp, conform relației (20) se impun următoarele condiții calitative:

- mărimea bulelor cât mai mică –  $r$  de valoare cât mai mică;
- diferența ( $\rho_1 - \rho_2$ ) cât mai mică;
- viscozitatea matricei metalice cât mai mare.

Cu cât presiunea de deasupra matricei metalice este mai mare – cu cât presiunea se apropie de vid – cu atât tensiunea de vapori a unei bule este mai mică. În acest caz, volumul unei bule se mărește, ceea ce, conform relației (20), înseamnă creșterea vitezei de ascensiune a bulelor. Prin urmare, atmosfera depresurizată de deasupra matricei metalice generează o perioadă de suspensie a bulelor în matricea metalică, mai mică.

Dacă deasupra matricei metalice atmosfera este de suprapresiune, se mărește presiunea din bule, ceea ce înseamnă micșorarea mărimii acestora. Conform aceleași relații (20), viteza de ascensiune se micșorează semnificativ (factorul  $r$  figurează la puterea a doua) ceea ce determină o perioadă de suspensie a bulelor în matricea metalică, mai mare.

Relația (17) arată că cu cât înălțimea matricei metalice este mai mare, cu atât este mai mare presiunea din bulă iar volumul bulei se micșorează, ceea ce determină o viteză de ascensiune prin matricea metalică mai mică. Prin urmare, în practică, recipientele în care se amplasează matricea metalică – oale de turnare, de regulă – trebuie să fie dezvoltate pe înălțime. Chiar se recomandă ca raportul dintre înălțimea unei oale de turnare destinate modificării fontei și diametrul acesteia, să fie de circa 1,5, [9], [10].

Pe de altă parte, atunci când tensiunea de vapori într-o bulă este mică, volumul bulei respective este mare, ceea ce atrage după sine mărirea vitezei de ascensiune. Dacă în relația (17), termenul  $r$  figurează la puterea 1, în relația (20), termenul  $r$  figurează la puterea a doua. Prin urmare, mărimea unei bule este mai importantă în mărirea vitezei de ascensiune decât în mărirea presiunii dintr-o bulă, în ceea ce privește menținerea în suspensie a bulelor într-o matrice metalică. Sunt de preferat bulele de dimensiuni mici – nu mari. Dacă din relația (17) se explicitează factorul  $r$ , rezultă relația (21).

$$r = \frac{2\sigma_{ma}}{p - p_{at} - \rho gh} \quad (21)$$

În același timp, factorul  $r$  se poate explicita și din relația (20), rezultând o expresie – (22) – care definește factorul  $r$ .

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v_a}{2(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}} \quad (22)$$

Ținând cont de relația (22), presiunea într-o bulă de fază 2 are expresia (23).

$$p = p_a + \Delta p_s - \Delta p_d + \rho g h + \frac{2\sigma_{ma}}{\sqrt{\frac{9\eta v_a}{2(\rho_1 - \rho_2) \cdot g}}} \quad (23)$$

Relația (23) arată factorii principali, în cazul unei temperaturi, implicați în definirea presiunii dintr-o bulă aflată într-o matrice metalică.

Tehnica introducerii elementului chimic  $F_j$  în matricea metalică se adaptează la mai mulți factori, dintre care se enumeră următorii: masa matricei metalice, presiunea de deasupra matricei metalice, temperatura matricei metalice, starea de agregare a elementului chimic  $F_j$  în momentul introducerii, înălțimea matricei metalice, tensiunea de vapori a bulelor de element chimic  $F_j$ , mărimea granulației elementului chimic  $F_j$  etc. Tehnica de introducere a elementului chimic  $F_j$  trebuie să asigure o distribuție foarte uniformă a bulelor de element chimic  $F_j$ . Elementul chimic  $F_j$  poate fi introdus sub formă de granule, în stare lichidă – ca topitură – și în stare gazoasă, prin insuflare, [16], [17].

Ideal, ar trebui ca bulele de element chimic  $F_j$  să fie sferice. În condiții de presiune metalostatică mare, bulele nu mai au geometria sferică, de unde se deduce că înălțimile mari ale matricei metalice nu sunt acceptate. În măsura în care geometria bulelor se abate de la forma sferică, în aceeași măsură începe să se manifeste și efectul de crestare – efectul de tensionare al materialului care se va obține.

În cazul în care cantitatea de bule este mică, bulele pot

avea statutul de impurități, circumstanțe în care nu poate fi vorba despre posibilitatea de obținere a unui material metalic nou. În cazul în care cantitatea de bule este prea mare, este posibil ca faza 1 să-și piardă statutul de matrice metalică dacă volumul total al bulelor este mai mare decât volumul matricei metalice. În funcție de natura proprietăților vizate a fi obținute, se stabilește raportul optim dintre volumul matricei metalice și volumul bulelor de element chimic  $F_j$ .

### **1.2.1.2. Faza 2 este în stare lichidă**

Faza 2 este sub formă de picături.

Distanțele dintre particulele dintr-o picătură sunt mult mai mici decât distanțele dintre particulele dintr-o bulă. Prin urmare, pentru a obține același volum de fază 2 ca în cazul bulelor, este nevoie de o cantitate mai mare de element chimic  $F_j$ .

Pentru ca elementul chimic  $F_j$  să fie în stare lichidă, se impune ca temperatura de topire a elementului chimic  $F_j$  să fie mai mică decât temperatura matricei metalice – relația (24) – iar temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_j$  să fie mai mare decât temperatura matricei metalice – relația (25).

$$T_{t_{F_j}} < T_1, \quad (24)$$

în care,

$T_{t_{F_j}}$  – temperatura de topire a elementului chimic  $F_j$ , în °C;

$T_1$  – temperatura fazei 1 – a matricei metalice –, în °C.

$$T_{f_{F_j}} > T_1, \quad (25)$$

în care,

$T_{F_j}$  – temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_j$ , în °C.

Dacă densitatea picăturilor este mai mică decât densitatea matricei metalice, viteza de ascensiune a picăturilor de faza 2 prin matricea metalică depinde de aceiași factori ca și în cazul vitezei de ascensiune a bulelor prin matricea metalică – relația (20). Deoarece se impune ca viteza de ascensiune a picăturilor să fie minimă, mărimea picăturilor și diferența dintre densitatea matricei metalice și densitatea picăturii ( $\rho_1 - \rho_2$ ) trebuie să fie minimă iar viscozitatea matricei metalice trebuie să fie maximă ( $\rho_2$  reprezintă densitatea picăturii).

Importanță semnificativă are tensiunea interfacială matrice metalică-picătură, care constituie laitmotivul acestei monografii.

Starea de suspensie a picăturilor de fază 2 este asigurată în mare măsură dacă densitatea picăturilor de fază 2 este de același ordin de mărime cu densitatea matricei metalice.

Dacă densitatea picăturilor de element chimic  $F_j$  este mai mare decât densitatea matricei metalice, picăturile de element chimic  $F_j$  se vor depune la baza matricei metalice. În acest caz, nu mai este situația în care acționează forța ascensională asupra unei picături, ci situația în care acționează forța de coborâre care se bazează pe principiile forței de sedimentare. Fenomenul de licație este fenomenul care acționează, la modul general, în cazul în care faza 2 este în stare lichidă și se manifestă, dacă se face referință la faza 2, prin forța de ascensiune și forța de coborâre. Fenomenul de licație are la bază insolubilitatea totală între două elemente chimice în stare lichidă și diferența mare dintre densități – dintre temperaturile de topire, în principal, [29].

Pentru ca fenomenul de licație să fie minim, trebuie ca diferența dintre densitățile matricei metalice și picăturilor să fie minimă.

În tabelul 2 se prezintă temperaturile relative de topire și

fierbere și masele specifice ale unor elemente chimice, [31].

Tabelul 2

**Temperaturile de topire și fierbere ale unor elemente chimice.**

| Nr. crt. | Denumirea elementului | Simbolul chimic | Temperatura de topire, în °C | Temperatura de fierbere, în °C | Masa specifică, în g/cm <sup>3</sup> |
|----------|-----------------------|-----------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 0        | 1                     | 2               | 3                            | 4                              | 5                                    |
| 1        | Actiniu               | Ac              | 1050                         | 3200                           | 10,07                                |
| 2        | Aluminiu              | Al              | 660,3                        | 2467                           | 2,7                                  |
| 3        | Argint                | Ag              | 960                          | 2180                           | 10,5                                 |
| 4        | Arsen                 | As              | Sublimează                   | se volatilizează la 616        | 5,72                                 |
| 5        | Aur                   | Au              | 1064,2                       | 2856                           | 19,3                                 |
| 6        | Bariu                 | Ba              | 727                          | 1640                           | 3,6                                  |
| 7        | Beriliu               | Be              | 1280                         | 2477                           | 1,85                                 |
| 8        | Bismut                | Bi              | 271,4                        | 1564                           | 9,78                                 |
| 9        | Bor                   | B               | 2075                         | 3927                           | 2,34                                 |
| 10       | Cadmiu                | Cd              | 321,1                        | 767                            | 8,65                                 |
| 11       | Calciu                | Ca              | 842                          | 1484                           | 1,55                                 |
| 12       | Carbon (grafit)       | C               | 3550                         | 4800                           | 2,26                                 |
| 13       | Ceriu                 | Ce              | 798                          | 3426                           | 6,69                                 |
| 14       | Cesiu                 | Cs              | 28,5                         | 671                            | 1,88                                 |
| 15       | Cobalt                | Co              | 1495                         | 2927                           | 8,90                                 |
| 16       | Crom                  | Cr              | 1857                         | 2672                           | 7,14                                 |
| 17       | Cupru                 | Cu              | 1084,6                       | 2567                           | 8,89                                 |
| 18       | Disprosiu             | Dy              | 1407                         | 2567                           | 8,55                                 |
| 19       | Erbiu                 | Er              | 1522                         | 2510                           | 9,07                                 |
| 20       | Fier                  | Fe              | 1535                         | 2750                           | 7,87                                 |
| 21       | Gadoliniu             | Gd              | 1312                         | 3250                           | 7,9                                  |
| 22       | Galiu                 | Ga              | 29,8                         | 2204                           | 5,90                                 |
| 23       | Germaniu              | Ge              | 938,3                        | 2830                           | 5,32                                 |
| 24       | Hafniu                | Hf              | 2233                         | 4603                           | 13,31                                |
| 25       | Holmiu                | Ho              | 1474                         | 2695                           | 8,80                                 |
| 26       | Indiu                 | In              | 156,6                        | 2072                           | 7,31                                 |

Tabelul 2 – continuare

| 0  | 1         | 2  | 3      | 4    | 5     |
|----|-----------|----|--------|------|-------|
| 27 | Iridiu    | Ir | 2466   | 4428 | 22,56 |
| 28 | Lantan    | La | 920    | 3457 | 6,15  |
| 29 | Litiu     | Li | 180,5  | 1342 | 0,53  |
| 30 | Lutețiu   | Lu | 1663   | 3395 | 9,84  |
| 31 | Magneziu  | Mg | 650    | 1107 | 1,74  |
| 32 | Mangan    | Mn | 1244   | 1962 | 7,47  |
| 33 | Molibden  | Mo | 2623   | 4639 | 10,2  |
| 34 | Natriu    | Na | 97,7   | 883  | 0,97  |
| 35 | Neodim    | Nd | 1024   | 3100 | 7,00  |
| 36 | Nichel    | Ni | 1455   | 2730 | 8,90  |
| 37 | Niobiu    | Nb | 2477   | 4744 | 8,57  |
| 38 | Osmiu     | Os | 3050   | 5020 | 22,60 |
| 39 | Paladiu   | Pa | 1554,8 | 3125 | 12,02 |
| 40 | Platină   | Pt | 1772   | 3827 | 21,45 |
| 41 | Plumb     | Pb | 327    | 1750 | 11,40 |
| 42 | Poloniu   | Po | 254    | 962  | 9,20  |
| 43 | Potasiu   | K  | 63,4   | 759  | 0,86  |
| 44 | Prascodim | Pr | 931    | 3520 | 6,64  |
| 45 | Radiu     | Ra | 700    | 1737 | 5,5   |
| 46 | Reniu     | Re | 3186   | 5596 | 21,02 |
| 47 | Rhodi     | Rh | 1964   | 3695 | 12,45 |
| 48 | Rubidiu   | Rb | 38,8   | 710  | 1,53  |
| 49 | Ruteniu   | Ru | 2334   | 4150 | 12,37 |
| 50 | Samarin   | Sm | 1072   | 1803 | 7,53  |
| 51 | Scandiu   | Sc | 1541   | 2830 | 2,98  |
| 52 | Seleniu   | Se | 221    | 685  | 4,79  |
| 53 | Siliciu   | Si | 1410   | 2355 | 2,33  |
| 54 | Staniu    | Sn | 231,9  | 2602 | 7,31  |
| 55 | Stibiu    | Sb | 630,6  | 1587 | 6,7   |
| 56 | Stronțiu  | Sr | 777    | 1382 | 2,63  |
| 57 | Taliu     | Tl | 304    | 1473 | 11,85 |
| 58 | Tantal    | Ta | 3017   | 5458 | 16,65 |
| 59 | Telur     | Te | 449,5  | 990  | 6,24  |

Tabelul 2 – continuare

| 0  | 1        | 2  | 3     | 4    | 5     |
|----|----------|----|-------|------|-------|
| 60 | Terbiu   | Tb | 1356  | 3230 | 8,22  |
| 61 | Titan    | Ti | 1668  | 3287 | 4,51  |
| 62 | Thoriu   | Th | 1755  | 4788 | 11,72 |
| 63 | Tuliu    | Tm | 1545  | 1947 | 9,32  |
| 64 | Uraniu   | U  | 1132  | 4134 | 19,16 |
| 65 | Vanadiu  | V  | 1902  | 3409 | 6,11  |
| 66 | Wolfram  | W  | 3422  | 5555 | 19,25 |
| 67 | Yterbiu  | Yb | 824   | 1663 | 6,965 |
| 68 | Ytriu    | Y  | 1526  | 3336 | 4,47  |
| 69 | Zinc     | Zn | 419,5 | 907  | 7,14  |
| 70 | Zirconiu | Zr | 1857  | 4409 | 6,51  |

### 1.2.1.3. Faza 2 este în stare solidă

Dacă masa specifică a elementului chimic  $F_j$  este mai mare decât densitatea matricei metalice, elementul chimic  $F_j$ , sub formă de granule, se va depune la baza matricei metalice.

Dacă masa specifică a elementului chimic  $F_j$  este mai mică decât densitatea matricei metalice, granulele de element chimic se vor separa la suprafața matricei metalice.

Pentru o temperatură dată, este posibil ca masa specifică a elementului chimic  $F_j$  să fie egală cu densitatea matricei metalice, situație în care, granulele de  $F_j$  stau în suspensie în matricea metalică. În timpul răcirii matricei metalice, masa specifică a elementului chimic  $F_j$  se va afla în una din situațiile prezentate la ultimile două aliniate.

Condiția ca durata de existență în stare de suspensie a granulelor de element chimic  $F_j$  să fie cât mai mare, este ca masa specifică a granulelor de element chimic  $F_j$  să fie cât mai apropiată, ca valoare, de densitatea matricei metalice.

Factorii ce acționează asupra vitezei de ascensiune a bulelor și picăturilor de fază 2, acționează relativ în aceeași



măsură și asupra vitezei de ascensiune a granulelor de fază 2. La fel stau lucrurile și în cazul vitezei de depunere – de sedimentare.

### **1.2.2. Faza 1**

Noțiunea de matrice metalică impură este sinonimă cu noțiunea de matrice metalică multicomponentă dar și cu noțiunea de matricea metalică tehnică sau matrice metalică de compoziție chimică tehnică.

În condiții practice, s-a sesizat instabilitatea în timp a proprietăților matricei metalice. Aceste proprietăți își schimbă valoarea în timpul menținerii izoterme a matricei metalice și tind să se stabilizeze odată cu apropierea timpului de menținere izotermă de o valoare critică.

O matrice metalică multicomponentă determină prezența unei curbe lichidus în diagrama de echilibru termodinamic a matricei metalice. Poziționarea curbei lichidus în diagrama de echilibru se poate cunoaște ușor dacă matricea metalică este bicomponentă, se poate cunoaște relativ ușor dacă matricea metalică este tricomponentă – prin secționarea diagramei termodinamice ternare corespunzătoare conținutului unui element chimic component – și nu se poate cunoaște dacă matricea metalică este alcătuită din mai mult de trei elemente chimice.

În cazul temperaturii matricei metalice din apropierea temperaturii liniei lichidus (curbei lichidus), durata de menținere necesară pentru stabilizarea proprietăților poate fi de câteva ori mai mare decât durata obișnuită de elaborare a matricei metalice (a aliajului, de fapt).

Se apreciază că în momentul în care proprietățile matricei metalice se stabilizează – după durata critică de menținere izotermă –, compoziția chimică a matricei metalice devine omogenă.

În apropierea temperaturii curbei lichidus, prin menținere

izotermă, în majoritatea cazurilor, proprietățile și structura se schimbă atât de puțin, încât stabilizarea practică nu este posibilă. Doar menținerea izotermă la temperaturi foarte mari și tratamente mecanice (agitare), determină schimbarea proprietăților și stabilizarea rapidă a lor.

Histerezisul proprietăților matricei metalice este o altă dovadă a lipsei omogenității chimice a matricei metalice. Doar repetarea ciclului de determinări (încălzire, răcire) conduce la coincidența rezultatelor.

Sursa [8] consideră ca semnificativă influența asupra variației în timp a proprietăților, a stării de neechilibru microscopic a matricei metalice. Concret, este vorba despre necesitatea unei durate de reorganizare a ordinii apropiate după topirea componentelor matricei metalice. De asemenea, starea de neechilibru microscopic a matricei metalice este pusă în legătură și cu variația temperaturii.

O matrice metalice poate fi abordată macroscopic. Din punct de vedere macroscopic, o matrice metalică poate fi definită dacă se cunosc temperatura, volumul și presiunea. Astfel, pot fi descrise proprietățile exterioare ale matricei metalice.

Din punct de vedere microscopic, o matrice metalică poate fi definită dacă se cunosc pozițiile și vitezele particulelor componente. Din același punct de vedere, matricea metalică poate fi analizată ca fiind într-o stare de echilibru sau într-o stare de neechilibru.

Într-o matrice metalică aflată în stare de neechilibru, se produce fenomenul de relaxare (de trecere din starea de neechilibru în starea de echilibru).

Macroscopic, o matrice metalică este într-o stare de echilibru atunci când starea este cel mai puțin ordonată.

Fenomenul de relaxare este format din procese ce se desfășoară cu viteză foarte mare și din procese ce se desfășoară cu viteză foarte mică, în principiu.

Se apreciază că fenomenul de relaxare într-o matrice metalică se manifestă doar prin procese rapide, nu și prin procese lente, ceea ce înseamnă că într-o matrice metalică se poate obține doar o stare de cvasiechilibru.

Matricea metalică reprezintă o fază metastabilă.

Procesele din fenomenul de relaxare, ce se desfășoară în apropierea echilibrului, sunt foarte lente deoarece forțele termodinamice sunt mici. Procesele foarte lente sunt condiționate de interacțiunea particulelor.

Particulele dintr-o matrice metalică sunt aranjate neordonat, însă, deplasarea unei particule atrage după sine schimbarea pozițiilor celorlalte particule din jurul acesteia.

Fenomenul de interacțiune a particulelor poate determina și deplasarea grupărilor de atomi, deplasare care se realizează într-o perioadă de timp mult mai mică decât în cazul deplasării unui atom, de exemplu.

Relaxarea în vederea obținerii stării de echilibru, poate dura zeci și sute de ani, dacă matricea metalică este în stare solidă și poate dura perioade determinabile dacă matricea metalică este în stare gazoasă (în stare gazoasă, viteza de apropiere de echilibru este foarte mare).

Atunci când condițiile externe se modifică, de exemplu, temperatura, atât în timpul încălzirii cât și în timpul răcirii, se modifică ordinea apropiată, adică se modifică distanțele interatomice, cifrele de coordinație, geometria aranjamentului atomic, dimensiunile complecșilor cu aranjament ordonat etc. Aceste caracteristici microscopice ale matricei metalice, se pot modifica cu o viteză mult mai mică decât viteza de modificare a condițiilor externe. Iată de ce stările de neechilibru ale matricei metalice sunt foarte persistente.

Concluzia fenomenelor prezentate anterior este că pentru o matrice metalică, în condiții industriale, nu se poate vorbi despre omogenitatea chimică.

În matricea metalică se pot accepta clasterii de elemente chimice (aglomerări de particule), ceea ce complică procesele care au loc.

În cazul în care matricea metalică este monocomponentă – pură – potențialul chimic al elementului chimic component se poate admite ca fiind și potențialul chimic al fazei 1. Echilibrul chimic al sistemului metalic este dat de relația (1). Luând în considerație relația (2), rezultă egalitatea (26). La echilibru chimic,

$$\mu_1 = (\mu_{E_1})_1 \quad (26)$$

există și relația (27).

$$\mu_1 = (\mu_{E_1})_2 \quad (27)$$

În cazul unei matrice multicomponente, există câte un potențial chimic pentru fiecare element chimic component.

La modul general, activitatea termodinamică a unui element chimic  $E_i$ , dintr-o soluție, se determină cu relația (28).

$$a_{E_i} = f_{E_i} \cdot X_{E_i}, \quad (28)$$

în care,

$a_{E_i}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_i$ ;

$f_{E_i}$  – factor de activitate termodinamică (coeficient de activitate termodinamică sau, mai simplu, coeficient de activitate) al elementului chimic  $E_i$  și poate avea valoarea 1 (soluție ideală), valoarea mai mică decât 1 (soluție cu abatere negativă de la legea lui Raoult) și valoarea mai mare decât 1 (soluție cu abaterea pozitivă de la legea lui Raoult);

$X_{E_i}$  – fracția molară a elementului chimic  $E_i$ .

Factorul de activitate termodinamică depinde de următorii parametri:

- compoziția chimică a matricei metalice;
- presiunea de deasupra matricei metalice;
- temperatura matricei metalice.

Clasterii menționați anterior sunt expresia microneomogenității unei matrice metalice. Într-un cluster, particulele se caracterizează printr-un grad de ordine.

În afara clasterilor particulele se mișcă în mod haotic.

Între volumul ocupat de clasteri într-o matrice metalică și volumul ocupat de particulele ce se mișcă în mod haotic, există o interdependență de forma (29).

$$\sum_{i=1}^n v_{c_i} + v_{p_h} = 100 , \quad (29)$$

în care,

$v_{c_i}$  – volumul ocupat de clusterul  $i$ , în %;

$v_{p_h}$  – volumul ocupat de particulele ce se mișcă în mod haotic, în %.

De exemplu, în fierul pur, un cluster are mărimea de 20-21 Å. În condiții de aliaj, mărimea unui cluster este de ordinul micronilor.

Volumul ocupat de clasteri depinde de compoziția matricei metalice, ereditatea metalurgică, temperatură etc.

Odată cu mărirea temperaturii peste temperatura curbei lichidus, numărul de clasteri se micșorează –  $n$ , din relația (29), se micșorează. În momentul atingerii temperaturii critice,

$\sum_{i=1}^n v_{c_i}$  devine 0% iar  $v_{p_h}$  devine 100%. Conform sursei bibliografice [11], temperatura critică este de circa 100.000°C, ceea ce în condiții practice nu este posibil de obținut.

Având în vedere distribuția haotică a clasterilor, rezultă că mărimile termodinamice ale elementelor chimice  $E_i$  nu sunt constante în matricea metalică.

Coeficientul de activitate al unui element chimic  $E_i$ , în care  $i=1$ , depinde de compoziția chimică a matricei metalice prin intermediul coeficienților (parametrilor) de interacțiune ce sunt de ordinul unu, de ordinul doi și de ordinul doi de interacțiune combinată, [11], [12], [13], [14].

În relația 30 se prezintă coeficientul de activitate al elementului chimic  $E_1$ , luându-se în considerație, într-o primă aproximație, doar coeficienții de interacțiune de ordinul unu.

$$\lg f_{E_1} = \sum_{i=1}^n (e_{E_1}^{E_i} \cdot \%E_i) + e_{E_1}^{F_j} \cdot \%F_j, \quad (30)$$

în care,

$j=1$ ;

$e_{E_1}^{E_i}$  – coeficientul de interacțiune al elementului chimic  $E_i$ ,

asupra elementului chimic  $E_1$ ;

$e_{E_1}^{F_j}$  – coeficientul de interacțiune al elementului chimic  $F_j$

asupra elementului chimic  $E_1$ ;

$\%E_i$  – proporția de element chimic  $E_i$  din matricea metalică;

$\%F_j$  – proporția de element chimic  $F_j$  din matricea metalică;

$f_{E_1}$  – coeficientul de activitate al elementului chimic  $E_1$ .

Ideal este ca matricea metalică să nu conțină elementul chimic  $F_j$ , în care  $j=1$ . Oricum, cantitatea de element chimic  $F_j$ , în care  $j=1$ , din matricea metalică trebuie să fie foarte mică, ceea ce face ca să se calculeze coeficientul de activitate al elementului chimic  $E_1$ , cu relația (31).

$$\lg f_{E_1} = \sum_{i=1}^n (e_{E_1}^{E_i} \cdot \%E_i) \quad (31)$$

Dezvoltată, relația (31) devine (32).

$$\lg f_{E_1} = e_{E_1}^{E_1} \cdot \%E_1 + e_{E_1}^{E_2} \cdot \%E_2 + e_{E_1}^{E_3} \cdot \%E_3 + \dots, \quad (32)$$

în care,

$e_{E_1}^{E_1}$  se numește coeficient de autoacțiune.

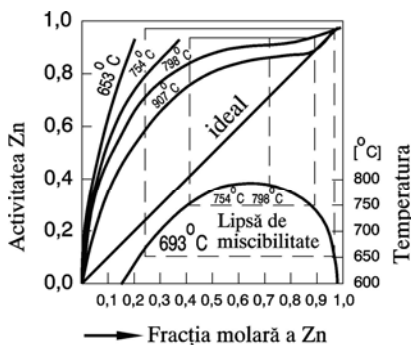
Coeficienții de interacțiune „e” au valori subunitare, depind de temperatură și au valori pozitive sau negative.

Cu cât presiunea de deasupra matricei metalice este mai mică, cu atât coeficientul de activitate al unui element chimic  $E_i$ ,  $i=1, 2, 3, \dots, n$ ,  $E_j$ ,  $j=1$ , este mai mare, [15].

Cu cât temperatura matricei metalice este mai mică, cu atât coeficientul de activitate al unui element chimic din matricea metalică, este mai mare. Prin urmare, în timpul răcirii matricei metalice, coeficientul de activitate al tuturor elementelor chimice din matricea metalică se mărește. În consecință, în timpul respectivei răciri, ținând cont de definiția activității termodinamice în cazul unei soluții ideale (relația (28)), activitatea termodinamică a tuturor elementelor chimice din matricea metalică, se mărește.

În măsura în care temperatura matricei metalice se mărește, comportarea matricei metalice se apropie de cea a unei

soluții ideale. De exemplu, în cazul unei matrice metalice bicomponente (Pb - Zn), figura 4 arată variația activității termodinamice a zincului cu fracția molară a zincului, în cazul a patru temperaturi (653°C, 754 °C, 798 °C și 907 °C). În aceeași figură este reprezentată și variația activității termodinamice a zincului cu fracția molară a zincului, în cazul unei soluții ideale, [2]. Din figura 4 se observă că este explicită apropierea comportării soluției de comportarea unei soluții ideale odată cu mărirea temperaturii soluției.



**Fig.4. Variația activității termodinamice a zincului, în plumb, în funcție de fracția molară a zincului, la diferite temperaturi, [2].**

### **1.2.3. Echilibrul chimic dintre matricea metalică și faza 2**

La începutul paragrafului 1.2 s-a arătat că echilibrul chimic este realizat atunci când în toate punctele sistemului potențialul chimic al unui element chimic este același, adică, atunci când nu există gradient de activitate termodinamică pentru elementul chimic respectiv.

Într-o matrice metalică, potențialul chimic, respectiv al unui element chimic  $E_i$ , este dat de relația (33).



$$\mu_{E_i} = \mu_{E_i}^0 + RT \ln a_{E_i}, \quad (33)$$

în care,

$\mu_{E_i}$  – potențialul chimic al elementului chimic  $E_i$  din matricea metalică;

$\mu_{E_i}^0$  – potențialul chimic al elementului chimic  $E_i$  dintr-o stare standard;

$R$  – constanta generală a gazelor;

$T$  – temperatura;

$a_{E_i}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_i$  din matricea metalică.

### 1.2.3.1. Faza 2 este în stare gazoasă

În continuare, se analizează echilibrul chimic dintre fazele 1 și 2 în cazul în care faza 1 nu conține element chimic  $F_j, (j=1)$ . De fapt, cazul în care faza 1 conține element chimic  $F_j, (j=1)$ , în cantitate foarte mică, este asemănător cazului în care matricea metalică nu conține element chimic  $F_j, (j=1)$ .

Deoarece faza 1 este în stare lichidă iar faza 2 este în stare gazoasă, procesele de difuzie în acestea au loc cu viteză foarte mare – distanța dintre particule este mare în matricea metalică și foarte mare în bulele de fază 2.

Între matricea metalică și bulele de gaz există inegalitatea (34).

$$(\mu_{E_i})_1 > (\mu_{E_i})_2, \quad (34)$$

în care,

$(\mu_{E_i})_1$  – potențialul chimic al unui element chimic  $E_i$  din

matricea metalică – din faza 1;

$(\mu_{E_i})_2$  – potențialul chimic al unui element chimic  $E_i$  din

faza 2 – din bula de fază 2.

Deoarece în faza 2 nu există elemente chimice  $E_i$ , înseamnă că există egalitățile (35) și (36).

$$(\mu_{E_i})_2 = 0 \quad (35)$$

$$(a_{E_i})_2 = 0, \quad (36)$$

în care,

$(a_{E_i})_2$  – activitatea termodinamică a elementului chimic

$E_i$ , în faza 2 (în bulă).

Definiția activității termodinamice – relația (28) – și inegalitatea (37) ce rezultă din relațiile (34) și (35), determină inegalitățile (38) și (39).

$$(\mu_{E_i})_1 > 0 \quad (37)$$

$$(a_{E_i})_1 > 0, \quad (38)$$

în care,

$(a_{E_i})_1$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_i$

din matricea metalică (faza 1).

$$(a_{E_i})_1 > (a_{E_i})_2 \quad (39)$$

La modul general, pentru toate cazurile din sistemele metalice, inegalitatea (39) determină gradientul de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_i$  –  $\Delta a_{E_i}$  –, relația (40).

$$0 < \Delta a_{E_i} = \left| (a_{E_i})_1 - (a_{E_i})_2 \right|, \quad (40)$$

în care,

$\Delta a_{E_i}$  – gradientul de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_i$ .

În cazul particular tratat la paragraful 1.2 (fază 1 impură și faza 2 pură), relația (40), ținând seama și de relația (36), devine (41).

$$0 < \Delta a_{E_i} = (a_{E_i})_1 \quad (41)$$

În circumstanțele paragrafului 1.2,  $\Delta a_{E_i}$  are valoare maximă.

Conform echilibrului chimic dintre două faze, se declanșează procesul de difuzie al elementului chimic  $E_i$  dinspre matricea metalică înspre bulele de element chimic  $E_j$ .

În paralel cu relația (41) există și relația (42).

$$0 < \Delta a_{F_j} = (a_{F_j})_2 \quad (42)$$

în care,

$\Delta a_{F_j}$  – gradientul de activitate termodinamică al elementului chimic  $F_j$ ;

$(a_{F_j})_2$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $F_j$  din bulele de fază 2.

Deși există gradientul de element chimic  $F_j$ , difuzia elementului chimic  $F_j$  dinspre bulele de element chimic  $F_j$  spre matricea metalică nu se poate declanșa deoarece elementul chimic  $F_j$  nu se dizolvă în matricea metalică sau se dizolvă foarte puțin.

Deoarece matricea metalică conține elementele chimice  $E_i$ , teoretic ar trebui ca toate elementele chimice  $E_i$  să înceapă să

difuzeze înspre bulele de element chimic  $F_j - i=1, 2, 3, \dots, n$  și  $j=1$ .

În general, se poate accepta că matricea metalică este formată dintr-un metal de bază în care sunt dizolvate elementele chimice însoțitoare metalului de bază.

Fie că  $E_1$  este metalul de bază din matricea metalică.

Nu este exclusă nici situația potrivit căreia matricea metalică este formată din două elemente chimice, fiecare fiind în proporție de 50%, în acest caz baza fiind ambele elemente chimice constituyente.

Matricea metalică este o soluție.

O soluție conține un solvent și unul sau mai mulți solvați.

La paragraful 1.2 se analizează matricea metalică în care elementul chimic  $E_1$  reprezintă solventul iar elementele chimice  $E_{i+1}$ , în care  $i=1, 2, 3, \dots, n$ , reprezintă elementele chimice solvate.

În toate situațiile, bulele de fază 2 se vor elimina din matricea metalică deoarece densitatea lor este mult mai mică decât densitatea matricei metalice. Densitatea bulelor este foarte mică. De exemplu, densitatea magneziului în stare gazoasă, la presiunea de o atmosferă și temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , este de  $0,0019 \text{ g/cm}^3$ . Perioada de eliminare a bulelor din matricea metalică este mai mare sau mai mică, așa cum o arată relația de bază, Stokes, (20), de exemplu, în plus, mai intervenind fenomenul de coalescență, tensiunea interfacică matrice metalică-bulă, rezistența pe care o opune matricea metalică etc. Menținerea sistemului metalic cu matricea metalică în stare lichidă, din punctul de vedere al prezenței bulelor în matricea metalică, nu face decât să fie pasivă la fenomenul de ascensiune al bulelor în matricea metalică.

Echilibrul chimic poate fi obținut mai ușor pentru elementul chimic  $E_{i+1}$  care are cel mai mare coeficient de difuzie prin solventul  $E_1$ . Fie că elementul chimic  $E_2$  are cel mai mare coeficient de difuzie prin solventul  $E_1$ .

Inegalitatea (41) se transformă în inegalitatea (43), având în vedere precizarea de la aliniatul anterior.

$$0 < \Delta a_{E_2} = (a_{E_2})_1, \quad (43)$$

în care,

$\Delta a_{E_2}$  – gradientul de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2$  din matricea metalică;

$(a_{E_2})_1$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  din matricea metalică.

Inegalitatea (39), raportată la elementul chimic  $E_2$  se transformă în inegalitatea (44).

$$(a_{E_2})_1 > (a_{E_2})_2, \quad (44)$$

în care,

$(a_{E_2})_2$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  din bula de element chimic  $F_j$ .

Realitatea exprimată de relațiile (44) și (43), declanșează difuzia particulelor de element chimic  $E_2$ , dinspre matricea metalică înspre bulele de element chimic  $F_j$  – figura 5.

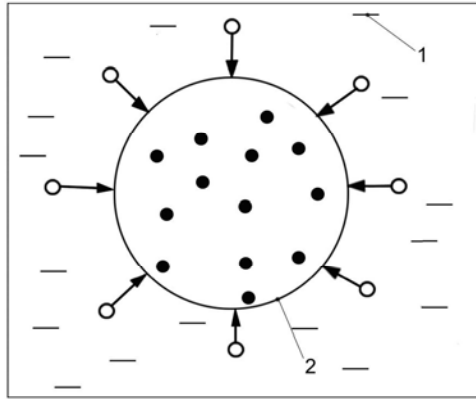
Particulele de element chimic  $E_2$  pot fi atomi sau ioni, de regulă, însă nu sunt excluse de la difuzie, moleculele.

Difuzia particulelor de element chimic  $E_2$  generează aglomerarea lor în jurul bulelor, ca în schema din figura 6.

Cu cât gradientul de activitate al elementului chimic  $E_2$ ,  $\Delta a_{E_2}$ , este mai mare, cu atât viteza de difuzie a particulelor de element chimic  $E_2$  este mai mare.

În circumstanțele paragrafului 1.2, bulele sunt pure (conțin doar elementul chimic  $F_j$ ). Deoarece bulele nu conțin elementul chimic  $E_2$ , înseamnă că, din acest punct de vedere, sunt asigurate cele mai bune condiții de difuzie ale elementului chimic  $E_2$ , gradientul de activitate termodinamică  $\Delta a_{E_2}$  având valoarea cea

mai mare.



**Fig.5. Schema difuziei particulelor de element chimic  $E_2$  dinspre matricea metalică spre bula de element chimic  $F_j$ ; ● – particule de element chimic  $F_j$ ; ○ – particule de element chimic  $E_2$ ; 1 – matricea metalică; 2 – bula de element chimic  $F_j$ .**

Valori maxime ale gradientului de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2$ ,  $\Delta a_{E_2}$ , pentru o temperatură dată și pentru o presiune de deasupra matricei metalice dată, se obțin în următoarele condiții:

– faza 2 – bulele de fază 2 – să fie pură, adică să conțină doar elementul chimic  $F_j$ ,  $j=1$ . Practic trebuie să fie îndeplinită inegalitatea (43);

– matricea metalică să se afle în timpul răcirii, adică, al micșorării temperaturii. Această condiție asigură mărirea coeficientului de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2 - f_{E_2}$ . De aici se deduce că este de dorit ca elementul chimic  $E_2$  să aibă o rată de creștere a coeficientului de activitate termodinamică odată cu micșorarea temperaturii, foarte mare.

Indiferent dacă matricea metalică este o soluție cu abatere

pozitivă sau negativă de la legea lui Raoult, temperatura influențează activitatea termodinamică într-o manieră care rezultă din definiția variației entalpiei libere parțial molare a elementului chimic  $E_2$  – relația (45).

$$\Delta \bar{G}_{E_2}^M = \Delta \bar{H}_{E_2}^M - T \cdot \Delta \bar{S}_{E_2}^M = RT \ln a_{E_2} \quad , \quad (45)$$

în care,

$\Delta \bar{G}_{E_2}^M$  – variația de entalpie liberă parțial molară a elementului chimic  $E_2$ ;

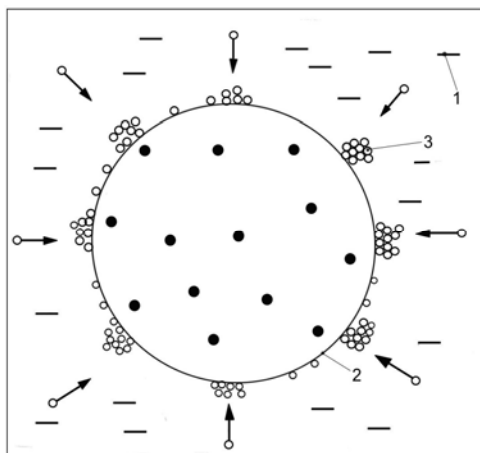
$\Delta \bar{H}_{E_2}^M$  – variația de entalpie parțial molară a elementului chimic  $E_2$ ;

$T$  – temperatura;

$\Delta \bar{S}_{E_2}^M$  – variația de entropie parțial molară a elementului chimic  $E_2$ ;

$R$  – constanta generală a gazelor.

Din relația (45), rezultă activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  și situațiile posibile pentru matricea metalică –  $\Delta \bar{H}_{E_2}^M \leq 0$  –, așa cum se va prezenta în continuare, adică cele ce diferă de idealitate ( $\Delta \bar{H}_{E_2}^M = 0$ ). Micșorarea temperaturii determină mărirea activității termodinamice  $a_{E_2}$  (variația factorului  $\Delta \bar{S}_{E_2}^M$  cu temperatura, în condițiile practice ale unei matrice metalice se poate neglija).



**Fig.6. Schema aglomerării particulelor de element chimic  $E_2$  în jurul bulei de element chimic  $F_1$ . ● – particule de element chimic  $F_1$ ; ○ – particule de element chimic  $E_2$ ; 1 – matrice metalică; 2 – bulă de element chimic  $F_1$ ; 3 – aglomerare de particule  $E_2$ .**

Așa cum s-a stabilit, matricea metalică nu este o soluție ideală, ceea ce înseamnă că relația (28) nu este compatibilă cu situația analizată la paragraful 1.2, în cazul în care coeficientul de activitate are valoarea 1.

Dacă matricea metalică nu este o soluție ideală, atunci înseamnă că reprezintă o soluție cu abatere negativă sau cu abatere pozitivă față de legea lui Raoult. În realitate există și soluția regulată (entropia de amestec – entropiile parțial molare – este ca în soluția ideală).

În cazul în care dizolvarea elementului chimic  $E_2$  se face cu degajare de căldură (variație negativă a entalpiei;  $\Delta H^M < 0$ , în care  $\Delta H^M$  reprezintă variația de entalpie a amestecului; indicele M provine de la cuvântul englezesc mixing ce înseamnă amestecare) și micșorare de volum ( $\Delta V^M < 0$ , în care  $\Delta V^M$  reprezintă variația

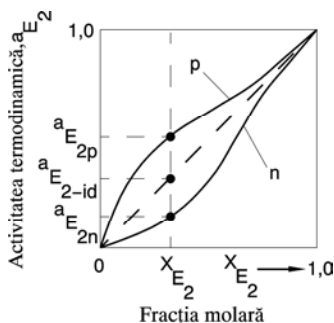


de volum a amestecului), energia de interacțiune dintre elementul chimic  $E_2$  și elementul chimic  $E_1$  este mai mare decât energia de interacțiune dintre particulele elementului chimic  $E_1$  sau dintre particulele elementului chimic  $E_2$ . În acest caz, coeficientul de activitate  $f_{E_2}$  este mai mic decât 1 iar activitatea termodinamică  $a_{E_2}$  este mai mică decât fracția molară  $X_{E_2}$ . O asemenea soluție nu asigură cea mai mare viteză de difuzie a elementului chimic  $E_2$  deoarece gradientul de activitate termodinamică  $\Delta a_{E_2}$  nu are valoarea maximă.

Dacă dizolvarea elementului chimic  $E_2$  se face cu absorbție de căldură ( $\Delta H^M > 0$ ) și cu creșterea volumului ( $\Delta V^M > 0$ ), energia de interacțiune dintre elementul chimic  $E_2$  și elementul chimic  $E_1$  este mai mică decât energia de interacțiune dintre particulele elementului chimic  $E_1$  sau dintre particulele elementului chimic  $E_2$ . În acest caz, coeficientul de activitate  $f_{E_2}$  este mai mare decât 1 iar activitatea termodinamică  $a_{E_2}$  este mai mare decât fracția molară  $X_{E_2}$ . O asemenea soluție asigură cea mai mare viteză de difuzie a elementului chimic  $E_2$  deoarece gradientul de activitate termodinamică  $\Delta a_{E_2}$  are valoare maximă pentru o temperatură a matricei metalice și o presiune de deasupra matricei metalice, date.

În figura 7 este prezentată variația activității termodinamice a unui element chimic  $E_2$  cu fracția molară a lui, în cazurile în care coeficientul de activitate  $f_{E_2}$  este egal cu 1 (curba întreruptă, specifică soluției ideale – soluția ideală este soluția în care energia de interacțiune dintre dizolvant și elementul chimic solvat este de același ordin de mărime cu energia de interacțiune dintre particulele solventului și solvatului, pentru fiecare în parte), este mai mic decât 1 (soluția este cu abatere negativă de la legea lui Raoult – curba n) și este mai mare decât 1 (soluția este cu

abatere pozitivă de la legea lui Raoult – curba p). Pentru o fracție molară a elementului chimic  $E_2$  de  $X_{E_2}$ , se observă valorile activităților elementului chimic  $E_2$ , respectiv  $a_{E_{2n}}$  pentru soluția cu abatere negativă de la legea lui Raoult,  $a_{E_{2-id}}$  pentru soluția ideală și  $a_{E_{2p}}$  pentru soluția cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult.



**Fig.7. Variația activității termodinamice a unui element chimic  $E_2$ , într-o soluție, cu fracția molară a lui. p – soluție cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult; n – soluție cu abatere negativă de la legea lui Raoult;  $X_{E_2}$  – fracția molară a elementului chimic  $E_2$ ;  $a_{E_{2n}}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  din soluția cu abatere negativă de la legea lui Raoult;  $a_{E_{2-id}}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  din soluția ideală;  $a_{E_{2p}}$  – activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  din soluția cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult, [11].**

Viteza de difuzie a elementului chimic  $E_2$  prin matricea metalică este foarte importantă deoarece doar atunci când are valori mari sau foarte mari poate determina echilibrul chimic într-o perioadă minimă de timp. Așa cum o arată figura 7, activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$ , are valoare maximă

atunci când formează cu solventul  $E_1$  o soluție cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult. Așa cum sugerează figura 7,  $a_{E_{2p}}$  este cu mult mare decât  $a_{E_{2n}}$  – de exemplu, de patru ori mai mare. Concluzia este că elementul chimic  $E_2$  are viteză mare de difuzie doar în cazul în care formează cu elementul chimic  $E_1$  soluție cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult – atunci când activitatea termodinamică a lui este mai mare decât fracția molară a lui (inegalitatea (46)).

$$a_{E_2} > X_{E_2} \quad (46)$$

O viteză de difuzie mare a elementului chimic  $E_2$  prin matricea metalică, mărește tendința spre echilibrul chimic dinspre fazele 1 și 2.

Aglomerarea de particule  $E_2$  în jurul bulelor este un fenomen continuu datorită gradientului mare de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2$ .

Aglomerarea de particule de element chimic  $E_2$  generează la un moment dat obținerea valorii 1 pentru activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$ . Acest moment coincide cu formarea celulei de bază a unui monocristal de  $E_2$ .

Continuarea procesului de difuzie a particulelor de element chimic  $E_2$  prin matricea metalică spre bule determină declanșarea fenomenului de creștere a monocristalelor de  $E_2$ .

În cazul în care temperatura matricei metalice este mare și dacă matricea metalică este pură – nu are impurități –, particulele de  $E_2$  se mișcă haotic ceea ce înseamnă că o parte din ele se apropie de monocristalele de  $E_2$  aflate în creștere, sunt atrase de unii atomi din monocristalele de  $E_2$  aflate în creștere și, astfel monocristalele de  $E_2$  cresc fără “să intervină tendința spre echilibrul chimic a particulelor de  $E_2$ ”. Unele compoziții chimice ale matricei metalice favorizează o mișcare haotică mai intensă a

particulelor  $E_2$ .

Monocristalele de  $E_2$  cresc morfologic în spațiul în care energia de creștere este minimă. Deoarece suprafața unei bule nu este liberă, monocristalele de  $E_2$  cresc în interiorul bulelor.

Modalitatea de creștere a monocristalelor de  $E_2$  este diferită, în funcție de natura elementului chimic  $E_2$ , adică în funcție de tipul de sistem cristalografic. Monocristalele de  $E_2$  au mai multe grade de libertate de creștere, în special, în funcție de caracterul legăturilor dintre atomi, de exemplu.

Într-un monocristal de  $E_2$  pot să existe direcții în care forțele de atracție dintre atomi sunt mici, de exemplu, legături de tip Van der Waals și pot să existe, de exemplu, direcții în care forțele de atracție dintre atomi sunt mai mari, (legături de tip covalent). Predominante sunt legăturile interatomice de tip covalent care se orientează după anumite direcții în spațiul cristalin.

Direcțiile de creștere ale monocristalelor de  $E_2$  vor fi numai înspre interiorul bulelor – nu înspre matricea metalică.

Repartizarea celulelor de bază ale monocristalelor de  $E_2$  pe suprafața bulelor nu este uniformă, așa cum o sugerează figura 6. Schema din figura 6 apelează la legile simetriei pentru o reprezentare sugestivă. Soluția de faza 1 nu este ideală, nu este omogenă, ceea ce înseamnă că repartizarea aglomerărilor de particule în jurul bulelor este haotică, neregulată.

Experimentele arată că într-o matrice metalică unele elemente chimice  $E_i$  sunt sub formă de ioni, respectiv sunt sub formă de particule “încărcate” pozitiv sau negativ. Unele particule de elemente  $E_2$  cedează electronii de valență pentru completarea unor staturi ale atomilor de solvent ( $E_1$ ), ceea ce înseamnă că atomii de  $E_2$  se transformă în ionii de tipul ( $E_2^{n+}$ ), în care  $n+$  reprezintă sarcina. Atomii și ionii au dimensiuni diferite, uneori existând diferențe de mărime foarte mari. De exemplu, într-o matrice metalică feroasă, atomii de carbon au diametrul de 1,54 Å

iar cationii de ( $C^{4+}$ ) au diametrul de 0,32 Å (într-o matrice metalică feroasă, atomii de carbon cedează electroni atomilor de fier pentru completarea stratului d până la 8 electroni). Iată o condiție foarte importantă pentru ca viteza de difuzie să fie foarte mare, adică, particulele de  $E_2$  trebuie să fie sub formă de ioni.

În tabelul 3 sunt prezentate razele atomice și razele ionice ale cationilor, pentru diferite elemente chimice.

Tabelul 3

**Razele atomice și razele ionice ale cationilor, pentru diferite elemente chimice.**

| Nr. crt. | Simbolul elementului chimic | Raza atomică, în Å | Tipul de cation | Raza cationului, în Å | Nr. atomic |
|----------|-----------------------------|--------------------|-----------------|-----------------------|------------|
| 0        | 1                           | 2                  | 3               | 4                     | 5          |
| 1        | Ac                          | 1,88               | $Ac^{+3}$       | 1,18                  | 89         |
| 2        | Ag                          | 1,44               | $Ag^{+1}$       | 1,26                  | 47         |
|          |                             |                    | $Ag^{+2}$       | 0,89                  |            |
| 3        | Al                          | 1,43               | $Al^{+3}$       | 0,51                  | 13         |
| 4        | Am                          | 1,73               | $Am^{+3}$       | 1,07                  | 95         |
|          |                             |                    | $Am^{+4}$       | 0,92                  |            |
| 5        | As                          | 1,25-1,57          | $As^{+5}$       | 0,029                 | 33         |
| 6        | At                          | ?                  | $At^{+7}$       | 0,62                  | 85         |
| 7        | Au                          | 1,44               | $Au^{+1}$       | 1,37                  | 79         |
|          |                             |                    | $Au^{+2}$       | 0,87                  |            |
| 8        | B                           | 1                  | $B^{+3}$        | 0,23                  | 5          |
| 9        | Ba                          | 2,17               | $Ba^{+2}$       | 1,34                  | 56         |
| 10       | Be                          | 1,1-1,14           | $Be^{+2}$       | 0,35                  | 4          |
| 11       | Bi                          | 1,55-1,71          | $Bi^{+3}$       | 0,96                  | 83         |
|          |                             |                    | $Bi^{+5}$       | 0,74                  |            |
| 12       | Br                          | ?                  | $Br^{+5}$       | 0,47                  | 35         |
|          |                             |                    | $Br^{+7}$       | 0,39                  |            |
| 13       | C                           | 0,71-0,77          | $C^{+4}$        | 0,16                  | 6          |
| 14       | Ca                          | 1,97               | $Ca^{+2}$       | 0,99                  | 20         |
| 15       | Cd                          | 1,49-1,64          | $Cd^{+2}$       | 0,97                  | 48         |

Tabelul 3 – continuare

| 0  | 1  | 2         | 3                | 4    | 5  |
|----|----|-----------|------------------|------|----|
| 16 | Ce | 1,81      | Ce <sup>+3</sup> | 1,07 | 58 |
|    |    |           | Ce <sup>+4</sup> | 0,94 |    |
| 17 | Cl | ?         | Cl <sup>+5</sup> | 0,34 | 17 |
|    |    |           | Cl <sup>+7</sup> | 0,27 |    |
| 18 | Co | 1,25      | Co <sup>+2</sup> | 0,72 | 27 |
|    |    |           | Co <sup>+3</sup> | 0,63 |    |
| 19 | Cr | 1,25      | Cr <sup>+3</sup> | 0,63 | 24 |
|    |    |           | Cr <sup>+6</sup> | 0,52 |    |
| 20 | Cs | 2,63      | Cs <sup>+1</sup> | 1,67 | 55 |
| 21 | Cu | 1,28      | Cu <sup>+1</sup> | 0,96 | 29 |
|    |    |           | Cu <sup>+2</sup> | 0,72 |    |
| 22 | Dy | 1,80      | Dy <sup>+3</sup> | 0,92 | 66 |
| 23 | Er | 1,78      | Er <sup>+4</sup> | 0,89 | 68 |
| 24 | Eu | 1,99      | Eu <sup>+3</sup> | 0,98 | 63 |
| 25 | F  | ?         | F <sup>+7</sup>  | 0,08 | 9  |
| 26 | Fe | 1,24      | Fe <sup>+2</sup> | 0,74 | 26 |
|    |    |           | Fe <sup>+3</sup> | 0,64 |    |
| 27 | Fr | ?         | Fr <sup>+1</sup> | 1,80 | 87 |
| 28 | Ga | 1,22-1,40 | Ga <sup>+3</sup> | 0,62 | 31 |
| 29 | Gd | 1,79      | Gd <sup>+3</sup> | 0,97 | 64 |
| 30 | Ge | 1,22      | Ge <sup>+2</sup> | 0,73 | 32 |
|    |    |           | Ge <sup>+4</sup> | 0,53 |    |
| 31 | Hf | 1,57-1,60 | Hf <sup>+4</sup> | 0,78 | 72 |
| 32 | Hg | 1,50      | Hg <sup>+2</sup> | 1,10 | 80 |
| 33 | Ho | 1,79      | Ho <sup>+3</sup> | 0,91 | 67 |
| 34 | I  | ?         | I <sup>+5</sup>  | 0,62 | 53 |
|    |    |           | I <sup>+7</sup>  | 0,50 |    |
| 35 | In | 1,62-1,69 | In <sup>+3</sup> | 0,81 | 49 |
| 36 | Ir | 1,35      | Ir <sup>+4</sup> | 0,68 | 77 |
| 37 | K  | 2,31      | K <sup>+1</sup>  | 1,33 | 19 |
| 38 | La | 1,36-1,87 | La <sup>+3</sup> | 1,14 | 57 |
| 39 | Li | 1,52      | Li <sup>+1</sup> | 0,68 | 3  |

Tabelul 3 – continuare

| 0  | 1  | 2         | 3                | 4    | 5  |
|----|----|-----------|------------------|------|----|
| 40 | Lu | 1,74      | Lu <sup>+2</sup> | 0,85 | 71 |
| 41 | Mg | 1,60      | Mg <sup>+2</sup> | 0,66 | 12 |
| 42 | Mn | 1,23-1,48 | Mn <sup>+2</sup> | 0,80 | 25 |
|    |    |           | Mn <sup>+3</sup> | 0,66 |    |
|    |    |           | Mn <sup>+4</sup> | 0,60 |    |
|    |    |           | Mn <sup>+7</sup> | 0,46 |    |
| 43 | Mo | 1,36      | Mo <sup>+4</sup> | 0,70 | 42 |
|    |    |           | Mo <sup>+6</sup> | 0,62 |    |
| 44 | N  | 0,92      | N <sup>+3</sup>  | 0,16 | 7  |
| 44 | N  | 0,92      | N <sup>+5</sup>  | 0,13 | 7  |
| 45 | Na | 1,85      | Na <sup>+1</sup> | 0,97 | 11 |
| 46 | Nb | 1,43      | Nb <sup>+4</sup> | 0,74 | 41 |
|    |    |           | Nb <sup>+5</sup> | 0,69 |    |
| 47 | Nd | 1,82      | Nd <sup>+3</sup> | 1,04 | 60 |
| 48 | Ni | 1,24      | Ni <sup>+2</sup> | 0,69 | 28 |
|    |    |           | Ni <sup>+3</sup> | 0,19 |    |
| 49 | Np | 1,3       | Np <sup>+4</sup> | 0,95 | 93 |
|    |    |           | Np <sup>+7</sup> | 0,71 |    |
| 50 | O  |           | O <sup>+6</sup>  | 0,10 | 8  |
| 51 | Os | 1,34-1,36 | Os <sup>+6</sup> | 0,69 | 76 |
| 52 | P  | 1,04      | P <sup>+3</sup>  | 0,44 | 15 |
|    |    |           | P <sup>+5</sup>  | 0,35 |    |
| 53 | Pa | 1,60-1,62 | Pa <sup>+3</sup> | 1,13 | 46 |
|    |    |           | Pa <sup>+1</sup> | 0,98 |    |
|    |    |           | Pa <sup>+5</sup> | 0,89 |    |
| 54 | Pb | 1,75      | Pb <sup>+2</sup> | 1,20 | 82 |
|    |    |           | Pb <sup>+4</sup> | 0,84 |    |
| 55 | Pd | 1,37      | Pd <sup>+2</sup> | 0,80 | 46 |
|    |    |           | Pd <sup>+4</sup> | 0,65 |    |
| 56 | Pm | ?         | Pm <sup>+3</sup> | 1,06 | 61 |
| 57 | Po | 1,64-1,67 | Po <sup>+6</sup> | 0,67 | 84 |

Tabelul 3 – continuare

| 0  | 1  | 2         | 3                | 4    | 5   |
|----|----|-----------|------------------|------|-----|
| 58 | Pr | 1,82      | Pr <sup>+3</sup> | 1,06 | 59  |
|    |    |           | Pr <sup>+4</sup> | 0,92 |     |
| 59 | Pt | 1,38      | Pt <sup>+2</sup> | 0,80 | 78  |
|    |    |           | Pt <sup>+4</sup> | 0,65 |     |
| 60 | Pu | 1,51      | Pu <sup>+3</sup> | 1,08 | 94  |
|    |    |           | Pu <sup>+4</sup> | 0,93 |     |
| 61 | Ra | ?         | Ra <sup>+2</sup> | 1,43 | 88  |
| 62 | Rb | 2,46      | Rb <sup>+1</sup> | 1,47 | 37  |
| 63 | Re | 1,37-1,38 | Re <sup>+4</sup> | 0,72 | 75  |
|    |    |           | Re <sup>+7</sup> | 0,56 |     |
| 64 | Rf | 1,34      | ?                | ?    | 104 |
| 65 | Rh | 1,34      | Rh <sup>+3</sup> | 0,68 | 45  |
| 66 | Ru | 1,32-1,35 | Ru <sup>+4</sup> | 0,67 | 44  |
| 67 | S  | 1,27      | S <sup>+4</sup>  | 0,37 | 16  |
|    |    |           | S <sup>+6</sup>  | 0,30 |     |
| 68 | Sb | 1,45-1,68 | Sb <sup>+3</sup> | 0,76 | 51  |
|    |    |           | Sb <sup>+5</sup> | 0,62 |     |
| 69 | Sc | 1,60-1,65 | Sc <sup>+3</sup> | 0,81 | 21  |
| 70 | Se | 1,16-1,73 | Se <sup>+4</sup> | 0,50 | 34  |
|    |    |           | Se <sup>+7</sup> | 0,42 |     |
| 71 | Si | 1,17      | Si <sup>+4</sup> | 0,42 | 14  |
| 72 | Sm | 1,81      | Sm <sup>+3</sup> | 1    | 62  |
| 73 | Sn | 1,40-1,59 | Sn <sup>+2</sup> | 0,93 | 50  |
|    |    |           | Sn <sup>+4</sup> | 0,81 |     |
| 74 | Sr | 2,15      | Sr <sup>+2</sup> | 1,12 | 38  |
| 75 | Ta | 1,43      | Ta <sup>+5</sup> | 0,68 | 73  |
| 76 | Tb | 1,80      | Tb <sup>+3</sup> | 0,93 | 65  |
|    |    |           | Tb <sup>+4</sup> | 0,81 |     |
| 77 | Tc | 1,35-1,36 | Tc <sup>+7</sup> | 0,56 | 43  |
| 78 | Te | 1,43-1,73 | Te <sup>+4</sup> | 0,70 | 52  |
|    |    |           | Te <sup>+6</sup> | 0,56 |     |
| 79 | Th | 1,80      | Th <sup>+4</sup> | 1,02 | 90  |



Tabelul 3 – continuare

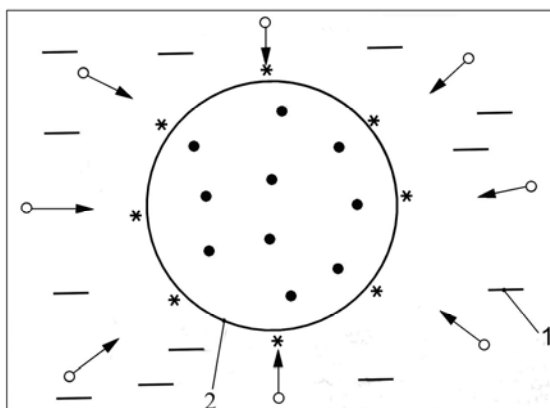
| 0  | 1  | 2         | 3                | 4    | 5  |
|----|----|-----------|------------------|------|----|
| 80 | Ti | 1,44-1,47 | Ti <sup>+3</sup> | 0,76 | 22 |
|    |    |           | Ti <sup>+4</sup> | 0,68 |    |
| 81 | Tl | 1,70-1,73 | Tl <sup>+1</sup> | 1,47 | 81 |
|    |    |           | Tl <sup>+3</sup> | 0,95 |    |
| 82 | Tm | 1,77      | Tm <sup>+2</sup> | 0,87 | 69 |
| 83 | U  | 1,50      | U <sup>+4</sup>  | 0,97 | 92 |
|    |    |           | U <sup>+6</sup>  | 0,8  |    |
| 84 | V  | 1,31      | V <sup>+2</sup>  | 0,88 | 23 |
|    |    |           | V <sup>+3</sup>  | 0,74 |    |
|    |    |           | V <sup>+4</sup>  | 0,63 |    |
|    |    |           | V <sup>+5</sup>  | 0,59 |    |
| 85 | W  | 1,37      | W <sup>+4</sup>  | 0,70 | 74 |
| 85 | W  | 1,37      | W <sup>+6</sup>  | 0,62 | 74 |
| 86 | Y  | 1,80-1,83 | Y <sup>+3</sup>  | 0,92 | 39 |
| 87 | Yb | 1,94      | Yb <sup>+3</sup> | 0,86 | 70 |
| 88 | Zn | 1,33-1,45 | Zn <sup>+2</sup> | 0,74 | 30 |
| 89 | Zr | 1,58-1,61 | Zr <sup>+4</sup> | 0,79 | 40 |

În momentul în care ionii de E<sub>2</sub> s-au apropiat de germenele de cristalizare, ei primesc electronii de valență de la atomii de modificador, se transformă în atomi și ocupă un loc în spațiu, în bula de fază 2, în rețeaua cristalografică a elementului chimic E<sub>2</sub> – germenele de E<sub>2</sub> crește; monocristalul de E<sub>2</sub> crește.

În funcție de mărirea forțelor de atracție dintre atomii de E<sub>2</sub> din monocristalul de E<sub>2</sub>, monocristalul de E<sub>2</sub> crește în mai multe direcții, așa încât la un moment dat, toată suprafața bulei de F<sub>j</sub> este ocupată de monocristale de E<sub>2</sub>. Figura 8 arată momentul formării celulelor de bază ale monocristalelor de E<sub>2</sub> (germenilor de monocristale de E<sub>2</sub>).

Experimentele au arătat cum caracterul unei soluții se poate schimba în funcție de cantitatea de solvat. Astfel, de exemplu, în cazul unor procente atomice mici de E<sub>2</sub>, coeficientul

de activitate al  $E_2 - f_{E_2}$  – poate fi subunitar, ceea ce înseamnă că soluția are abatere negativă de la legea lui Raoult. În acest caz, viteza de difuzie a particulelor de  $E_2$  este mică și nu prezintă interes pentru practică. În cazul aceluiași solvent ( $E_1$ ), în cazul unor procente atomice mai mari de  $E_2$ , coeficientul de activitate al  $E_2$  poate fi supraunitar, ceea ce înseamnă că soluția are o abatere pozitivă de la legea lui Raoult și că activitatea termodinamică a  $E_2$  crește semnificativ. Prin urmare, prezintă interes practic concentrațiile de  $E_2$  pentru care soluția de  $E_2$  în  $E_1$  are abatere pozitivă de la legea lui Raoult.



**Fig. 8. Schema formării celulelor de bază ale cristalelor de  $E_2$  în jurul bulei de element chimic  $F_j$ . ● – particule de  $F_j$ ; ○ – particule de  $E_2$ ; \* – celule de bază de  $E_2$  (germeni de  $E_2$ ); 1 – matrice metalică; 2 – bulă de  $F_j$ .**

În figura 9 se prezintă schema formării și creșterii monocristalelor de  $E_2$  într-o bulă de  $F_j$ .

Particulele de  $E_2$  se află în proporție corespunzătoare în matricea metalică, adică într-o asemenea proporție încât să asigure

cantitatea necesară formării fazei noi – a fazei 3.

Pentru ca viteza de difuzie a elementului chimic  $E_2$ , prin matricea metalică, să fie mare, se impune ca gradientul de activitate al elementului  $E_2$  să fie mare, ceea ce atrage după sine o concentrație de  $E_2$  mai mare în matricea metalică și absența elementului  $E_2$  din faza 2.

Odată formate bulele de fază 2 în matricea metalică, se declanșează fenomenul de difuzie al particulelor de  $E_2$ , dinspre matricea metalică, înspre bulele de fază 2.

Particulele de  $E_2$  trebuie să se detașeze de celelalte elemente chimice  $E_i$  din solventul  $E_1$  prin mărirea mare a coeficientului de difuzie.

În figura 9, particulele de  $E_2$  sunt reprezentate prin ceruțele.

În secvența I din figura 9, sunt reprezentate particulele de  $E_2$  împreună cu sensul de difuzie al lor, sens reprezentat prin săgeți și particulele de element chimic  $F_j$ , reprezentate prin ceruțele umplute (prin puncte îngroșate). Bula de fază 2 este reprezentată printr-o sferă.

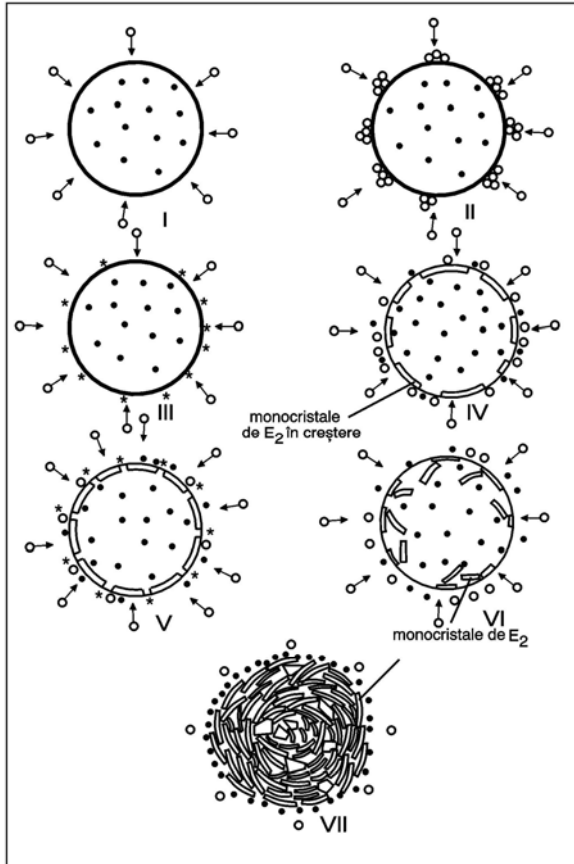
În cazul în care particulele de  $E_2$  sunt atomi, atomii de  $E_2$  difuzează spre bulele de  $F_j$  sub incidența tendinței spre echilibrul chimic.

Atomii de  $E_2$  nu pătrund în bulele de fază 2 deoarece fazele 1 și 2 sunt nemiscibile.

Procesul de difuzie al atomilor de  $E_2$  este continuu, atât timp cât există gradient de activitate al elementului  $E_2$  între fazele 1 și 2.

În zona interfeței matrice metalică-bule se produc aglomerări de atomi de  $E_2$ , respectiv crește concentrația de element  $E_2$ .

Creșterea concentrației de element  $E_2$  determină mărirea activității elementului  $E_2$ .



**Fig. 9. Schema formării și creșterii monocristalelor de  $E_2$ . ○ – particule de  $E_2$ ; ● – particule de  $F_3$ ; \* – germeni de cristalizare de  $E_2$ . Fondul alb din jurul fazelor 2 și 3, reprezintă matricea metalică.**

Creșterea concentrației de element  $E_2$  care să determine mărirea activității elementului  $E_2$  trebuie să se realizeze într-o perioadă mică de timp. În caz contrar, dacă atingerea valorii 1 a

activității elementului  $E_2$  se face într-o perioadă mai mare de timp, între timp, bulele de  $F_j$  își continuă drumul ascensional deoarece au densitatea foarte mică în raport cu cea a matricei metalice. Dacă bulele de  $F_j$  au dimensiuni mari, ele se deplasează spre suprafața matricei metalice cu o viteză de ascensiune mai mare, în consecință, cantitatea de fază 2 micșorându-se.

Modul de distribuire al particulelor de  $E_2$  în matricea metalică nu este uniform. Prin urmare, realitatea nu este cea redată prin secvența I din figura 9. În figura 9 s-a apelat la o reprezentare geometrică ordonată în secvențele codificate cu I, II, III și IV.

Chiar dacă bulele de  $F_j$  sunt în continuă mișcare ascensională, în circumstanțele în care viteza de ascensiune nu este prea mare, adică în cazul în care bulele de  $F_j$  au dimensiuni mici, fenomenul de concentrare a atomilor de  $E_2$  în zona interfeței fază 1-faza 2, are loc.

În secvența a II-a din figura 9 este reprezentată concentrarea atomilor de  $E_2$  în jurul interfeței.

În momentul în care într-o aglomerare de atomi de  $E_2$ , activitatea elementului  $E_2$  ajunge la valoarea 1, apare germenii de cristalizare de  $E_2$ , adică se formează celula elementară a monocristalului de  $E_2$ .

Deoarece atomii de  $E_2$  „sosesc” în continuare prin difuzie, din matricea metalică, forțelor de atracție dintre atomi determină creșterea germenilor de cristalizare, respectiv, formarea monocristalului. În secvența a III-a din figura 9 se observă formarea germenilor de cristalizare de  $E_2$ , germeni notați cu asteriscuri. Pentru o situație reală, este evident că germenii de  $E_2$  nu se află repartizați echidistant între ei, așa cum o sugerează secvența a III-a. În plus, trebuie să se țină seama că matricea metalică este multicomponentă, elementele chimice  $E_i$ ,  $i=3, 4, 5, \dots$ , fiind distribuite neuniform în solventul  $E_1$ , ceea ce conduce la gradienti mari de coeficient de difuzie al elementului  $E_2$  prin matricea metalică.

Germeii de  $E_2$  cresc în maniere diferite, în funcție de sistemul de cristalizare al acestuia. În figura 9, pentru ușurința reprezentării, s-a ales sistemul hexagonal ca sistem cristalografic al elementului  $E_2$ , sistem în care există două tipuri de legături între atomi – covalente și Van der Waals. Un monocristal din sistemul hexagonal poate fi tabular, crescând sub formă de foițe – plăcuțe. Astfel, în planul foițelor, forțele de atracție dintre atomi sunt foarte mari, de tip covalent. Așa, monocristalele de  $E_2$  potrivit acestui exemplu, cresc cu predilecție în planul unei foițe și puțin pe direcția perpendiculară pe aceste foițe, deoarece între doi atomi aflați în plane diferite, forțele de atracție sunt slabe, de tip Van der Waals.

Germeii de  $E_2$  încep să crească într-un plan ce urmărește conturul suprafeței bulelor de  $F_j$  și numai în interiorul bulelor de  $F_j$ , deoarece direcția și sensul de creștere sunt întotdeauna cele ce asigură o energie minimă de creștere.

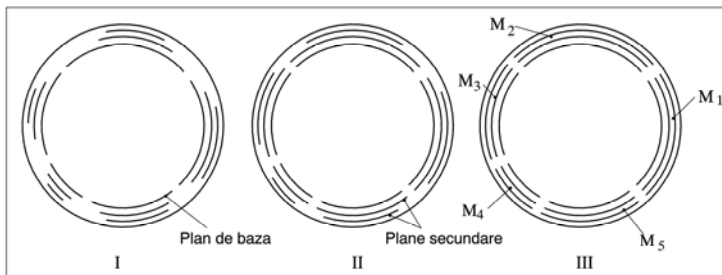
Germeii de  $E_2$  cresc în planul ce urmărește suprafața bulelor de  $F_j$ , inițial, germeii de  $E_2$  crescând liber. Creșterea germeilor de  $E_2$  înseamnă și mărirea presiunii particulelor de  $F_j$  în bule deoarece volumul liber al bulelor începe să se micșoreze. Prin urmare, particulele de  $F_j$  capătă o traiectorie de deplasare înspre exteriorul bulelor. Deoarece particulele de  $F_j$  nu se dizolvă în matricea metalică, se vor concentra doar la interfața matrice metalică-bulă.

Viteza de creștere a monocristalelor de  $E_2$  este semnificativă în planul ce își mărește suprafața. În același timp, unii atomi de  $E_2$ , puțini ca număr, sunt atrași de atomi din planul deja format, această situație determinând creșterea cristalului de  $E_2$  și pe direcția perpendiculară pe planul inițial, adică în grosime. Așa se conturează creșterea planului inițial, adică așa se conturează monocristalul de  $E_2$ .

Grosimea monocristalului de  $E_2$  este dependentă de mărirea monocristalului de  $E_2$  în plan. Astfel, dacă planul se

dezvoltă pe o suprafață mai mare, adică pe o suprafață mai mare din suprafața unei bule, și grosimea monocristalului va fi mai mare.

În momentul în care primele plane se întâlnesc între ele, creșterea monocristalului pe direcția perpendiculară planului de bază, se întrerupe. În figura 9.1 se prezintă secvențele creșterii primelor monocristale de pe suprafața bulelor de  $F_1$ .



**Fig. 9.1. Secvențele creșterii primului rând de monocristale (foițe sau plăcuțe).  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ ,  $M_4$  și  $M_5$  – monocristale; detalierea secvențelor IV și V din figura 9.**

După ce toate straturile de atomi de  $E_2$  au crescut și s-au întâlnit între ele, conform schemei din figura 9.1 (în figura 9.1 s-a luat, ca exemplu, cinci straturi de atomi de  $E_2$ ), s-au finalizat monocristalele din primul strat. Noi straturi de atomi nu se mai formează, deoarece monocristalele de  $E_2$  sunt blocate între ele. Conturul monocristalelor este foarte neregulat, ceea ce determină spații destul de mari între monocristale. Prin aceste spații se menține legătura directă între matricea metalică și faza 2. Așa se realizează aglomerații de particule de  $E_2$  în apropierea acelor spații dintre monocristale, în zona interfeței matrice metalică-bule, ceea ce conduce la formarea de noi germeni de cristalizare (secvența a V-a din figura 9). Noii germeni de cristalizare încep să crească deoarece atomii de  $E_2$  continuă „să sosească” prin difuzie dinspre matricea metalică. Deoarece germenii de  $E_2$  se formează într-o poziție aleatoare față de monocristalele finalizate, creșterea

germenilor de  $E_2$  determină deplasarea monocristalelor de  $E_2$ , însă, nu paralel cu suprafața exterioară a bulelor de  $F_j$ , ci în mod aleatoriu, așa cum este prezentat în secvența a VI-a din figura 9.

Fenomenul de creștere a germenilor de  $E_2$  se repetă ca în secvențele cu codurile IV și V.

În momentul în care un monocristal de  $E_2$  este deplasat din poziția inițială, se realizează spații largi prin care atomii de  $F_j$  se deplasează înspre exteriorul bulelor de  $F_j$  și prin care se realizează contactul direct matrice metalică-fază 2, condiție obligatorie pentru continuitatea procesului de difuzie al particulelor de  $E_2$  dinspre matricea metalică spre faza 2. Prin urmare, există condiții ca, în final, toți atomii de  $F_j$  să treacă din bule în exteriorul acestora, în zona interfeței matrice metalică-fază 2.

După ce toată bula de  $F_j$  s-a umplut cu monocristale de  $E_2$ , și toți atomii de  $F_j$  au difuzat în exteriorul bulei, se consideră că s-a finalizat noua fază – faza 3 –, fază ce reprezintă un agregat policristalin de monocristale de  $E_2$  – etapa a VII-a din figura 9.

În cazul în care particulele de  $E_2$  sunt ioni (ioni pozitivi, respectiv, cationi), în momentul în care ionii de  $E_2$  se apropie de bulele de  $F_j$ , primesc electroni de la atomi de  $F_j$  și se transformă în atomi, urmând ca ulterior să formeze germenii de  $E_2$ . Întotdeauna, înainte ca un ion de  $E_2$  să fie atras de ceilalți atomi de  $E_2$  din monocristalul de  $E_2$  în curs de creștere, „primește” electroni de la atomii de element  $F_j$ , transformându-se în atom.

În timpul creșterii monocristalelor de  $E_2$ , fenomenul de difuzie a particulelor de  $F_j$  din interiorul bulelor spre exteriorul acestora este continuu, așa că și disponibilitatea de electroni pentru transformare ionilor de  $E_2$  în atomi este continuă.

Se apreciază că deplasarea particulelor de  $F_j$  în interiorul bulelor este și sub incidența echilibrului mecanic ce se stabilește între bula de  $F_j$  și matricea metalică. Astfel, presiunea dintr-o bulă, adică presiunea particulelor de  $F_j$ , are valoarea dată de relația (23). Din momentul în care germenii de  $E_2$  încep să crească în bule,



presiunea din bulă se mărește, presiunea din matricea metalică rămâne constantă. Tendința spre echilibrul mecanic dintre matricea metalică și bule se manifestă prin difuzia particulelor de  $F_j$  dinspre bule spre matricea metalică. Deoarece elementul chimic  $F_j$  nu se dizolvă în matricea metalică, particulele de  $F_j$  se vor distribui în jurul bulei ce este în curs de transformare – în curs de transformare în faza 3. Așa, odată cu creșterea monocristalelor de  $E_2$  în bula de  $F_j$ , particulele de  $F_j$  difuzează dinspre bulă la interfața matrice metalică-bulă sau la interfața matrice metalică-faza 3 în curs de formare.

Bulele de dimensiuni mari se exclud de la umplerea cu cristale de  $E_2$  deoarece au viteze de ascensiune mari și sunt eliminate din matricea metalică. Din acest punct de vedere, în practică, sunt de preferat fazele 2 care au densitate mare, cât mai apropiată de densitatea matricei metalice, adică sunt de preferat fazele 2 în stare lichidă ale căror compoziție chimică poate fi variată ușor.

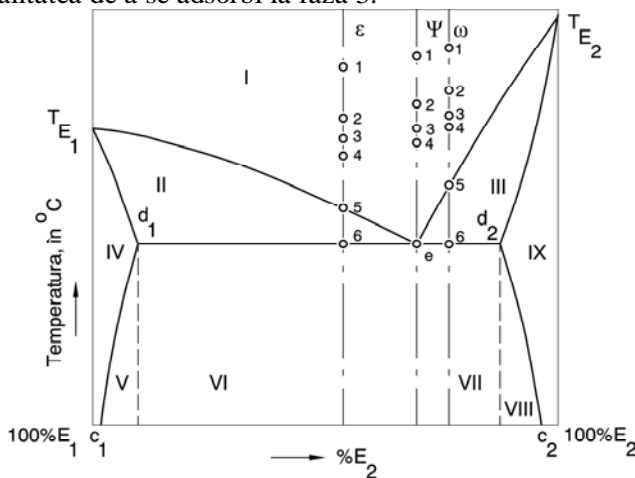
Faza 2 este o fază în afara echilibrului termodinamic, ceea ce înseamnă că, în tot timpul, va avea tendința să dispară din matricea metalică. Deoarece densitatea bulelor de fază 2 este foarte mică, întotdeauna bulele de  $F_j$ , se vor elimina din matricea metalică, indiferent de mărimea lor.

Faza 3, este și ea o fază în afara echilibrului termodinamic, ceea ce determină instabilitatea ei și tendința de dizolvare în matricea metalică.

Atomii de  $E_2$  din monocristalele de  $E_2$  se dizolvă în matricea metalică deoarece ei provin chiar din aceasta. Dizolvarea fazei 3 în matricea metalică se realizează într-un timp foarte scurt, ceea ce atrage după sine obligația ca matricea metalică să se solidifice într-un timp scurt în așa fel încât faza 3 să nu se dizolve în matricea metalică sau să se dizolve într-o măsură mică.

Pentru ca faza 3 să se dizolve greu în matrice metalică, se impune ca elementul  $F_j$  să se adsoarbă la faza 3, forțele de

adsorbție urmând să împiedice dizolvarea fazei 3, mai precis să inhibe procesul de dizolvare a fazei 3 o perioadă relativ mare de timp. Concluzia care se desprinde de aici este că elementul  $F_j$  trebuie să îndeplinească a doua condiție obligatorie, respectiv să aibă calitatea de a se adsorbi la faza 3.



**Fig. 10. Diagrama de echilibru a unui sistem  $E_1$ - $E_2$ , componentii  $E_1$  și  $E_2$  fiind complet solubili în stare lichidă și parțial solubili în stare solidă;  $E_1$  și  $E_2$  – elementele chimice ale matricei metalice;  $T_{E_1}$  și  $T_{E_2}$  – temperaturile de topire ale  $E_1$ , respectiv,  $E_2$ ; I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII și IX – domenii structurale distincte; curbele marcate cu linie întreruptă – curbe imaginare de delimitare a domeniilor structurale;  $c_1$ ,  $d_1$ ,  $e$ ,  $d_2$  și  $c_2$  – puncte critice ce reprezintă și concentrații ale  $E_2$ , de exemplu;  $T_{E_1}$  și  $T_{E_2}$  – temperaturile de topire ale elementelor  $E_1$ , respectiv,  $E_2$ ;  $\varepsilon$ ,  $\psi$  și  $\omega$  – aliaje hipoeutectic, respectiv, eutectic și hipereutectic.**

În general, elementul  $F_j$  este foarte reactiv față de unele elemente  $E_i$  din matricea metalică, ceea ce conduce în final la interacțiunea  $F_j$ - $E_i$ , rezultarea de compuși chimici de forma

$E_{i_x} F_{j_y}$  care se separă la suprafața băii metalice. Astfel, particulele de  $F_j$  se desorb de la suprafața fazelor 3, urmând ca faza 3 să se dizolve în matricea metalică iar procesul de modificare să fie compromis.

Concluzia care se desprinde este ca elementul  $F_j$  să nu se dizolve în matricea metalică și să se adsoarbă la faza 3.

Dacă dizolvarea fazei 3 se realizează parțial în timpul micșorării temperaturii matricei metalice, concentrația de  $E_2$  crește în matricea metalică.

Dacă dizolvarea fazei 3 se realizează în totalitate, concentrația de  $E_2$  din matricea metalică ajunge la concentrația inițială din matricea metalică, înainte de crearea fazei 2.

În vederea analizei unei situații concrete, se consideră o matrice metalică formată din solventul  $E_1$  și solvatul  $E_2$ , în circumstanțele în care conținuturile elementelor chimice  $E_i$ ,  $i=3, 4, 5, \dots$ , sunt foarte mici.

Fie că elementele chimice sunt complet solubile în stare lichidă, și parțial solubile în stare solidă, diagrama de echilibru fiind de forma celei prezentate în figura 10, [19] – diagramă cu transformare eutectică (diagrama se referă la curbele consemnate cu linie continuă).

Interes pentru această monografie prezintă transformările ce au loc cu participarea matricei metalice lichide – după transformarea eutectică, procesele ce au loc sunt în stare solidă. Se analizează doar aspectele în legătură cu echilibrul chimic din matricea metalică lichidă. La capitolul al II-lea, unde se analizează fonta modificată, se explicitează și unele aspecte ale transformărilor în stare solidă, până la temperatura mediului ambiant. De asemenea, sunt analizate în detaliu transformările structurale ce au loc, în timpul răcirii, după formarea agregatelor policristaline, inclusiv la temperatura eutectică.

Fie  $\alpha$  soluția solidă de  $E_2$  în  $E_1$  și  $\beta$  soluția solidă de  $E_1$  în  $E_2$ .

Constituenții metalografici din domeniile diagramei din figura 10 sunt următorii: I – matrice metalică; II – matrice metalică și soluție solidă de  $\alpha$  primar ( $\alpha'$ ); III – matrice metalică și soluție solidă  $\beta$  primar ( $\beta'$ ); IV – soluție solidă de  $\alpha$  primar; V – soluție solidă de  $\alpha$  primar și soluție solidă de  $\beta$  secundar ( $\beta''$ ); VI – soluție solidă de  $\alpha$  primar și eutectic; VII –  $\beta$  primar și eutectic; VIII – soluție solidă de  $\beta$  primar și soluție solidă de  $\alpha$  secundar ( $\alpha''$ ); IX – soluție solidă de  $\beta$  primar.

Între punctele  $d_1$  și  $d_2$ , aliajele au transformare eutectică.

Aliajele care conțin  $E_2$  între concentrațiile  $d_1$  și  $e$  se numesc aliaje hipoeutectice, aliajul ce conține  $E_2$  cu concentrația de  $e$  se numește aliaj eutectic iar aliajele ce conțin  $E_2$  între concentrațiile  $e$  și  $d_2$  se numesc aliaje hipereutectice.

### **1.2.3.1.1. Aliaje hipoeutectice**

Fie că se consideră aliajul hipoeutectic  $\epsilon$ , urmărirea transformărilor structurale făcându-se de-a lungul curbei linie întreruptă.

La temperatura corespunzătoare punctului 1 are loc introducerea elementului chimic  $E_j$  în matricea metalică. Aceasta este temperatura relativă de formare a bulelor de  $F_j$ .

În timpul răcirii matricei metalice, între punctele 1 și 2, are loc mărirea activității elementului chimic  $E_2$  și difuzia particulelor de  $E_2$  înspre bulele de  $F_j$ .

La temperatura punctului 2 –  $T_2$  – activitatea elementului chimic  $E_2$  capătă valoarea 1 în aglomerările de particule de  $E_2$  din jurul bulelor de  $F_j$ .

La temperatura punctului 3,  $T_3$ , se finalizează agregatul policristalin de  $E_2$  în bula cu mărimea cea mai mică.

Dacă masa specifică a agregatului policristalin de element

chimic  $E_2$  este mai mică decât densitatea solventului  $E_1$ , agregatele policristaline au o viteză de ascensiune – au o traiectorie ascensională. Agregatele policristaline de  $E_2$  ar fi depistate în cantitate mai mare la suprafața matricei metalice, dacă s-ar căli matricea metalică din stare lichidă, temperatura de călire fiind, de exemplu, de  $T_4$ . La temperatura  $T_4$  se finalizează agregatul policristalin de  $E_2$  în bula cu mărimea cea mai mare.

Dacă masa specifică a agregatului policristalin de element chimic  $E_2$  este mai mare decât densitatea matricei metalice, agregatele policristaline respective au o viteză de depunere la baza matricei metalice, ceea ce se poate demonstra, de asemenea, prin călirea matricei metalice, temperatura de călire, fiind, de maximum  $T_4$ .

În cazul temperaturilor matricei metalice mai mici de  $T_4$ , începe fenomenul de dizolvare a agregatului policristalin de  $E_2$  în matricea metalică deoarece agregatul policristalin respectiv este în afara echilibrului termodinamic.

Agregatul policristalin de  $E_2$  este în afara echilibrului termodinamic din următoarele două motive:

– diagrama binară de echilibru termodinamic din figura 10 nu conține în domeniul I decât matricea metalică, adică faza 1 – conține doar lichid. Prin urmare, agregatul policristalin de  $E_2$ , prezent în matricea metalică, este în afara echilibrului, având tendința de dizolvare în matricea metalică;

– după finalizarea fazei 3 (agregatul policristalin de  $E_2$ ), apare un gradient de activitate termodinamică al elementului chimic  $E_2$ , dat de relația (47), gradient ce declanșează tendința spre echilibrul chimic al elementului chimic  $E_2$ , între fazele 3 și 1 (între agregatul policristalin de  $E_2$  și matricea metalică).

$$\Delta a_{E_2} = (a_{E_2})_3 - (a_{E_2})_1, \quad (47)$$

în care,

$\Delta a_{E_2}$  – gradientul de activitate al elementului chimic  $E_2$ ;  
 $(a_{E_2})_3$  – activitatea elementului chimic  $E_2$  din agregatul policristalin de  $E_2$  (din faza 3);  
 $(a_{E_2})_1$  – activitatea elementului chimic  $E_2$  din matricea metalică (din faza 1).

Deoarece activitatea elementului chimic  $E_2$  din agregatul policristalin este egală cu unitatea ( $(a_{E_2})_3 = 1$ ), relația (47) devine (48).

$$\Delta a_{E_2} = 1 - (a_{E_2})_1 \quad (48)$$

Fie că se notează cu  $\%E_{2i}$  conținutul inițial de  $E_2$  din matricea metalică, în momentul finalizării agregatului policristalin de  $E_2$  în bula cea mai mare de  $F_j$  – la temperatura  $T_4$ .

Valoarea  $\%E_{2i}$  este importantă pentru calitatea materialului metalic obținut – matrice metalică cu agregate policristaline de  $E_2$ . Conținutul de  $E_2$  din matricea metalică după finalizarea agregatelor policristaline de  $E_2$ , este foarte important pentru matricea metalică deoarece matricea metalică se va solidifica după compoziții chimice corespunzătoare unor conținuturi de  $E_2$  mai mici sau mult mai mici decât a avut matricea metalică înainte de modificare. Așadar, matricea metalică nu mai urmează răcirea în stare lichidă, solidificarea și răcirea în stare solidă, conform aliajului  $\epsilon$ , ci conform unui aliaj care, de exemplu, are conținutul de  $E_2$  mai mic chiar decât cel corespunzător punctului  $d_1$ . În capitolul 2, se vor exemplifica răciri pentru diverse categorii de fontă.

Matricea metalică cu agregate policristaline poate căpăta diferite denumiri, în funcție de denumirile elementelor chimice  $E_1$  și  $E_2$ , cum ar fi, de exemplu, nichel cu grafit nodular, cobalt cu grafit nodular, platină cu grafit nodular, rodiu cu grafit nodular, uraniu cu grafit nodular, fontă cu grafit nodular etc., [20], [21],

[22], [16].

Volumul ocupat de agregatele policristaline de  $E_2$  are strânsă legătură cu cantitatea de bule de  $F_j$  – cu volumul ocupat de bulele de  $F_j$  – și cu proporția inițială de element chimic  $E_2$  din matricea metalică.

În timpul răcirii sistemului metalic format din fazele 1 și 3, sub temperatura  $T_4$ , începe difuzia particulelor de  $E_2$  din faza 3 înspre matricea metalică, datorită inegalității  $(a_{E_2})_3 > (a_{E_2})_1$ , grație tendinței spre echilibrul chimic al elementului chimic  $E_2$  care revine, astfel în matricea metalică.

Deoarece activitatea elementului  $E_2$  în matricea metalică  $(a_{E_2})_1$  este mică, rezultă că gradientul de activitate al elementului  $E_2$  ( $\Delta a_{E_2}$  din relația (48)), la temperatura  $T_4$ , este mult mai mare decât gradientul de activitate al elementului  $E_2$  înainte de modificare ( $\Delta a_{E_2}$  din relațiile (43) și (44)). Prin urmare procesul de dizolvare semnificativ al agregatelor policristaline de  $E_2$ , are loc cu viteză mare. De aceea, se impune ca particulele de  $F_j$  să se adsoarbă la agregatele policristaline de  $E_2$ , și, astfel, să întârzie procesul de dizolvare în matricea metalică lichidă (în solventul  $E_1$ ). Procesul de dizolvare al fazei 3 în solventul  $E_1$  are loc doar până când solventul  $E_1$  s-a solidificat în întregime după curba ( $T_{E_1} d_1$ ), mai rar, și după curba  $d_{1e}$ , în principal.

Dacă materialul metalic nou se răcește în mod continuu sub temperatura corespunzătoare punctului 4 – figura 10 – de asemenea, încontinuu se va mări și activitatea elementului chimic  $E_2$  în matricea metalică, după caz, ceea ce înseamnă micșorarea gradientului de activitate al elementului  $E_2$ , conform relației (48) și, astfel, o micșorare a intensității procesului de dizolvare a fazei 3 în solventul  $E_1$ .

Concluzia este că dacă noul material metalic este menținut

în stare lichidă la o temperatură cuprinsă în intervalul  $[T_4 - T_{(T_{E_1}e)})$ , o perioadă de timp mai mare decât una critică, faza 3 se dizolvă în totalitate în matricea metalică, iar având în vedere că elementul chimic  $F_j$  se numește modificator iar operația, se numește modificare, efectul modificării este anulat,  $(T_{(T_{E_1}e)})$  reprezintă temperatura unui punct de pe curba  $T_{E_1}e)$ .

Menținerea în stare lichidă a noului material metalic la o temperatură cuprinsă în intervalul  $[T_4 - T_{(T_{E_1}e)})$  este realizată și în axa termică, în cazul în care pereții pieselor sunt groși – în cazul în care grosimea peretelui piesei este mai mare decât una critică. Sursa [24] indică chiar că dacă pereții pieselor au o grosime mai mare de 100 mm, structura fontei cu grafit nodular nu mai poate fi garantată. Prin urmare, grosimea critică de perete, începând de la care, pentru valori mari, faza 3 nu mai poate fi obținută, în cazul fontei, la care  $E_1$  este fierul iar  $E_2$  este carbonul, are valoarea de 100 mm. Așadar, în axa termică a pereților foarte groși, faza 3 poate dispărea.

În intervalul de temperaturi  $[T_4 - T_{(T_{E_1}e)}]$ , adică și în timpul transformării eutectice, în cazul în care conținutul de  $E_2$  din matricea metalică, la temperatura  $T_4$ , este mai mare de concentrația corespunzătoare punctului ( $d_1$ ), sunt posibile absorbții de elemente chimice  $E_i$ , în care  $i=1,3,4,5,\dots$ , în agregatul policristalin de  $E_2$ , sub influența echilibrului chimic – sub influența tendinței spre echilibrul chimic al elementelor chimice  $E_i$ ,  $i=1,3,4,5,\dots$ , între fazele 1 și 3. Deoarece în faza 3 activitățile termodinamice ale elementelor chimice  $E_i$ ,  $i=1,3,4,5,\dots$ , sunt egale cu zero iar în matricea metalică au valori definite, din cauză că în timpul răcirii noului material activitatea elementelor chimice  $E_i$ ,  $i=1,3,4,5,\dots$ , se mărește o dată cu micșorarea temperaturii, rezultă că gradientii de



activitate ai elementelor chimice  $E_i$ ,  $i=1,3,4,5,\dots$ , se măresc, ceea ce favorizează mărirea vitezei de difuzie. În circumstanțele legilor difuziei, ale mărimii spațiilor dintre monocristalele fazei 3, ale mărimii particulelor  $E_i$ ,  $i=1,3,4,5,\dots$ , ale cantităților de  $E_i$ ,  $i=1,3,4,5,\dots$ , în agregatele policristaline de  $E_2$  vor pătrunde, cu adâncimi diferite, unul sau mai multe elemente chimice  $E_i$ ,  $i=1,3,4,5,\dots$ . Această situație este confirmată de sursele [3], [10], [25], [26], în cazul fontei cu grafit nodular și fontei cu grafit compactizat/vermicular. Cu cât matricea metalică conține mai multe elemente chimice, cu atât mai multe elemente chimice difuzează în agregatele policristaline.

Transformarea eutectică poate fi complexă, în funcție de tipul de diagramă de echilibru.

Este posibil ca în cazul unor conținuturi mici de  $E_2$ , activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  să fie mai mică, ceea ce ar genera o viteză mică de difuzie a elementului chimic  $E_2$  prin matricea metalică iar aglomerațiile de particule  $E_2$  din jurul bulelor de  $F_j$  să nu reușească să determine valoarea 1 a activității elementului chimic  $E_2$  iar germenii de  $E_2$  să nu se poată forma. În acest caz, bulele de  $F_j$  se vor evacua din matricea metalică. Este foarte posibil ca particulele de  $F_j$  să fie regăsite la temperatura mediului ambiant sub formă de monocristale izolate în matricea metalică solidă, însă, în cantitate foarte mică.

Dizolvarea agregatelor policristaline în matricea metalică se face, în principal, prin desprinderea de particule de element  $E_2$  din foițele sau alte forme de monocristale de  $E_2$  de la suprafața agregatului policristalin și difuzia lor în matricea metalică. În tot timpul dizolvării agregatelor policristaline, temperatura matricei metalice este relativ aceeași cu a agregatelor policristaline – echilibrul termic este realizat. De asemenea, în timpul dizolvării agregatelor policristaline în matricea metalică, este realizat și echilibrul mecanic în sistemul metalic, respectiv, presiunea este aceeași în toate punctele sistemului. În schimb, în axa termică a

pereților groși nu mai există echilibrul termic deoarece există gradienti de temperatură în matricea metalică din axa termică. Astfel, înspre peretele formei există crusta solidificată, în apropierea crustei solidificate există matricea metalică în curs de solidificare iar în apropierea acesteia există noul material metalic în stare lichidă. Așadar, există un gradient de temperatură dat de relația (49).

$$\Delta T = T_{\text{axă term.}} - T_{\text{crustă solidif.}} \quad (49)$$

în care,

$\Delta T$  – gradientul de temperatură din materialul metalic nou, în stare lichidă;

$T_{\text{axă term.}}$  – temperatura materialului metalic nou în axa termică;

$T_{\text{crustă solidif.}}$  – temperatura materialului metalic nou din crusta solidificată, la interfața cu zona în curs de solidificare.

Într-un aliaj tehnic, pe lângă elementele chimice principale  $E_1$  și  $E_2$  se află și alte elemente chimice  $E_i$ ,  $i = 3, 4, 5, \dots$ , ceea ce face ca aliajul metalic tehnic să fie și mai neomogen din punct de vedere chimic. Prin urmare, monocristalele de  $E_2$  au mărimi diferite. Așadar, în figura 9, păstrându-se reprezentarea schematică ordonată, faza a V-a, în realitate, are forma arătată în figura 11.

Prin urmare, forma finală a unui agregat policristalin – forma reală a lui –, păstrând dimensiunile reprezentării schematice ordonate din figura 9 (luarea în considerație a geometriei sferice pentru bulele de  $F_j$  etc.), poate avea forme foarte variate cum ar fi, de exemplu, cea din figura 12,a.

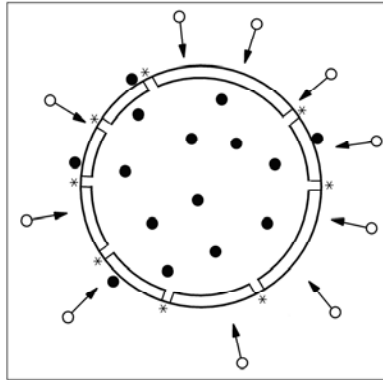


Fig.11. Reprezentarea cvasireală a fazei a V-a din schema formării și creșterii policristalelor de  $E_2$  (figura 9).

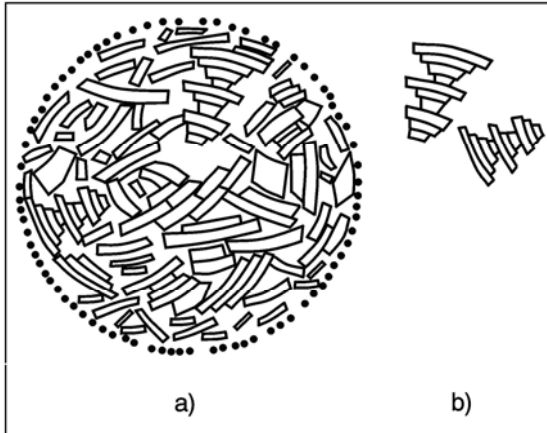


Fig.12. Reprezentarea schematică a unui agregat policristalin de  $E_2$ , a), și imaginea schematică a două formațiuni de policristale de  $E_2$  desprinse din agregatul policristalin de  $E_2$  de către curenții de convecție din axa termică a pereților groși, b);  $\cdot$  – atomi de modificador.

În circumstanțele în care piesele ce se obțin prin turnare au pereți groși, există două situații distincte de analizat, acestea fiind următoarele:

- modificarea aliajului se face în oala de turnare;
- modificarea aliajului se face în formă.

Dacă modificarea se face în oala de turnare, procesul de dizolvare al agregatelor policristaline începe în oala de turnare. În oala de turnare, înălțimea băii metalice este mare și poate fi, de exemplu, de minimum 500 mm, ajungând și la 2.000 mm sau mai mult chiar. Presiunea la care este supus un agregat policristalin, diferă în funcție de înălțimea la care se află în matricea metalică, presiunea de deasupra băii metalice dar și de tensiunea interfazică matrice metalică-aer. Semnificativă este influența presiunii metalostatice. Astfel, agregatele policristaline aflate spre suprafața băii metalice, sunt supuse la o presiune metalostatică mai mică. Geometria sferică a agregatului policristalin și integritatea lui este asigurată și de presiunea metalostatică ce acționează asupra lui. Agregatele policristaline care se află spre partea inferioară a băii metalice, beneficiază de o presiune metalostatică mare, ceea ce înseamnă că dezagregarea lor se face greu. Procesul de dizolvare a agregatelor policristaline are loc pentru toate agregatele policristaline indiferent dacă acestea se află la suprafața băii metalice sau la partea ei inferioară. Agregatele policristaline reprezintă corpuri solide. Temperatura băii metalice din oala de turnare este relativ omogenă. Odată cu scăderea temperaturii băii metalice, începe fenomenul de contracție al agregatelor policristaline. Dacă scăderea temperaturii băii metalice este semnificativă, aproape în egală măsură scade și temperatura agregatelor policristaline, ceea ce înseamnă apariția de tensiuni de contracție în agregatele policristaline. O scădere lentă de temperatură a băii metalice are efect de detensionare a agregatelor policristaline, ceea ce conduce la păstrarea integrității lor. Stările de tensiuni de contracție mari ar conduce la apariția de fisuri și

crăpături în agregatele policristaline și ar conduce la dezagregarea lor. În baia metalică, dezagregarea agregatelor policristaline este, în principiu, împiedicată de presiunea metalostatică și de răcirea băii metalice cu o viteză mică. În tot timpul prezenței materialului metalic nou în oala de turnare, agregatele policristaline vor avea, fie o viteză de ascensiune, dacă au masa specifică mai mică decât a matricei metalice, fie o viteză de depunere, dacă masa specifică este mai mare decât a matricei metalice. Pe de altă parte, menținerea îndelungată a materialului metalic nou, în stare lichidă, în oala de turnare, generează micșorarea mărimii agregatelor policristaline și, astfel, micșorarea, fie a vitezei de ascensiune, fie a vitezei de depunere a agregatelor policristaline. În plus, s-ar mări și gradul de degenerare al geometriei agregatelor policristaline, geometria îndepărtându-se mult de geometria sferică.

Asupra unui agregat policristalin din matricea metalică acționează și presiunea atmosferă – de deasupra băii metalice. Dacă la presiune atmosferică se adaugă o suprapresiune, se mărește integritatea agregatelor policristaline, iar riscul de dezagregare este micșorat. Dacă din presiunea atmosferică se scade depresiunea, se micșorează integritatea agregatelor policristaline. Nu este exclus ca la suprafața băii metalice din oala de turnare, sub influența și a atmosferei depresurizate, agregatele policristaline să se dezagregheze, rezultând formațiuni de policristale, de dimensiuni mai mici decât ale agregatelor policristaline, cu grade de compactitate diferite. Asemenea formațiuni de policristale urmează procesul de răcire ca și agregatele policristaline, în final, după solidificare și răcire în stare solidă, rezultând formațiuni de policristale ce nu mai sunt sferice, au mărimi mai mici decât agregatele policristaline, au aspect colțuros, ceea ce creează stări de tensiuni în piese, ceea ce micșorează semnificativ caracteristicile mecanice de rezistență ale materialului metalic nou. Se mai precizează că piesele care vor fi obținute cu materialul metalic nou de la suprafața băii metalice din

oala de turnare, au caracteristicile mecanice de rezistență mici. Importanță semnificativă are și regimul de turnare al noului material metalic în forme – raportul dintre capacitatea oalei de turnare și mărimea cavității formelor. Astfel, dacă mărimea cavității formelor este mică, se mărește timpul de menținere al materialului metalic nou în oala de turnare, ceea ce înseamnă micșorarea efectului de modificare. De aici rezultă că dacă piesele propuse să se obțină din materialul metalic nou au masa mică sau mai bine spus, dacă mărimea cavității unei forme este mică, se impune ca modificarea matricei metalice să se facă în oale de turnare sau în utilaje de modificare de capacitate mică.

În cazul în care modificarea matricei metalice se face în formă, condițiile de modificare se schimbă față de cazul modificării în oala de turnare.

Modificarea în formă înseamnă micșorarea semnificativă a perioadei de menținere a materialului metalic nou, în stare lichidă, la temperaturi mai mici decât  $T_4$ . Ca atare, fenomenul de dizolvare a agregatelor policristaline în matricea metalică este foarte mult diminuat – poate fi chiar inhibat.

Înălțimea băii metalice în formă este cu mult mai mică decât înălțimea băii metalice din oala de turnare, în mod curent fiind de 100-200 mm, dar și de 500 mm, de exemplu, față de 1.500-2.000 mm. Această situație generează aspectul că presiunea metalostatică este mult mai mică în formă decât în oala de turnare, presiune metalostatică ce acționează atât asupra bulii inițiale de  $F_j$  cât și asupra agregatului policristalin. Prin urmare, drumul ascensional al bulelor de  $F_j$  este scurt, bulele neavând posibilitatea să crească pe seama micșorării presiunii metalostatice. Consecința este că, în cazul modificării în formă, bulele de  $F_j$  au dimensiuni mai mici iar agregatele policristaline ce se obțin au și ele dimensiuni mai mici. Deoarece agregatele policristaline au mărime mai mică, efectul de tensionare al pieselor ce se obțin este mai mic, ceea ce înseamnă că piesele se obțin cu caracteristici

mecanice de rezistență mai bune decât în cazul în care modificarea se realiza în oala de modificare.

Gradul de uniformitate al mărimii agregatelor policristaline în cazul în care modificarea se face în formă, este mai mare decât cel din cazul modificării în oala de turnare, datorită înălțimii mici a pereților pieselor. Poziționarea unui perete de piesă, în timpul turnării, are importanță mică deoarece intervine perioada mică de răcire în stare lichidă și perioada mică de solidificare a materialului metalic nou.

În peretele gros al piesei, însă, presiunea metalostatică ce acționează asupra agregatelor policristaline este mult mai mică decât cea din baia metalică din oala de turnare. Prin urmare, în axa termică a pereților groși, există condiții de dezagregare a agregatelor policristaline.

Fenomenul de dezagregare a agregatelor policristaline este foarte accentuat în cazul în care peretele gros are o poziție orizontală în raport cu poziția formei în perioada de solidificare a materialului metalic nou. Dacă peretele gros are poziție verticală în timpul solidificării materialului metalic nou, fenomenul de dezagregare este mult diminuat datorită creșterii presiunii metalostatice, la partea inferioară a peretelui.

Dacă peretele gros are o poziție verticală dar are o înălțime mică, fenomenul de dezagregare este de același ordin de mărime ca acela întâlnit în cazul pereților groși ce au poziție orizontală.

În paralel cu presiunea metalostatică mică și tensiunile mari de contracție, în zona axei termice intervin curenți de convecție de intensitate mică, ce au geometrii circulare, curenți cauzați de gradientul mare de temperatură dintre axa termică și suprafața frontului de solidificare, gradient de temperatură ce poate depăși chiar valoarea de 250°C. Curenții de convecție facilitează dezagregarea agregatelor policristaline de  $E_2$  în formațiuni de policristale de  $E_2$  – în blocuri de policristale de  $E_2$ ,

[31], [32], [33].

În figura 12 s-a prezentat modalitatea de desprindere a două formațiuni de policristale de  $E_2$ , a căror geometrie este prezentată de sursa [26] în cazul fontei cu grafit nodular, ca fiind forme degenerare de grafit nodular (grafit chunky) – se va reveni cu detalii asupra formării grafitului chunky în acest paragraf. Formațiunile de policristale de  $E_2$  vor fi surprinse de frontul de solidificare în final și se vor întâlni în structura metalografică a pieselor, în zona axei termice a pereților groși.

Dacă agregatele policristaline au mărimea mică, probabilitatea de formare a formațiunilor de policristale de  $E_2$  este mai mică, deoarece nivelul de tensiuni este mai mic. Această situație se întâlnește în mod curent în cazul modificării aliajului în formă, unde înălțimea mică a matricei metalice generează dimensiuni mai mici ale bulelor de  $F_j$ , [28].

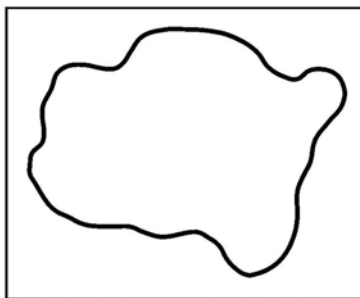


**Fig. 13. Schița unui agregat policristalin la începutul intervalului de solidificare, în circumstanțele unei cantități mai mici de element  $F_j$  remanent;  $\cdot$  – atomi de modifikator.**

Procesul de dizolvare al agregatului policristalin începe, așa cum s-a prezentat, la temperaturi mai mici de  $T_4$  și, ca atare, la temperaturi de început de solidificare, agregatul policristalin nu

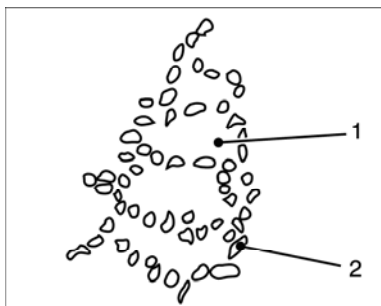


mai are suprafața netedă, așa, cum o sugerează figura 9, ci reliefată, așa cum o arată figura 13. O asemenea geometrie de agregat policristalin de  $E_2$ , este cauzată de cantitatea mai mică de element  $F_j$  ceea ce determină să nu se adsoarbă pe toată suprafața agregatului policristalin  $E_2$ . Prin urmare, la analiza metalografică, de exemplu, la mărirea de  $\times 1000$ , agregatul policristalin are aspectul din figura 14.



**Fig.14. Aspectul unui agregat policristalin, de exemplu, la mărirea de  $\times 1000$ , la temperatura începutului de solidificare.**

Dacă pereții au grosime foarte mare, fenomenul de dezagregare este cu atât mai probabil în pereții orizontali, rezultând formațiuni de policristale ce sunt antrenate de către frontul de solidificare la periferia separărilor de soluție solidă  $\alpha$  primar. Dacă geometria soluției solide este dendritică, formațiunile de policristale de  $E_2$  vor avea o distribuție interdendritică ca aceea reprezentată în figura 15.



**Fig. 15. Repartizarea interdendritică a blocurilor (formațiunilor) de cristale  $E_2$ , în axa termică a pereților groși. 1 – dendrită de soluție solidă de  $\alpha$  primar; 2 – blocuri de policristale de  $E_2$ .**

În cazul pereților groși, poziționați orizontal, blocurile de policristale de  $E_2$ , de mărime mică, rezultate din dezagregare, au timpul necesar de dizolvare în matricea metalică. În asemenea situație, menținerea îndelungată a materialului metalic nou în stare lichidă, în oala de turnare, coroborată cu menținerea în stare lichidă în pereții foarte groși de piese turnate, indiferent de poziția pereților în timpul solidificării materialului metalic nou, determină ca în axa termică, să aibă loc transformarea eutectică în punctul 6, ca transformare morfologică.

#### **1.2.3.1.2. Aliaje eutectice**

Se consideră aliajul  $\psi$  ca fiind aliajul de compoziție eutectică din figura 10.

Aliajul  $\psi$  are conținutul de  $E_2$  mai mare decât cel din aliajul hipoeutectic  $\varepsilon$ . În consecință, activitatea lui  $E_2$  este mai mare decât activitatea lui din aliajele hipoeutectice, conform relației (28). Concret, soluția trebuie să fie, pentru ambele

categorii de aliaje, fie cu abatere negativă, fie cu abatere pozitivă de la legea lui Raoult.

Mecanismul de formare a agregatelor policristaline de  $E_2$  este identic cu cel prezentat la paragraful 1.2.3.1.1.

Deoarece activitatea lui  $E_2$  este mai mare în aliajul  $\psi$  decât în aliajul  $\varepsilon$ , rezultă că temperaturile  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  și  $T_4$  corespunzătoare aliajului  $\psi$  sunt mai mari decât temperaturile  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  și  $T_4$  corespunzătoare aliajului  $\varepsilon$ . Prin urmare, la aliajele eutectice, agregatele policristaline de  $E_2$  se formează la temperaturi mai mari ale matricei metalice.

În cazul în care atmosfera de deasupra matricei metalice este depresurizată, punctele 1, 2, 3 și 4 se situează la temperaturi mai mari datorită măririi activității elementului chimic  $E_2$ .

### **1.2.3.1.3. Aliajele hipereutectice**

La aliajele hipereutectice, conform relației (28), activitatea elementului chimic  $E_2$  este mai mare decât cea de la aliajele hipoeutectice și eutectice. În consecință, la aliajul hipereutectic  $\omega$ , punctele 1, 2, 3 și 4 se situează la temperaturi mai mari decât sunt situate punctele 1, 2, 3 și 4, la aliajele hipoeutectice și eutectice.

Dacă se analizează diagrama particulară din figura 10, se observă geometria curbei de echilibru (e  $T_{E_2}$ ) care are o pantă crescătoare mare, poziție care impune temperaturi mari pentru obținerea de grade mari de supraîncălzire. În aceste circumstanțe, se impun materiale refractare speciale cu prețuri de achiziție mari, care măresc costul materialului metalic nou, în cazul aliajelor greu fuzibile. Prin urmare, sunt supuse modificării aliaje hipereutectice

cu grade de hipereutecticitate mici.

Concluziile ce se trag în legătură cu aliajele hipereutectice sunt diferite în funcție de tipul de aliaj  $E_1-E_2$  și de compoziția chimică a lui – cantitățile de  $E_i$ ,  $i = 3, 4, 5, \dots$ , din matricea metalică.

### **1.2.3.2. Faza 2 este în stare lichidă**

Forțele de coeziune dintre particulele de  $F_j$  sunt mult mai mari în cazul în care faza 2 este în stare lichidă decât în cazul în care faza 2 era în stare gazoasă, și sunt de același ordin de mărime cu forțele de coeziune dintre particulele de  $F_j$  în stare solidă.

De această dată, echilibrul chimic se stabilește între două faze în stare lichidă.

Deoarece elementul chimic  $F_j$  nu trebuie să se dizolve în matricea metalică, între lichidele 1 și 2 există fenomenul de licuație deoarece densitățile fazelor 1 și 2, la modul general, nu sunt egale. Având în vedere că faza 1 este multicomponentă, nu se exclude situația în care densitatea fazei 1 este egală cu densitatea fazei 2, situație în care nu mai poate fi vorba despre fenomenul de licuație.

Lichidele din fazele 1 și 2 sunt lichide metalice.

În lichidele metalice energia de interacțiune a particulelor este de același ordin de mărime cu energia agitației termice – coeziunea dintre particule este relativ mare.

Lichidele metalice se caracterizează prin mișcarea browniană, adică mișcarea dezordonată a particulelor.

În apropierea temperaturii de topire sau a curbei lichidus, structura lichidelor metalice este relativ ca aceea a structurii cu ordine îndepărtată, având în vedere următoarele aspecte:

- la topirea unui corp solid, volumul se mărește cu maximum 10%;
- căldura latentă de topire este cu mult mai mică decât

căldura latentă de vaporizare – distanțele medii dintre atomi, la topire, se schimbă nesemnificativ;

– capacitatea calorică a unui corp solid se modifică nesemnificativ la topire. Pozițiile de echilibru ale atomilor din lichidele metalice nu sunt constante în spațiu, ci se schimbă împreună cu ale atomilor învecinați. Atomii oscilează în jurul unor poziții temporare de echilibru;

– lichidele metalice au proprietăți elastice și de fragilitate;

– lichidelor metalice le este caracteristică o ordine apropiată în aranjamentul atomilor, în apropierea temperaturii de topire sau liniei lichidus;

– există ordine în dezordine. Gruparea de atomi – clusterul – este relativ stabilă în matricea metalică multicomponentă și are un caracter foarte dinamic, dispărând într-un loc și apărând în altul.

Clusterii sunt prezenți în apropierea liniei lichidus și cuprind, de exemplu, elementele chimice  $E_1$  și  $E_2$ , dacă se consideră diagrama din figura 10.

Așa cum s-a mai precizat, clusterii nu reprezintă faze termodinamice, tot timpul existând particule ce părăsesc clusterii și particule ce pătrund în clusteri. Prin urmare, obținerea echilibrului chimic în preajma curbei lichidus, se realizează într-o perioadă de timp mare.

Motivația de declanșare a procesului de difuzie a particulelor de element chimic  $E_2$  dinspre matricea metalică înspre picăturile de  $F_j$  este identică cu motivația prezentată la paragraful 1.2.3.1.

În cazul lichidelor metalice, legătura dintre particule se bazează pe interacțiunea ionilor cu electronii liberi, ceea ce asigură forțe de interacțiune între particule, mari – de același ordin de mărime cu al forțelor de interacțiune din starea solidă (în cazul lichidelor moleculare – benzol, parafină topită, naftalină etc. –, particulele componente sunt molecule ce sunt slab legate între

ele).

Odată cu creșterea temperaturii lichidului metalic, microgrupările de particule (clasterii) își micșorează dimensiunile, pentru ca în cazul temperaturilor mai mari decât una critică, toate particulele să se miște în mod haotic. Prin urmare, obținerea echilibrului chimic pentru elementul chimic  $E_2$  se realizează cel mai ușor dacă temperatura sistemului metalic format din fazele 1 și 2 este mai mare de temperatura critică, adică, dacă toate particulele se mișcă haotic.

Dacă se acceptă că structura unui lichid metalic se bazează pe existența clasterilor, toate raționamentele din această monografie care consideră o difuziune semnificativă a elementului chimic  $E_2$  la temperaturi mai mari de liniile lichidus însă în apropierea liniilor lichidus și în intervalul de solidificare, nu pot fi luate în considerație decât cu reticență, procesul de difuzie al particulelor de  $E_2$  având loc, însă, cu intensitate mică. În plus, există particule de  $E_2$  blocate în clasteri. Prin urmare, supraîncălzirea matricei metalice în vederea introducerii în ea a modificatorului, este obligatorie în cazul în care se acceptă prezența clasterilor într-o matrice metalică. Conform [8], [13], [26], temperatura de supraîncălzire a matricei metalice trebuie să asigure ca temperatura de finalizare a agregatelor policristaline de  $E_2$  să fie mai mare decât temperatura liniei lichidus cu 100-300°C, după caz (această condiție este valabilă și pentru cazul când matricea metalică este în stare pură – monocomponentă –, temperatura liniei lichidus fiind înlocuită cu temperatura de topire). Observațiile de la acest aliniat sunt valabile pentru toate sistemele metalice, indiferent de naturile matricei metalice și fazei 2.

Deoarece forțele de interacțiune dintre particulele de  $F_j$  din picături sunt de același ordin de mărime cu forțele de interacțiune din elementul chimic  $F_j$  în stare solidă, rezultă că tensiunea interfațială fază 2-aer este mare.

Simplul contact fază 1-fază 2 înseamnă, conform teoriei lui Gibbs, [13], că sistemul metalic matrice metalică-fază 2 poate fi înlocuit, din punct de vedere termodinamic, cu un sistem metalic echivalent format din o fază multicomponentă, o fază omogenă și o fază de interfață, adică din matricea metalică, faza lichidă omogenă 2 și interfața dintre cele două faze.

Interfața este multicomponentă și este alcătuită din particulele de  $F_j$ ,  $j = 1$  și de  $E_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ .

Interfața are o grosime de câteva diametre atomice, de exemplu.

Interfața are structură și proprietăți specifice.

Interfața există chiar dacă lichidele metalice reprezentând fazele 1 și 2, sunt nemiscibile.

Interfeței îi este caracteristică tensiunea interfazică matrice metalică-fază 2.

Dacă forțele de interacțiune dintre particulele componente ale interfeței sunt mari, tensiunea interfazică fază 1-fază 2 este mare și interfața tinde să ocupe o suprafață minimă, adică suprafața unei sfere (interfața are o geometrie compactă). Deoarece faza 2 este înscrisă în interfață, rezultă că faza 2 are o geometrie sferică.

În practică, convin geometriile sferice pentru faza 2, ceea ce înseamnă că trebuie să se asigure o tensiune interfazică fază 1-fază 2 de mărime maximă. Concret se poate acționa asupra naturii elementului chimic  $F_j$ ,  $j = 1$  și asupra compoziției chimice a matricei metalice, respectiv, asupra elementelor chimice  $E_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ . Deoarece acționarea asupra naturii elementului chimic  $F_j$  este limitată iar acționarea asupra compoziției chimice a matricei metalice impune eforturi energetice și de materiale mari, rezultă că modificarea în cazul în care faza 2 este monocomponentă, este dificilă în practică.

Nemiscibilitatea lichidelor metalice reprezentând fazele 1 și 2, înseamnă valoarea zero pentru coeficientul de difuzie al

elementului chimic  $F_j$  în matricea metalică.

La modul general, tensiunea interfazică fază 1-fază 2 se determină cu relația (50), [18],[11].

$$\sigma_{12} = \sigma_2 - \sigma_1 \cdot \cos\theta \cdot \sqrt{1 + \left( \frac{\sigma_1 \cdot \sin\theta}{\sigma_2 - \sigma_1 \cdot \cos\theta} \right)^2}, \quad (50)$$

în care,

$\sigma_{12}$  – tensiunea interfazică matrice metalică-picătură (fază 1-fază 2);

$\sigma_2$  – tensiunea interfazică picătură-aer;

$\sigma_1$  – tensiunea interfazică matrice metalică-aer;

$\theta$  – unghiul de umectare a picăturii de către matricea metalică.

În cazul în care fazele 1 și 2 sunt nemiscibile, unghiul de umectare are valoarea de circa  $180^\circ$ . Prin urmare,  $\cos 180^\circ = -1$  și  $\sin 180^\circ = 0$ . Așa, relația (50) devine (51).

$$\sigma_{12} = \sigma_2 + \sigma_1 \quad (51)$$

Relația (51) arată că valori maxime pentru tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  se obțin în cazul în care valorile tensiunilor interfazice fază 2-aer și fază 1- aer au valori maxime.

Deoarece unghiul de umectare are valoarea de  $180^\circ$ , în cazul în care lichidele metalice, reprezentând fazele 1 și 2, sunt nemiscibile, picăturile de fază 2 sunt sferice.

Pentru ca proprietățile noului material metalic să fie cele propuse, se alege natura elementului chimic  $F_j$  și compoziția chimică a matricei metalice în așa fel încât tensiunile interfazice  $\sigma_2$ ,  $\sigma_1$  să aibă valorile care determină mărimea fazei 2 – mărimea picăturilor. Cu cât tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  este mai mare, cu atât picăturile au o mărimea mai mică.

O mare importanță are compoziția chimică a matricei



metalice prin conținutul de elemente chimice tensioactive.

Elementele chimice tensioactive se află în literatura de specialitate cu denumirea de elemente chimice antinodulizante sau chiar elemente chimice antimodificatoare dacă se face referință la obiectivul ca faza 3 să aibă geometria sferică.

Elementele chimice tensioactive sunt elementele chimice care îndeplinesc inegalitatea (52).

$$\frac{d\sigma_{12}}{da_{E_j}} < 0, \quad (52)$$

în care,

$d\sigma_{12}$  – diferențiala tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$ ;

$da_{E_j}$  – diferențiala activității termodinamice a

elementului chimic  $E_j$ .

Elementele chimice tensioactive  $E_j$  au coeficientul de adsorbție dat de izoterma de adsorbție a lui Gibbs – relația (53) –, mai mare decât zero – relația (54), [13].

$$\Gamma_{E_j} = -\frac{a_{E_j}}{KT} \cdot \frac{d\sigma_{12}}{da_{E_j}}, \quad (53)$$

în care,

$\Gamma_{E_j}$  – coeficientul de adsorbție al elementului chimic

tensioactiv  $E_j$  în stratul superficial – în interfața dintre matricea metalică și picăturile de fază 2;

$K$  – constanta la Boltzmann;

$T$  – temperatura;

$\Gamma$  se exprimă în atomi/m<sup>2</sup>.

$$\Gamma_{E_j} > 0 \quad (54)$$

Pentru ca tensiunea interfacială matricea metalică-aer să aibă valoarea maximă, matricea metalică nu trebuie să conțină elemente chimice tensioactive  $E_j$ , elementele chimice  $E_i$  din compoziția chimică trebuind să îndeplinească inegalitatea (55) și să aibă coeficientul de adsorbție negativ (inegalitatea (56)).

$$\frac{d\sigma_{12}}{da_{E_i}} > 0, \quad (55)$$

în care,

$da_{E_i}$  reprezintă diferențiala activității termodinamice a elementului chimic  $E_i$ .

$$\Gamma_{E_i} < 0 \quad (56)$$

Elementele chimice  $E_i$  ce îndeplinesc inegalitatea (55) se mai numesc elemente chimice tensioinactive, acestea îndepărtându-se de stratul superficial, adică, de interfața matrice metalică-fază 2.

Elementele chimice tensioactive se implică în influențarea valorii tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  prin valoarea coeficientului de adsorbție  $\Gamma_{E_j}$ , existând chiar și o clasificare a lor în funcție de influența respectivă – elemente chimice efectiv nodulizante, elemente chimice slab nodulizante și elemente chimice antinodulizante, de exemplu, [26].

Conținutul de elemente chimice tensioactive din matricea metalică trebuie să fie foarte mic, conținutul lor din matricea metalică pentru care picăturile de fază 2 sunt sferice, fiind, de exemplu, max. 0,10% pentru staniu, max. 0,05% pentru titan, max.

0,025% pentru stibiu, max. 0,010% pentru plumb, max. 0,01% pentru arseniu și max. 0,005% pentru bismut, în cazul fontei cu grafit nodular, [3].

Prin analiza la microsonda electronică a noului material metalic, elementele chimice tensioactive sunt puse în evidență în jurul fazei 3, adică în interfața matrice metalică-fază 3, interfață care este fosta interfață matrice metalică-fază 2, înainte de creșterea agregatului policristalin  $E_2$ .

Amănunte despre implicarea tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  asupra geometriei fazei 2 se vor prezenta la paragraful 1.3.2.2.

Pe lângă tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$ , alt factor de importanță semnificativă în procesul de modificare este densitatea lichidelor metalice din sistemul metalic. Astfel, există trei situații în ceea ce privește raportul dintre densitățile lichidelor metalice ce reprezintă fazele 1 și 2:

- densitatea picăturilor de  $F_j$  este mai mică decât densitatea matricei metalice;
- densitatea picăturilor de  $F_j$  este egală cu densitatea matricei metalice;
- densitatea picăturilor de  $F_j$  este mai mare decât densitatea matricei metalice.

#### **1.2.3.2.1. Densitatea picăturilor de $F_j$ este mai mică decât densitatea matricei metalice**

În acest caz, tendința spre echilibru chimic se desfășoară, în principal, în mod similar cu modalitatea prezentată la paragraful 1.2.3.1.

Particularitățile acestui caz se referă la manifestarea stării de lichid metalic a fazei 2 și la geometria picăturilor.

Figurile 5, 6, 8 și 9 sunt la fel de sugestive și pentru creșterea agregatelor policristaline în picăturile sferice de faza 2.

Deoarece picăturile de  $F_j$  au densitatea mai mică decât

matricea metalică, acestea au o viteză de ascensiune spre suprafața matricei metalice, în mod similar bulelor de  $F_j$ .

Viteza de ascensiune a picăturilor prin matricea metalică este mai mică decât viteza de ascensiune a bulelor deoarece este direct proporțională cu diferența dintre densitatea matricei metalice și densitatea picăturilor –  $(\rho - \rho_2)$  –, în care  $\rho_2$  reprezintă densitatea fazei 2. Din acest punct de vedere, o fază 2 sub formă de picături și cu densitatea mai mică decât a matricei metalice, este mai eficientă deoarece o cantitate mai mică de picături de  $F_j$  se elimină din matricea metalică până în momentul declanșării creșterii agregatelor policristaline. Se are în vedere, aici, că modificarea se face la temperaturi mari ale matricei metalice, din diverse motive, așa cum se va explicita la un paragraf ce urmează pentru cazul fontei cu grafit nodular. La temperaturi mari, viscozitatea matricei metalice scade semnificativ. În relația (20) se observă că viteza de ascensiune  $v_a$  crește odată cu micșorarea viscozității matricei metalice iar factorul viscozitate dinamică –  $\eta$  – are coeficientul 9. Consecința este că pierderile de element chimic  $F_j$  din matricea metalică, sub formă de picături, sunt mai mici decât în cazul formei de bule. Oricum, există pierderi de element  $F_j$  sub formă de picături din cauza temperaturii inițiale a matricei metalice mari – a vitezei inițiale mari de ascensiune a picăturilor – și din cauza fenomenului de coalescență a picăturilor.

După ce se formează germeii de  $E_2$  în jurul picăturilor de  $F_j$  – figura 8 – creșterea lor se va realiza în sensul în care energia este minimă, adică în mediul în care densitatea este mai mică.

Creșterea propriu-zisă a cristalelor de  $E_2$  în picăturile de  $F_j$  are loc, însă, într-o manieră diferită față de creșterea în bule de  $F_j$ , deoarece, deși particulele de  $F_j$  se mișcă haotic în picături, picăturile nu se pot comprima. Ca urmare, în paralel cu creșterea cristalelor de  $E_2$ , în picături, particulele de  $F_j$  se deplasează în afara picăturilor, în imediata apropiere a lor. La început, particulele de  $F_j$  se deplasează în afara picăturilor pe lângă monocristalele aflate

în creștere, pentru ca ulterior, particulele de  $F_j$  să se deplaseze prin spațiile dintre monocristalele de  $E_2$ . Dacă particulele de  $F_j$  au dimensiuni mici, nu se exclude deplasarea lor – difuzia lor – și printre atomii de  $E_2$  din monocristale.

Dacă activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  din matricea metalică este mare – modificare în atmosferă depresurizată, cantitate de  $E_2$  în matricea metalică, mare și compoziție chimică a matricei metalice corespunzătoare – și dacă temperatura matricei metalice este mare, formarea germeilor de  $E_2$  și creșterea acestora are loc într-o perioadă de timp mai mică deoarece coeficienții de difuzie ai elementelor chimice  $E_2$  și  $F_j$  sunt mai mari, (germenii de  $E_2$  se formează la o temperatură mai mare, nemaifiind nevoie de creșterea activității elementului chimic  $E_2$  pe seama micșorării temperaturii matricei metalice).

Durata de creștere a unui agregat policristalin de  $E_2$  este mică, creșterea având loc într-un interval mic de temperaturi (de exemplu, 30°C în cazul fontei cu grafit nodular).

#### **1.2.3.2.2. Densitatea picăturilor de $F_j$ este egală cu densitatea matricei metalice**

Consecința acestei situații este starea de suspensie a picăturilor de  $F_j$ , ceea ce înseamnă eliminarea pierderilor de picături de fază 2. Această situație conduce la un consum mai mic de  $F_j$  pentru modificare.

Tendința spre echilibrul chimic se declanșează imediat după formarea picăturilor de  $F_j$ , adică particulele de  $E_2$  vor difuza spre faza 2, formându-se aglomerările de particule de  $E_2$  și apoi luând naștere germeii de  $E_2$ . Diferența de potențial chimic al elementului chimic  $E_2$ , dintre fazele 1 și 2 este maximă. În picături, potențialul chimic al elementului chimic  $E_2$  este egal cu zero.

Germeii de  $E_2$  se formează în zona interfeței fază 1–fază

2.

Din momentul în care începe procesul de difuzie al particulelor de element chimic  $E_2$  din matricea metalică înspre picăturile de fază 2, densitatea matricei metalice începe să se schimbe, existând următoarele două situații:

– densitatea matricei metalice începe să scadă. O asemenea situație rezultă din compoziția chimică a matricei metalice și din raportul elementului chimic  $E_2$  cu celelalte elemente chimice din compoziția chimică a matricei metalice, în ceea ce privește densitatea și concentrația. Dacă, de exemplu, între elementele chimice  $E_i$  din matricea metalică nu există interacțiuni chimice, densitatea matricei metalice se determină cu relația (57).

$$\rho = \sum_{i=1}^n \frac{\%E_i \cdot \rho_{E_i}}{100}, \quad (57)$$

în care,

$\%E_i$  – proporția de element chimic  $E_i$  din matricea metalică;

$\rho_{E_i}$  – densitatea elementului chimic  $E_i$ ;

$\rho$  – densitatea matricei metalice.

Prin urmare, densitatea matricei metalice devine din ce în ce mai mică față de densitatea picăturilor. În acest caz, creșterea agregatului policristalin de  $E_2$  se va face înspre matricea metalică, conform mecanismului prezentat în figura 16.

Schema din figura 16 urmează logica schemei prezentate în figura 9. Cristalele de  $E_2$  trebuie să crească în jurul picăturilor de  $F_j$ .

Într-o bază de comparație, în circumstanțele aceluiași disponibil de particule de  $E_2$  în matricea metalică și aceleași mărimi pentru picăturile de  $F_j$ , în jurul picăturilor de  $F_j$  crește un număr mic de monocristale de  $E_2$  – în exemplul dat, un număr mic

de foițe de  $E_2$ . Prin urmare, în urma epuizării particulelor de  $E_2$ , de exemplu, începe fenomenul de dizolvare al agregatului policristalin de  $E_2$ . Fenomenul de dizolvare al agregatului policristalin de  $E_2$  durează o perioadă mică de timp, așa încât fenomenul de modificare este anulat – dispăre.

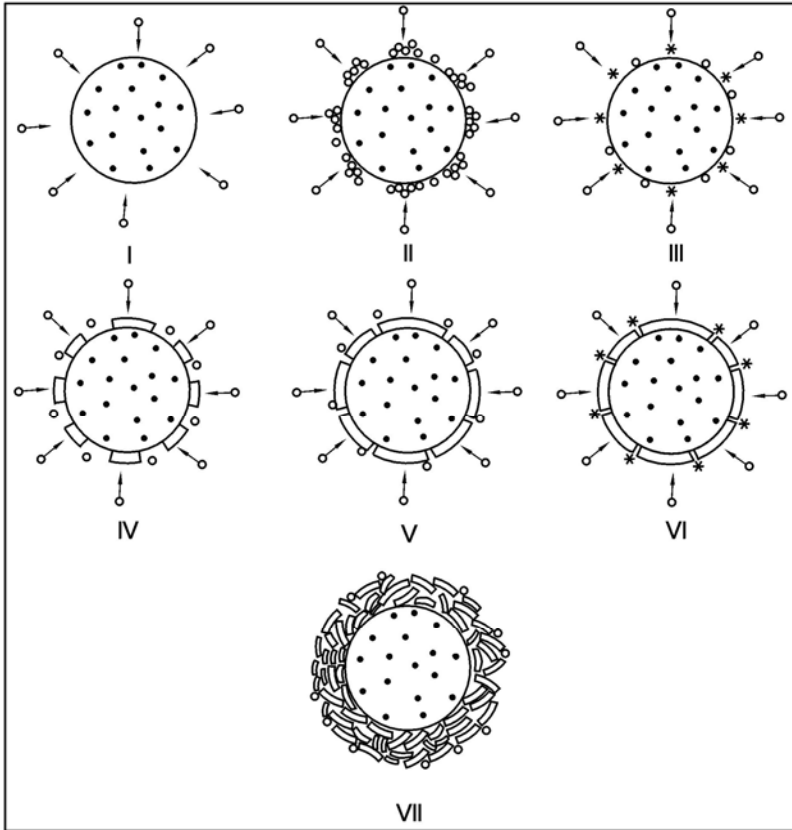
În cazul în care particulele de  $E_2$  din matricea metalică sunt sub formă de ioni, se impune ca înainte de atracția atomilor de  $E_2$  de către germeii de  $E_2$ , inițial, și de către monocristalele de  $E_2$  aflate în creștere, ionii de  $E_2$  să primească electroni de la particulele de  $F_j$  din picături. Absența atomilor de modificador,  $F_j$ , de la suprafața agregatului policristalin de  $E_2$ , grosimea mică a haloului de cristale de  $E_2$  din jurul picăturii de  $F_j$  și gradientul foarte mare de activitate al particulelor de  $E_2$  dintre matricea metalică (activitate foarte mică a elementului  $E_2$ ) și agregatul policristalin de  $E_2$  (activitate egală cu 1), determină dizolvarea într-o perioadă mică de timp a agregatelor policristaline de  $E_2$ , așa încât fenomenul de modificare este compromis;

În practică, se acceptă numai situația în care masa specifică a elementului chimic  $E_2$  este mai mică decât densitatea matricei metalice lichide;

– densitatea matricei metalice începe să crească. În acest caz, agregatul policristalin de cristale  $E_2$  începe să crească în picăturile de  $F_j$  conform mecanismului prezentat la paragraful 1.2.3.2.1.

În practică, trebuie să se întâlnească doar cazul în care densitatea fazei 2 este mai mică decât densitatea matricei metalice lichide iar masa specifică a elementului chimic  $E_2$  este mai mică decât densitatea matricei metalice lichide.

Trebuie subliniat faptul că situația în care densitatea picăturilor de  $F_j$  este egală cu densitatea matricei metalice, este relativă. Relativitatea rezidă în modalități diferite de dependență cu temperatura a matricei metalice și a picăturilor de  $F_j$ .



**Fig. 16. Schema germinării elementului chimic  $E_2$  și a formării unui agregat policristalin de  $E_2$  în jurul unei picături cu densitatea egală cu a matricei metalice, în faza inițială, însă, ulterior, densitatea matricei metalice devenind mai mică decât cea a picăturii de  $F_j$ ;  $\cdot$  – particule de  $F_j$ ;  $\circ$  – particula de  $E_i$ ; fondul alb din jurul picăturilor și agregatului policristalin de  $E_2$  reprezintă matricea metalică;  $*$  – germeni de  $E_2$ .**



În condiții practice, temperatura matricei metalice scade în mod continuu după operația de introducere a elementului  $F_j$  în matricea metalică. Prin urmare, densitățile celor două lichide metalice nu mai sunt egale, admitând, că, în momentul inițial, adică atunci când începe difuzia particulelor de  $E_2$  dinspre matricea metalică înspre bulele de  $F_j$ , densitățile celor două lichide erau egale.

### **1.2.3.2.3. Densitatea picăturilor de $F_j$ este mai mare decât densitatea matricei metalice**

Mecanismul de formare a germenilor de  $E_2$  și creșterea germenilor sunt similare cu mecanismul prezentat la paragraful 1.2.3.2.2.

Analizând la modul general, există un raport între cantitatea de element chimic  $E_2$  și cantitatea de element chimic  $F_j$ , raport ce se corelează cu coeficientul de difuzie al elementului chimic  $E_2$  prin matricea metalică, coeficientul de difuzie al elementului chimic  $F_j$  prin monocristalele de  $E_2$ , coeficientul de difuzie al elementului chimic  $F_j$  printre monocristalele de  $E_2$  din agregatul policristalin de  $E_2$ , starea de agregare a elementului chimic  $F_j$  (lichidă sau gazoasă), compoziția chimică a matricei metalice care are legătură directă cu activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  din matricea metalică etc. Prin urmare, există mulți factori implicați în procesul de modificare, obținerea unui material metalic nou de performanță, în condiții de eficiență, realizându-se prin optimizarea factorilor implicați în procesul de modificare.

În practică, intervin particularitățile aliajului. De exemplu, în cazul fontei, modificarea ideală constă în asigurarea relației(58).

$$\frac{Q_{C_{\text{grafit nodular}}}}{\rho_{\text{grafit nodular}}} = \frac{Q_{\text{picături de } F_j}}{\rho_{\text{picătură de } F_j}}, \quad (58)$$

în care,

$Q_{C_{\text{grafit nodular}}}$  – cantitatea de carbon sub formă de grafit nodular;

$\rho_{\text{grafit nodular}}$  – masa specifică a grafitului nodular;

$Q_{\text{picături de } F_j}$  – cantitatea de picături de  $F_j$ ;

$\rho_{\text{picătură de } F_j}$  – densitatea unei picături de  $F_j$ .

Modificarea ideală, însă, nu se întâlnește, cazurile de modificare din practică subscriind inegalității (59).

$$\frac{Q_{C_{\text{grafit nodular}}}}{\rho_{\text{grafit nodular}}} < \frac{Q_{\text{picături de } F_j}}{\rho_{\text{picătură de } F_j}} \quad (59)$$

### **1.2.3.3. Faza 2 este în stare solidă**

Elementul chimic  $F_j$  se introduce în matricea metalică sub formă de granule.

Granulele au de regulă dimensiuni macroscopice.

Prin măcinare, granulele pot ajunge și la dimensiuni nanometrice. Așadar, elementul chimic  $F_j$  poate fi utilizat sub formă de granule, a căror mărime corespunde scopului modificării.

Granulele de  $F_j$ , odată introduse în matricea metalică, reprezintă o fază termodinamică – faza 2.

Deoarece faza 2 conține doar elementul chimic  $F_j$ , potențialul chimic al elementului chimic  $E_2$  are valoarea zero în faza 2 și o valoare definită în matricea metalică. Această situație generează un gradient de activitate mare pentru elementul chimic

$E_2$ , ceea ce declanșează difuzia particulelor de element chimic  $E_2$  dinspre matricea metalică înspre faza 2, conform legii tendinței spre echilibrul chimic.

Granulele de  $F_j$  trebuie să aibă o mărime mai mică decât una maximă, existând o mărime critică.

Dacă granulele au o mărime mai mică decât mărimea critică, în jurul lor poate crește agregatul policristalin de  $E_2$ .

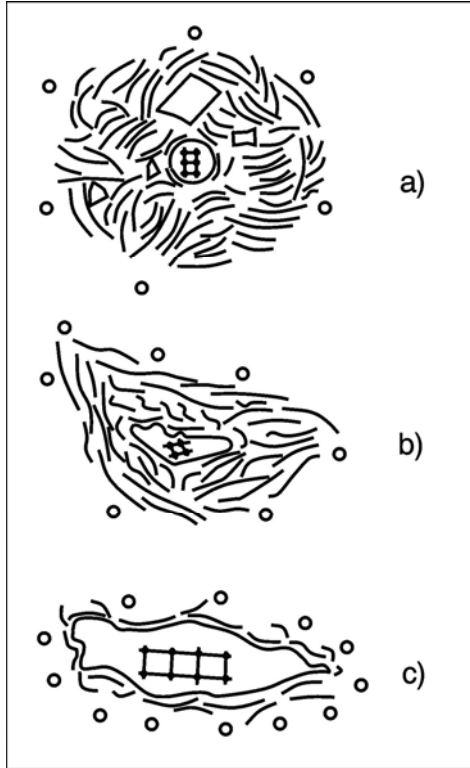
Granulele de mărime foarte mică, sub formă de pulbere metalică, se obțin prin diverse metode, cum ar fi următoarele: [35], [36]:

- metode mecanice de obținere a pulberilor metalice (măcinare în mori cu bile, cu vârtejuri, cu ciocane, vibratoare cu bile etc.);
- metode fizico-mecanice;
- pulverizare cu apă ;
- metode chimice (reducerea oxizilor cu agenți reducători gazoși și solizi etc.);
- procedee metalo-termice de reducere;
- metode fizico-chimice (electroliza soluțiilor apoase, electroliza topiturilor de săruri etc.) etc.

Interes practic prezintă metodele de obținere a pulberilor metalice care determină ca geometria pulberilor metalice obținute să fie sferoidală. Astfel, se detașează tehnologia de obținere a pulberilor metalice prin pulverizare cu disc, particulele de pulbere trebuind să suporte și o operație de reducere chimică a peliculei de oxid ce acoperă particulele de pulbere. În practică, se aplică și tehnici de măcinare cu mori etc., [37].

Mecanismul de formare al germenilor de  $E_2$  și al agregatelor policristaline este similar cu cel prezentat la paragraful 1.2.3.2.3, în locul picăturilor cu densitatea mai mare decât a matricei metalice, aflându-se granulele de  $F_j$ . Dacă picăturile de  $F_j$  erau sferice datorită nemiscibilității matricei metalice cu picăturile de  $F_j$  și datorită tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  mari, granula de  $F_j$  poate

avea forme diferite, de la colțuroase și alungite până la elipsoidală și sferică.



**Fig.17. Schița unui agregat policristalin de  $E_2$  crescut pe o granulă de  $F_j$ . a) – fază 2 sferică mică; b) – fază 2 colțuroasă și alungită mică; c) – fază 2 colțuroasă și alungită mare;  $\circ$  – particule de  $E_2$ ;  $\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge\blacklozenge$  – fază 2; fondul alb din jurul agregatelor policristaline de  $E_2$  reprezintă matricea metalică.**

În figura 17 se prezintă schița unui agregat policristalin de

$E_2$  crescut pe o granulă de  $F_j$ . Astfel, a) reprezintă creșterea agregatului policristalin de  $E_2$  în jurul unei particule mici de pulbere de  $F_j$  sferice, b) reprezintă creșterea pe o particulă mică de pulbere de  $F_j$  alungită și colțuroasă iar c) reprezintă creșterea pe o particulă mare de pulbere de  $F_j$  alungită și colțuroasă.

Se observă din figura 17 că dacă particula de pulbere de  $F_j$  are mărimea mai mică decât cea critică și are geometria sferică, se obține un agregat policristalin de  $E_2$  sferic. Dacă particula de pulbere metalică are mărimea mai mică decât una critică, însă are geometria colțuroasă și alungită, agregatul policristalin de  $E_2$  se obține colțuros și alungit. O geometrie colțuroasă și alungită a agregatului policristalin de  $E_2$  creează în materialul metalic o stare de tensiuni suplimentară prin ștrangularea liniilor de forță. Dacă particula de pulbere metalică are o mărime mai mare decât cea critică și are geometria colțuroasă și alungită, agregatul policristalin de  $E_2$  care crește în jurul particulei de pulbere metalică este discontinuu sau are grosime mică, ceea ce generează dizolvarea monocristalelor de  $E_2$  într-o perioadă mică de timp și, astfel, dispariția fenomenului de modificare. O situație similară se întâlnește dacă particula de pulbere de  $F_j$  are o mărime mare și geometria sferică.

Structura cristalografică a fazei 2 – a elementului chimic  $F_j$  – are mare importanță. Astfel, dacă particulele de  $E_2$  pătrund în rețeaua cristalografică a elementului chimic  $F_j$ , înseamnă că se micșorează gradientul de activitate al elementului chimic  $E_2$  din sistemul metalic. Micșorarea gradientului activității elementului chimic  $E_2$  ( $\Delta a_{E_2}$ ) este pusă pe seama creșterii activității elementului chimic  $E_2$  ( $a_{E_2}$ ) în faza 2. Astfel, inițial, particulele de  $E_2$  ce “sosesc” prin difuzie din matricea metalică nu se mai acumulează (concentrază) în jurul fazei 2, ci difuzează în faza 2, până în zona centrală a ei datorită gradientului activității elementului chimic  $E_2$  foarte mare (faza 2 nu conține  $E_2$ ). În felul

acesta, crește activitatea elementului chimic  $E_2$  în faza 2 și se micșorează gradientul de activitate al elementului chimic  $E_2$  în sistemul metalic. Prin urmare, inițial, este exclusă formarea germeilor de  $E_2$  în jurul fazei 2. Micșorarea gradientului de activitate al elementului chimic  $E_2$  generează micșorarea vitezei de difuzie a elementului chimic  $E_2$  prin matricea metalică. Având în vedere că temperatura matricei metalice scade în mod continuu, rezultă că viteza de difuzie scade și din acest motiv. Concluzia este că germenii de  $E_2$  sau nu se mai formează sau rămân în faza de germene care se dizolvă foarte ușor deoarece nu sunt stabili termodinamic (domeniul I din diagrama luată ca exemplu în figura 10) sau cresc parțial, urmând ca monocristalele de  $E_2$  formate să se dizolve în matricea metalică deoarece nu sunt stabile din punct de vedere termodinamic în aliajul prezentat în figura 10.

Analiza efectuată la aliniatul anterior arată că particulele de  $E_2$  nu trebuie să pătrundă în rețeaua cristalografică a elementului chimic  $F_j$ . Prin urmare, rețeaua cristalină trebuie să asigure un aranjament compact al atomilor, respectiv cota ocupată de atomi într-un volum să fie mult mai mare decât cota ocupată de goluri.

Luând în considerație tipurile de rețea cristalină ale sistemelor cristaline și diverse tipuri de notație, [39], [40] – tabelul 4 –, în tabelul 5 se prezintă structura cristalină a elementelor chimice, [41].

Împachetarea hexagonal compactă a atomilor se întâlnește la Mg, Be, Zn, Cd, Te, Ti, Zr, Hf, Sr, Os etc.

Tabelul 4

**Sisteme, rețele cristaline, simbolizări**

| Sistemul cristalin    | Tipul rețelei cristaline | Simbolizări |                         |               |
|-----------------------|--------------------------|-------------|-------------------------|---------------|
|                       |                          | 1           | 2                       | 3             |
| Cubic                 | Simplă                   | CS          | P <sub>cubic</sub>      | $\Gamma_c$    |
|                       | Cu volum centrat         | CVC         | I                       | $\Gamma_c^v$  |
|                       | Cu fețe centrate         | CFC         | F                       | $\Gamma_c^f$  |
| Tetragonal            | Simplă                   | TS          | P <sub>pătratic</sub>   | $\Gamma_t$    |
|                       | Cu volum centrat         | TVC         | I <sub>pătratic</sub>   | $\Gamma_t^v$  |
| Ortorombic            | Simplă                   | OS          | P <sub>rombic</sub>     | $\Gamma_o$    |
|                       | Cu volum centrat         | OVC         | I <sub>rombic</sub>     | $\Gamma_o^v$  |
|                       | Cu baze centrate         | OBC         | C <sub>rombic</sub>     | $\Gamma_o^b$  |
|                       | Cu fețe centrate         | OFC         | F <sub>rombic</sub>     | $\Gamma_o^f$  |
| Romboedric (trigonal) | Simplă                   | R           | R                       | $\Gamma_{rh}$ |
| Hexagonal             | Simplă                   | H           | P <sub>hexagonal</sub>  | $\Gamma_h$    |
| Monoclinic            | Simplă                   | MS          | P <sub>monoclinic</sub> | $\Gamma_m$    |
|                       | Cu baze centrate         | MBC         | C <sub>monoclinic</sub> | $\Gamma_m^b$  |
| Triclinic             | Simplă                   | T           | P <sub>triclinic</sub>  | $\Gamma_{tr}$ |

Împachetarea cubic compactă se întâlnește la Cu, Au, Ag, Al, Pb,  $\gamma$ -Fe, Ca, Sr, Pb, Th, Nb,  $\alpha$ -Co, Ni, Rh etc., [38].

Există și noțiunea de compactitatea împachetării, definită ca raportul dintre volumul particulelor din celula elementară și volumul celulei, în %, care are valorile de 52% pentru rețeaua cubică simplă, 68% pentru rețeaua cubică cu volum centrat, 74% pentru rețeaua cubică cu fețe centrate și 74% pentru rețeaua hexagonală compactă.

Tabelul 5

**Structura cristalină a elementelor chimice**

| Denumirea elementului chimic și stările alotropice cu temperatura T, în °C, de stabilitate |                     | Simbol | Nr. atomic | Tipul rețelei cristaline * |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|--------|------------|----------------------------|
| 0                                                                                          |                     | 1      | 2          | 3                          |
| Actiniu                                                                                    |                     | Ac     | 89         | –                          |
| Aluminiu                                                                                   |                     | Al     | 13         | CFC                        |
| Americiu                                                                                   |                     | Am     | 95         | CS                         |
| Argint                                                                                     |                     | Ag     | 47         | CFC                        |
| Arsen                                                                                      |                     | As     | 33         | R                          |
| Aur                                                                                        |                     | Au     | 79         | CFC                        |
| Bariu                                                                                      |                     | Ba     | 56         | CVC                        |
| Beriliu                                                                                    |                     | Be     | 4          | H                          |
| Bismut                                                                                     |                     | Bi     | 83         | R                          |
| Bor                                                                                        |                     | B      | 5          | TS                         |
| Cadmium                                                                                    |                     | Cd     | 48         | H                          |
| Calciu                                                                                     | $\alpha$ , T<250    | Ca     | 20         | CFC                        |
|                                                                                            | $\beta$ , T=250–450 |        |            | H                          |
|                                                                                            | $\gamma$ , T>450    |        |            | CVC                        |
| Carbon                                                                                     | diamant             | C      | 6          | CFC                        |
|                                                                                            | grafit              |        |            | H                          |
|                                                                                            | grafit              |        |            | R                          |
| Ceriu                                                                                      | $\alpha$            | Ce     | 58         | CFC                        |
| Ceriu                                                                                      | $\beta$             | Ce     | 58         | H                          |
| Cesiu                                                                                      |                     | Cs     | 55         | CVC                        |
| Cobalt                                                                                     | $\alpha$ , T=20     | Co     | 27         | H                          |
|                                                                                            | $\beta$ , T>250     |        |            | CFC                        |
| Crom                                                                                       | $\alpha$            | Cr     | 24         | CVC                        |
|                                                                                            | $\beta$ , T>1850    |        |            | CFC                        |



Tabelul 5 – continuare

| 0         |                        | 1  | 2  | 3   |
|-----------|------------------------|----|----|-----|
| Cupru     |                        | Cu | 29 | CFC |
| Disprosiu |                        | Dy | 66 | H   |
| Erbiu     |                        | Er | 68 | H   |
| Europiu   |                        | Eu | 63 | CVC |
| Fier      | $\alpha$ , T=20        | Fe | 26 | CVC |
|           | $\gamma$ , T=909–1388  |    |    | CFC |
|           | $\delta$ , T=1388–1537 |    |    | CVC |
| Fosfor    | alb cubic, T=35        | P  | 15 | –   |
|           | negru rombic, T=20     |    |    | –   |
|           | galben cubic           |    |    | CVC |
|           | roșu cubic             |    |    | CS  |
| Gadolinu  |                        | Gd | 64 | H   |
| Galiu     |                        | Ga | 31 | OBC |
| Germaniu  |                        | Ge | 32 | CFC |
| Hafniu    | $\alpha$ , T=23        | Hf | 72 | H   |
|           | $\beta$ , T>1950       |    |    | CVC |
| Holmiu    |                        | Ho | 67 | H   |
| Inoliu    |                        | In | 49 | TVC |
| Iod       |                        | I  | 53 | OBC |
| Iridiu    |                        | Ir | 77 | CFC |
| Kripton   |                        | Kr | 36 | CVC |
| Lantun    | $\alpha$ , T=20        | La | 57 | H   |
|           | $\beta$ , T=20         |    |    | CFC |
| Litin     | $\alpha$ , T=195       | Li | 3  | CVC |
| Litin     | $\beta$ , T=-195       | Li | 3  | H   |
| Lutețiu   |                        | Lu | 71 | H   |
| Magneziu  |                        | Mg | 12 | H   |

Tabelul 5 – continuare

| 0           |                           | 1  | 2  | 3   |
|-------------|---------------------------|----|----|-----|
| Mangan      | $\alpha, T < 724$         | Mn | 25 | CVC |
|             | $\beta, T = 742 - 1095$   |    |    | CS  |
|             | $\gamma, T = 1095 - 1134$ |    |    | CFC |
|             | $\delta, T > 1134$        |    |    | CVC |
| Mercur      |                           | Hg | 80 | R   |
| Molibden    |                           | Mo | 42 | CVC |
| Neodimiu    |                           | Nd | 60 | H   |
| Neptuniu    | $\alpha, T < 278$         | Np | 93 | OS  |
|             | $\beta, T = 278 - 540$    |    |    | TS  |
|             | $\gamma, T = 550 - 640$   |    |    | CVC |
| Nichel      |                           | Ni | 28 | CFC |
| Niobiu      |                           | Nb | 41 | CVC |
| Osmiu       |                           | Os | 76 | H   |
| Paladiu     |                           | Pd | 46 | CFC |
| Plumb       |                           | Pb | 82 | CFC |
| Platină     |                           | Pt | 78 | CFC |
| Plutoniu    | $\alpha, T < 122$         | Pu | 94 | MS  |
|             | $\beta, T = 122 - 206$    |    |    | –   |
|             | $\gamma, T = 206 - 319$   |    |    | –   |
|             | $\delta, T = 319 - 451$   |    |    | CS  |
|             | $\delta_1, T = 451 - 476$ |    |    | TS  |
| Poloniu     | T=75                      | Po | 84 | R   |
|             | T=10                      |    |    | CS  |
| Potasiu     |                           | K  | 19 | CVC |
| Praseodimiu | $\alpha$                  | Pr | 59 | H   |
|             | $\beta$                   |    |    | CFC |
| Reniu       |                           | Re | 75 | H   |
| Rodiu       |                           | Rh | 45 | CFC |
| Rubidiu     |                           | Rb | 37 | CVC |

Tabelul 5 – continuare

| 0        |                     | 1  | 2  | 3   |
|----------|---------------------|----|----|-----|
| Ruteniu  |                     | Ru | 44 | H   |
| Sulf     | –                   | S  | 16 | OFC |
|          | –                   |    |    | MS  |
| Stibiu   | –                   | Sb | 51 | R   |
|          | T=26                |    |    | R   |
| Smariu   |                     | Sm | 62 | R   |
| Scandiu  | T=20                | Sc | 21 | H   |
| Seleniu  | metalic $\gamma$    | Se | 34 | H   |
| Siliciu  |                     | Si | 14 | CFC |
| Sodiu    |                     | Na | 11 | H   |
| Staniu   | $\alpha$            | Sn | 50 | CFC |
|          | $\beta$ –metalic    |    |    | TVC |
| Stronțiu | T=25                | Sr | 38 | CFC |
|          | T=300               |    |    | H   |
|          | T=614               |    |    | CVC |
| Taliu    | $\alpha$ , T=230    | Tl | 81 | H   |
|          | $\beta$ , T>230     |    |    | CVC |
| Tantal   | T=25                | Ta | 73 | CVC |
| Telur    |                     | Te | 52 | H   |
| Terbiu   |                     | Tb | 65 | H   |
| Titan    | $\alpha$ , T<880    | Ti | 22 | H   |
|          | $\beta$ , T>880     |    |    | CVC |
| Thoriu   | $\alpha$            | Th | 90 | CFC |
|          | $\beta$ , T=1450    |    |    | CVC |
| Tuliu    |                     | Tm | 69 | H   |
| Uraniu   | $\alpha$ , T<640    | U  | 92 | OBC |
| Uraniu   | $\beta$ , T=660–760 | U  | 92 | TS  |
|          | $\gamma$ , T>760    |    |    | CVC |
| Vanadiu  |                     | V  | 23 | CVC |

Tabelul 5 – continuare

| 0        |                   | 1  | 2  | 3   |
|----------|-------------------|----|----|-----|
| Wolfram  | –                 | W  | 74 | CVC |
|          | –                 |    |    | CS  |
| Yterbiu  |                   | Yb | 70 | CFC |
| Ytriu    |                   | Y  | 39 | H   |
| Zinc     |                   | Zn | 30 | H   |
| Zirconiu | $\alpha, T < 862$ | Zr | 40 | H   |
|          | $\beta, T > 862$  |    |    | CVC |

\* – prima literă de la simbolul rețelei cristaline are următoarea semnificație: C=cubic; T=tetragonal; O=ortorombic; R=romboedric (trigonal); H = hexagonal; M=monoclinic; T=triclinic.

VC=volum centrat; S = simplă; FC=fețe centrate; BC=baze centrate.

Prin urmare, împachetarea cea mai compactă se întâlnește la rețelele cubică cu fețe centrate și hexagonală compactă (pentru unele cristale ionice, compactitatea împachetării ajunge până la 81,5%).

Într-un gol octaedric poate exista un atom străin a cărei rază atomică este egală cu 0,414 din raza unui atom de bază.

Într-un gol tetraedric poate exista un atom străin a cărei rază atomică este egală cu 0,225 din raza unui atom de bază.

Concluzia este că aranjamentele cristalografice compacte sunt cubic compact și hexagonal compact. Aranjamentul hexagonal compact simplu, asigură un volum al golurilor mai mic decât aranjamentul cubic compact simplu.

Absența atomilor de modificador adsorbiți la agregatele policristaline de  $E_2$ , conduce la dizolvarea în matricea metalică, într-o perioadă mică de timp, a agregatelor policristaline de  $E_2$ . Obținerea de materiale noi impune solidificarea acestora imediat după formarea agregatelor policristaline de  $E_2$ .

Elementul chimic  $F_j$  poate fi metal, metaloid sau nemetal.

### **1.3. Fazele componente ale sistemului metalic sunt în stare impură (faze multicomponente). Difuzia semnificativă a unui element chimic**

#### **1.3.1. Faza 1**

Faza 1, multicomponentă a fost analizată la paragraful

1.2.2.

#### **1.3.2. Faza 2**

Faza multicomponentă 2 conține elemente chimice  $F_j$ , în care  $j=1, 2, 3, \dots$ .

Prezența mai multor elemente chimice în faza 2 face dificilă condiția ca faza 2 să nu se dizolve în matricea metalică. Oricum, condiția ca faza 2 să nu se dizolve în faza 1 este obligatorie, în caz contrar, sistemul metalic format din fazele 1 și 2 nu există. Dacă faza 2 se dizolvă parțial în matricea metalică, respectiv se dizolvă în cantitate mică, modificarea aliajului poate avea loc.

Faza 2 poate să existe în cele trei stări de agregare – gazoasă, lichidă și solidă.

#### **1.3.2.1. Faza 2 în stare gazoasă**

##### **1.3.2.1.1. Proveniența din prealiaj**

Faza 2, gazoasă, sub formă de bule, se obține prin introducerea în matricea metalică a unui prealiaj ce conține minimum două elemente chimice.

Obținerea la scară industrială a prealiajelor se face prin diverse procedee și, inevitabil, pe lângă elementele chimice de bază, în compoziția chimică a prealiajelor se întâlnesc și elemente chimice secundare (oligoelemente și gaze).

Dacă diagrama de echilibru a unui sistem binar se

cunoaște sau se poate determina iar diagrama de echilibru a unui sistem ternar, de asemenea, se poate cunoaște sau se poate determina, în cazul în care prealiajul modificador are patru elemente de bază, diagrama de echilibru a unui asemenea sistem nu se poate obține decât prin trasarea diagramei ternare pentru diferite concentrații ale celui de al patrulea component.

Într-o bulă de fază 2 se află minimum două elemente chimice.

Mărimea tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  dictează mărimea bulelor de fază 2.

Compoziția chimică a matricei metalice trebuie să asigure o tensiune interfazică matrice metalică-aer cât mai mare. Această condiție asigură o tensiune interfazică  $\sigma_{12}$  mare. În plus, compoziția chimică a matricei metalice nu trebuie să conțină elemente chimice superficial active deoarece acestea se concentrează la interfața matrice metalică-bule și scad foarte mult tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$ . În felul acesta cresc dimensiunile bulelor de fază 2, ceea ce înseamnă creșterea semnificativă a vitezei de ascensiune a bulelor și, astfel, pierderea fazei 2, parțială sau totală, și suportarea tuturor consecințelor, inclusiv obținerea fazei 3 morfologice (de exemplu, în loc de grafit nodular, se obține grafit lamelar etc.). Trebuie subliniat și riscul ca faza 3 să se obțină de dimensiuni mari, ceea ce ar reprezenta, de exemplu, un concentrator de tensiune și obținerea de caracteristici neperformante pentru noul material.

Dacă matricea metalică este greu fuzibilă, gama de prealiaje modificatoare este restrânsă, ca de alt fel, și gama de elemente  $F_j, j=1$ .

Există situații în care presiunea din bulele de  $F_j, j=1$ , este foarte mare, ceea ce creează dificultăți la modificare (împroșcare cu metal lichid, pierderi de modificador, scăderea considerabilă a temperaturii matricei metalice din cauza antrenării de căldură în exteriorul băii metalice de către bulele de  $F_j, j=1$ , care se

evacuează din matricea metalică, utilizarea de dispozitive speciale pentru introducerea elementului chimic  $F_j$ ,  $j=1$ , în matricea metalică, efect piroforic intens etc.). În practică, pentru diminuarea dificultăților enumerate anterior, se apelează la micșorarea presiunii elementului chimic  $F_j$ ,  $j=1$ , prin aliere a acestuia cu unul sau mai multe elemente chimice.

Presiunea dintr-o bulă este dată de relația (17), indiferent de compoziția fazei 2, pentru o temperatură dată.

Fie că se consideră  $F_1$  un element chimic din bulele de fază 2 și  $F_2$  al doilea element chimic din faza 2.

Pentru ca să fie diminuată împrôșcarea cu metal lichid, trebuie micșorată viteza de evacuare a bulelor din matricea metalică. Din relația (20) rezultă că viteza de ascensiune, în circumstanțele în care densitatea și viscozitatea matricei metalice sunt constante, se poate micșora prin micșorarea mărimii bulelor și mărirea densității bulelor. Micșorarea mărimii bulelor se poate realiza prin acționare asupra matricei metalice, și anume, prin mărirea tensiunii interfazice matrice metalică-aer și asupra presiunilor din relația (17),  $\rho_{gh}$  reprezentând presiunea metalostatică.

Dacă gazul din bulă ar fi ideal, densitatea lui s-ar putea determina prin regula aditivității, conform relației (60).

$$\rho_2 = \frac{\%F_1}{100} \cdot \rho_{F_1} + \frac{\%F_2}{100} \cdot \rho_{F_2}, \quad (60)$$

în care,

$\%F_1$  – proporția de  $F_1$  din faza 2 ce este egală cu proporția de  $F_1$  din prealiajul modificador;

$\rho_{F_1}$  – densitatea elementului chimic  $F_1$ , la temperatura de modificare a matricei metalice;

$\%F_2$  – proporția de  $F_2$  din faza 2 ce este egală cu proporția

de  $F_2$  din prealiajul modificator;

$\rho_{F_2}$  – densitatea elementului chimic  $F_2$ , la temperatura de modificare a matricei metalice.

Dacă densitatea elementului chimic  $F_2$  este mai mare decât densitatea elementului  $F_1$ , rezultă că densitatea fazei 2 va crește iar viteza de ascensiune a bulelor prin matricea metalică se va micșora.

Gazul din bulele de fază 2, în realitate nu este un gaz ideal, ci este un gaz real, ceea ce înseamnă că subscrie ecuației lui Van der Waals, în care se fac corecții asupra presiunii (se ține seama că între particule există forțe de interacțiune proporționale cu densitatea gazului) și asupra volumului (se ține seama de volumul particulelor ce trebuie scăzut din volumul gazului – particulele nu mai sunt considerate punctiforme, ca în cazul gazului ideal). Așadar, formula (60) este relativă. Elementul chimic  $F_1$  cu care se aliază elementul chimic  $F_2$ , trebuie să aibă o concentrație ce să corespundă unei temperaturi de pe curba de vaporizare din diagrama binară de echilibru termodinamic  $F_1$ - $F_2$ , mai mici decât temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_1$ . Mai concret, se recomandă ca temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_2$  să fie mai mică decât temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_1$ .

De asemenea, se impune pentru  $F_2$  aceeași condiție ca și pentru  $F_1$ , respectiv, ca elementul chimic  $F_2$  să nu se dizolve în matricea metalică, dar și condiția ca elementul  $F_2$  să se adsoarbă puternic la agregatul policristalin de  $E_2$ .

O viteză mai mică de evacuare a bulelor din matricea metalică determină și pierderi mai mici de temperatură pentru matricea metalică. De asemenea, o cantitate mai mică de bule evacuate din matricea metalică, determină și un efect piroforic, de exemplu, mai mic (cazul modificării fontei cu magneziu și prealiaj



cu magneziu).

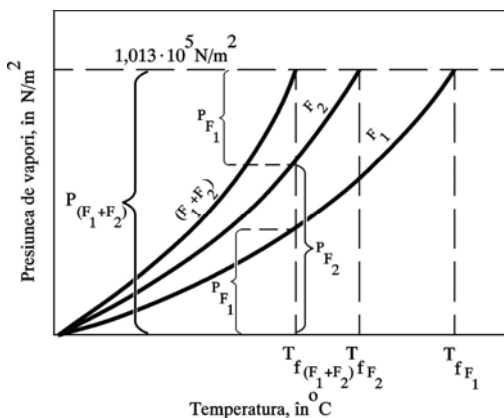
Prealiajul modificador poate conține și trei sau mai multe elemente chimice în compoziția chimică a lui. Și în acest caz, se impun aceleași calități pentru elementele chimice  $F_3, F_4, \dots$  din prealiajul modificador, ca și pentru elementul chimic  $F_2$ .

În practică, eliminarea efectelor nedorite ale evacuării cu viteză mare a bulelor de fază 2 din matricea metalică, se realizează prin mărirea presiunii de deasupra matricei metalice. Așa, se mărește presiunea din bulă, și, astfel, se micșorează mărirea bulelor de fază 2 (și înălțimea mare a băii metalice micșorează mărirea bulelor, însă, numai pentru acelea de la partea inferioară a băii metalice).

### **1.3.2.1.2. Proveniența din amestec mecanic**

Elementul chimic  $F_1$  mai poate forma cu celelalte elemente chimice  $F_j, j=2, 3, 4, \dots$ , amestecuri mecanice. La un amestec mecanic, temperatura de fierbere a amestecului mecanic este mai mică decât temperaturile de fierbere ale componentilor.

În figura 18 se prezintă variațiile presiunilor de vapori ale elementului chimic  $F_1$ , elementului chimic  $F_2$  și amestecului mecanic ( $F_1 + F_2$ ), în funcție de temperatură. Se observă că la valoarea presiunii de o atmosferă ( $1,013 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ ), corespund temperaturile de fierbere ale elementului chimic  $F_1 - T_{fF_1}$ , elementului chimic  $F_2 - T_{fF_2}$  și amestecului mecanic ( $F_1 + F_2$ ) -  $T_{f(F_1+F_2)}$ . La un amestec mecanic, presiunea de vapori a amestecului mecanic este dată de relația (61), indiferent de compoziția amestecului mecanic. Prin urmare, curba ce reprezintă variația presiunii de vapori a amestecului mecanic ( $F_1 + F_2$ ), cu temperatura, notată în figura 18 cu ( $F_1 + F_2$ ), se obține la o temperatură  $T$ , prin adunarea tensiunilor de vapori ale elementelor chimice  $F_1$  și  $F_2$ , la temperatura respectivă.



**Fig. 18. Variația presiunii de vapori a elementelor chimice  $F_1$  și  $F_2$  și a amestecului mecanic  $(F_1+F_2)$ , în funcție de temperatură.**

$p_{F_1}$ ,  $p_{F_2}$  și  $p_{(F_1+F_2)}$  – presiunile de vapori ale elementelor chimice

$F_1$  și  $F_2$  și amestecului mecanic  $(F_1 + F_2)$ ;  $T_{f_{F_1}}$ ,  $T_{f_{F_2}}$  și  $T_{f_{(F_1+F_2)}}$  –

**temperaturile de fierbere ale elementelor chimice  $F_1$  și  $F_2$  și amestecului mecanic  $(F_1 + F_2)$ , [13].**

$$p_{(F_1+F_2)} = p_{F_1} + p_{F_2} \quad (61)$$

în care,

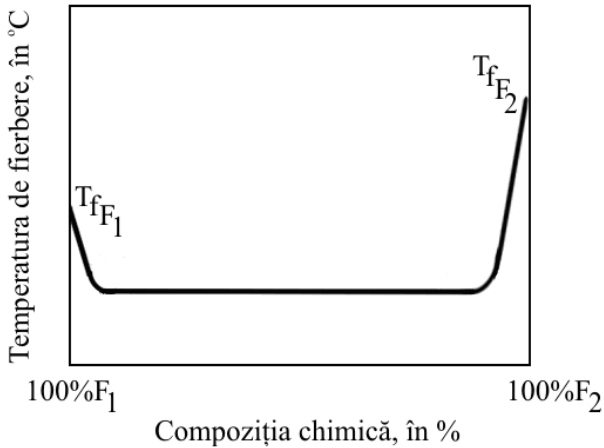
$p_{(F_1+F_2)}$  – presiunea de vapori a amestecului mecanic  $(F_1 + F_2)$ ;

$p_{F_1}$  – presiunea de vapori a elementului chimic  $F_1$ ;

$p_{F_2}$  – presiunea de vapori a elementului chimic  $F_2$ .

Pentru amestecul mecanic  $(F_1 + F_2)$ , variația cu compoziția chimică a amestecului mecanic a temperaturii de fierbere, este arătată în figura 19. Prin urmare, bula provenită din amestecul mecanic, va avea temperatura de fierbere mai mică

decât temperatura de fierbere a elementului chimic  $F_1$ , ceea ce înseamnă că bulele de fază 2 (de amestec mecanic) vor fi mai supraîncălzite, densitatea matricei metalice va fi mai mică, presiunea din bulă va fi mai mare iar mărimea bulelor va fi mai mică. Consecința este o micșorare a vitezei de ascensiune a bulelor prin matricea metalică și, astfel, efecte pozitive. Concluzia este că în cazul în care faza 2 este sub formă de bule, se justifică modificarea cu amestec mecanic de elemente chimice.



**Fig. 19. Variația temperaturii de fierbere a amestecului mecanic ( $F_1 + F_2$ ) în funcție de compoziția chimică a amestecului mecanic respectiv.  $T_{fF_1}$  și  $T_{fF_2}$  – temperaturile de fierbere ale elementelor chimice  $F_1$  și  $F_2$ , [13].**

Amestecul mecanic utilizat pentru obținerea fazei gazoase 2, are și avantajul că beneficiază de o temperatură de fierbere mai mică decât componentele amestecului mecanic.

În cazul, în care, faza 2 este în stare gazoasă, elemente chimice superficial active din matricea metalică nu sunt

antinodulizante, ele determinând doar mărimea agregatelor policristaline.

### **1.3.2.2. Faza 2 în stare lichidă**

Acest caz este foarte întâlnit în practică, existând foarte multe tipuri de prealiaje sau feroaliaje care se află sub formă de picături la temperatura de modificare a matricei metalice.

Majoritatea prealiajelor și feroaliajelor modificatoare generează picături care au densitatea mai mică decât a matricei metalice.

Condiția de bază este ca cele două lichide metalice – matrice metalică și faza 2 – să fie nemiscibile iar tensiunea interfacială  $\sigma_{12}$  să fie cât mai mare, de regulă. Există și situații în care tensiunea interfacială  $\sigma_{12}$  este programată ca să aibă valori mai mici, în așa fel încât agregatul policristalin de  $E_2$  să nu se obțină sferic, ci să aibă o formă compactizată, de exemplu. Faza 2 poate să existe sub următoarele două forme:

- picături de lichid metalic;
- picături de incluziuni nemetalice lichide.

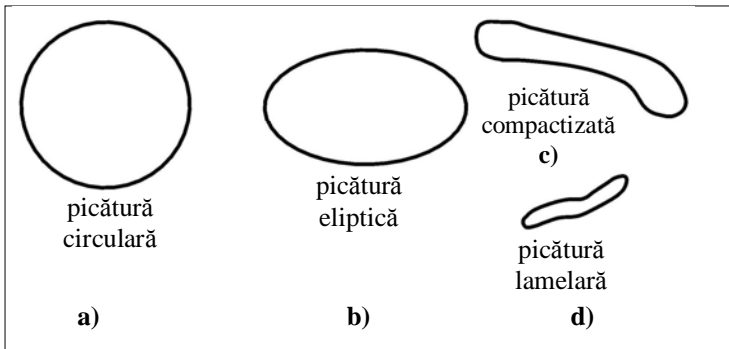
#### **1.3.2.2.1. Picături de lichid metalic**

Importanță foarte mare o au elementele superficiale active din matricea metalică și din picăturile metalice.

Elementele superficiale active au particularitatea că se concentrează la interfața matricei metalice cu aerul sau atmosfera gazoasă de deasupra matricei metalice și la interfața matricei metalice cu picăturile metalice. Astfel, elementele superficiale active micșorează tensiunea interfacială  $\sigma_{12}$ , ceea ce înseamnă mărirea suprafeței interfeței matrice metalică-picături metalice. În felul acesta, gradul de compactitate al fazei 2 se micșorează. Gradul de compactitate al fazei 2 se micșorează de la geometria

circulară, la geometria eliptică, la geometria compactizată și apoi la geometria lamelară, ca în figura 20, [34].

În figura 20, picătura circulară corespunde unei valori mari a tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$ , picătura eliptică corespunde unei valori moderate a tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$ , picătura compactizată corespunde unei valori relativ mici a tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  iar picătura lamelară corespunde unei valori mici a tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$ .



**Fig.20. Geometrii ale fazei 2 în funcție de mărimea tensiunii interfazice fază 1- fază 2, în secțiunea unei probe. a – tensiune interfazică  $S_{12}$  mare; b – tensiune interfazică  $S_{12}$  medie; c – tensiune interfazică  $S_{12}$  relativ mică; d – tensiune interfazică  $S_{12}$  mică.**

La modul general, se subliniază că matricea metalică are o compoziție chimică bine definită, în timp ce compoziția chimică a modificatorului este flexibilă. Modificatorul se poate alege în foarte multe variante.

Compoziția chimică a modificatorului este la fel de importantă ca și compoziția chimică a matricei metalice.

Compoziția chimică a modificatorului poate determina și modificarea de matrice metalice cu un conținut mic de element  $E_2$ . Conținuturile mici de  $E_2$  din matricea metalică nu pot asigura

atingerea valorii 1 pentru activitatea elementului  $E_2$  în jurul fazei 2 (în special în formă de picături), chiar dacă deasupra matricei metalice este vid înaintat iar matricea metalică este puternic supraîncălzită.

Pentru ca modificatorul să asigure formarea de germeni de  $E_2$  în jurul fazei 2, într-o matrice metalică cu un conținut mic de  $E_2$ , trebuie să conțină cel puțin un element chimic,  $F_K$ , care trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

1. – să se dizolve în matricea metalică;  
– să aibă coeficient de difuziune mare prin matricea metalică;
2. – să mărească semnificativ activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_2$  – să micșoreze semnificativ solubilitatea elementului chimic  $E_2$  în matricea metalică; concret, trebuie să mărească coeficientul de activitate al elementului  $E_2$ ;
3. – să fie în proporție mare în modificador, respectiv mult mai mare decât proporția aceluiași element din matricea metalică, dacă matricea metalică îl conține și, de exemplu minimum 40%, dacă matricea metalică nu îl conține;
4. – să aibă densitate mare pentru ca faza 2 să aibă densitate mare în cazul în care matricea metalică are densitate mare, în această situație viteza de ascensiune a picăturilor de fază 2 micșorându-se;
5. – să nu constituie impuritate pentru matricea metalică dacă matricea metalică nu-l conține inițial – înainte de modificare;
6. Proporția din modificador și cantitatea de modificador trebuie să asigure mărirea activității elementului  $E_2$  până la valoarea 1 în jurul fazei 2, într-o perioadă mică de timp.

7. – să asigure ca modificatorul să fie în stare lichidă la temperatura de modificare a matricei metalice;
8. – să asigure ca modificatorul să aibă densitate mai mică decât densitatea matricei metalice.

Dacă nu este îndeplinită condiția 4, modificatorul poate conține elementul chimic  $E_1$ , adică dizolvantul matricei metalice, dar nu în proporție mai mare decât proporția lui din matricea metalică, în general. Mai precis, activitatea termodinamică a elementului chimic  $E_1$  din faza 2, trebuie să fie mai mică decât activitatea termodinamică a elementului  $E_1$  din matricea metalică. Astfel, elementul  $E_1$  nu va difuza din faza 2 în matricea metalică. Elementul  $E_1$  din faza 2 va fi expulzat în zona interfeței matrice metalică – fază 2. Ulterior, după finalizarea fazei 3 – a agregatului policristalin de  $E_2$  –, matricea metalică se va omogeniza în elementul  $E_1$ , în tot volumul ei. Prezența elementului  $E_1$  în faza 2 asigură pierderi mai mici de fază 2 atunci când nu este îndeplinită condiția 4.

După formarea fazei 2, elementul  $F_K$  difuzează în matricea metalică, inițial, în jurul fazei 2, adică tocmai în zona unde trebuie ca activitatea elementului  $E_2$  să atingă valoarea 1 și, astfel, să se formeze germenii de  $E_2$ . Ulterior, particulele de  $F_K$  vor difuza în interiorul matricei metalice, aceasta omogenizându-se în elementul  $F_K$ .

Procesul de difuzie al elementului  $F_K$  din faza 2 în matricea metalică este accelerat și de fenomenul de „umplere” al picăturilor de fază 2 cu monocristale de  $E_2$ , particulele de  $F_K$  fiind expulzate din faza 2 în exteriorul acesteia.

Ca exemplu, se precizează utilizarea la scară industrială, pentru modificarea oțelului, [142], și fontei, a modificatoarelor ce conțin ca  $F_K$  minimum 40% siliciu, fierul (elementul  $E_1$ ) fiind de minimum 30%.

Utilizarea de modificatori care conțin  $F_K$  și  $E_1$ , face posibilă modificarea de matrice metalice cu conținuturi variate de

$E_2$ , inclusiv cu conținuturi mici de  $E_2$  (de exemplu, 1%). În cazul în care conținutul de  $E_2$  este mic în matricea metalică, prin modificare rezultă o cantitate mai mică de agregate policristaline de  $E_2$  – de exemplu, în cazul modificării oțelurilor hipereutectoide cu destinație pentru domeniul electrotehnicii, cantitatea de grafit nodular este mică.

Geometria fazei 2 condiționează caracteristicile noului material metalic. Unele geometrii de fază 2 îmbină avantajele pe care le conferă două geometrii materialului metalic. De exemplu, în cazul fontei cenușii, grafitul compactizat cunoscut în prezent sub denumirea de grafit compactizat/vermicular, îmbină avantajele conferite fontei cenușii de către grafitul nodular și grafitul lamelar. O asemenea fontă este foarte răspândită în practică.

Dacă, de exemplu, se propune obținerea agregatului policristalin cu geometria compactizată (fig. 20-c), trebuie ca în modificatorii ce se utilizează pentru obținerea agregatului policristalin de geometrie sferică (circulară) să se introducă un element chimic sau mai multe elemente chimice care sunt superficial active. Astfel, se micșorează tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  iar geometria fazei 2 se obține compactizată – ca în fig.20-c.

În cazul în care tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  scade foarte mult, geometria fazei 2 poate fi de exemplu, bifurcată multiplă, [34], ca în figura 21.

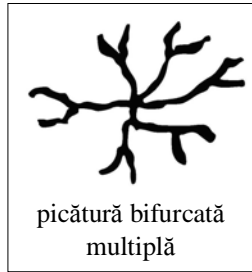
Deși în secțiunea unei probe, agregatul policristalin cu geometria compactizată (figura 20-c) apare sub formă de vierme, în spațiu, geometria este compactizată. Sursa [34] chiar alocă pentru această geometrie denumirea de “clopot nereușit” ceea ce în limba engleză reprezintă “dumbbell”.

Dacă se face referință la reprezentarea din figura 9, etapa a VII-a din schema formării agregatelor policristaline de  $E_2$ , în cazul picăturilor eliptice și compacte, arată ca în figura 22.

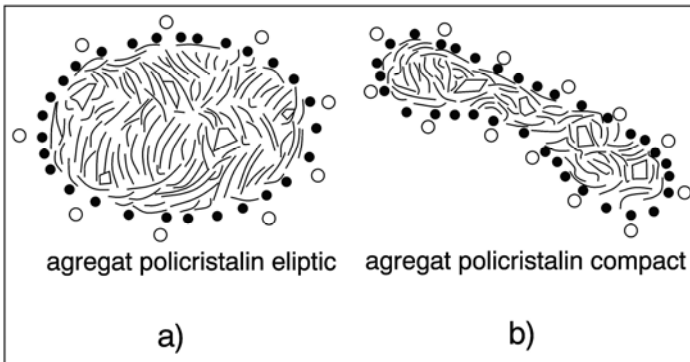
Din analiza figurii 22 și a figurii 9 – etapa a VII-a –, rezultă că odată cu micșorarea gradului de compactitate al



picăturilor metalice, se micșorează și durata de creștere a agregatelor policristaline de  $E_2$ , adică se micșorează durata de formare a fazei 3, deoarece profunzimea de creștere a agregatului policristalin se micșorează semnificativ, de exemplu.



**Fig. 21. Geometria bifurcată multiplă de fază 2, în cazul în care valoarea tensiunii interfațice  $S_{12}$ , este foarte mică, [34].**



**Fig. 22. Schița agregatelor policristaline de formă eliptică și compactizată, în secțiunea unei probe. a) – geometria eliptică; b) – geometria compactizată; ● – particule de element chimic  $F_j$ ; ○ – particule de element chimic  $E_2$ ; fondul alb din jurul agregatelor policristaline reprezintă matricea metalică.**

Mecanismul de formare a agregatelor policristaline de  $E_2$  este similar celui prezentat la paragrafele 1.2.3.2.1, 1.2.3.2.2 și 1.2.3.2.3.

Pe de altă parte, cu cât gradul de compactitate al fazei 3 este mai mic cu atât timpul de dizolvare al agregatului policristalin în matricea metalică este mai mic, adică efectul de modificare este mai puțin stabil. În cazul în care pereții sunt groși, riscul de dizolvare a agregatelor policristaline cu geometria compactizată, eliptică și circulară, în axa termică, este mare.

Dacă elementul modificador sau elementele modificatoare și elementul superficial activ sau elementele superficial active din modificador se află în cantitate corespunzătoare și în stare adsorbită la agregatele policristaline, cu forțe de adsorbție mari, fenomenul de dizolvare este inhibat.

Dacă suprafața agregatului policristalin este mare, este posibil ca să existe zone de suprafață fără elemente adsorbite, în aceste zone dizolvarea realizându-se într-o perioadă mică de timp. O asemenea situație se întâlnește la picăturile bifurcate multiplu, în mod frecvent.

### **1.3.2.2.2. Picături de incluziuni nemetalice**

Faza 2 poate fi constituită și din compuși chimici simpli sau complecși, cunoscuți și sub denumirea de incluziuni nemetalice.

Considerațiile ce se fac în legătură cu incluziunile nemetalice în stare lichidă sunt similare cu picăturile metalice analizate la paragraful 1.3.2.2.1.

Incluziunile nemetalice lichide nu trebuie să conțină elementul chimic  $E_2$  sau trebuie să-l conțină în cantitate mică, pentru ca gradientul de activitate al elementului chimic  $E_2$  să aibă inițial (imediat după introducerea incluziunilor nemetalice în matricea metalică) o valoare maximă.

Având în vedere că în picături particulele de elemente chimice se mișcă haotic, trebuie menționat că este posibil ca unele particule de elemente chimice să aibă coeficient de difuzie mare în matricea metalică și să constituie impurități pentru matricea metalică. Asemenea incluziuni nemetalice nu pot constitui modificatori. De exemplu, se apreciază că picăturile de oxizi lichizi nu pot fi modificatori pentru fonta lichidă deoarece oxigenul este un element chimic superficial activ și impuritate pentru fontă, aceeași situație întâlnindu-se și în cazul picăturilor de sulfuri, deoarece sulful este un element chimic superficial activ și impuritate pentru fontă.

Incluziunile nemetalice trebuie să determine obținerea de picături de mărime corespunzătoare, ceea ce impune valori convenabile pentru tensiunea interfacială  $\sigma_{12}$ , adică, în principiu, valori foarte mari.

Deoarece incluziunile nemetalice se pot introduce în matricea metalică sub formă de pudră cu mărimea particulelor de ordinul nano, înseamnă că se pot obține faze 3 cu mărimea de ordinul, de asemenea, nano.

### **1.3.2.3. Faza 2 în stare solidă**

Spre deosebire de situația prezentată la paragraful 1.2.3.3., în acest caz, faza 2 este multicomponentă, adică are în componență cel puțin două elemente chimice.

Se disting două forme de existență ale fazei 2 în stare solidă, respectiv următoarele:

– feroaliaj, prealiaj, care pot conține soluție solidă, amestec mecanic de soluție solidă și compus chimic, compus chimic și amestec mecanic, amestec mecanic de soluție solidă și element chimic etc;

– compus chimic (incluziune nemetalică).

### **1.3.2.3.1. Feroaliaj, prealiaj, aliaj**

Modalitatea de formare a agregatelor policristaline de  $E_2$  este similară cu mecanismul prezentat la paragraful 1.2.3.3.

Modificatorul este sub formă de granule în starea inițială (înainte de introducerea în matricea metalică).

După introducerea modificatorului în matricea metalică, faza 2 este constituită din cristale cu atomii dispuși într-o rețea cristalină spațială neîntreruptă, adică sub formă de monocristale.

Monocristalul de fază 2 nu trebuie să permită difuzia particulelor de  $E_2$  în el din cauză că se micșorează gradientul de activitate al elementului chimic  $E_2$  dintre fazele 1 și 2, scade viteza de difuzie a particulelor de  $E_2$  prin matricea metalică, ceea ce poate compromite fenomenul de formare a agregatului policristalin de  $E_2$ .

Feroaliajul, prealiajul și aliajul, ca modificator, trebuie să se utilizeze în stare măcinată, particulele (granulele) trebuind să aibă mărimea corespunzătoare, obținută prin clasare.

Absența particulelor de modificator și de elemente superficial active în stare adsorbită la agregatele policristaline de  $E_2$ , determină dizolvarea agregatelor policristaline de  $E_2$  în matricea metalică, într-o perioadă mică de timp.

În toate cazurile în care faza 2 este în stare solidă agregatele policristaline de  $E_2$  se obțin numai în condiții speciale respectiv de solidificare a noului material imediat după formarea agregatelor policristaline de  $E_2$ , cu viteză mare. În condiții normale nu se poate conta pe obținerea de materiale metalice noi prin modificare cu modificatori aflați în stare solidă la temperatura de modificare.

### **1.3.2.3.2. Incluziune nemetalică**

Incluziunea nemetalică se poate introduce ca atare în

matricea metalică sau ia naștere în urma unor interacțiuni chimice ale elementelor chimice din matricea metalică cu un element chimic modificador, după caz, cu mai multe elemente chimice modificatoare.

#### **1.3.2.3.2.1. Incluziune nemetalică ca atare**

În acest caz incluziunile nemetalice se introduc în stare granulară, sub formă de particule obținute prin măcinare – prin clasare – mecanismul de obținere a agregatelor policristaline de  $E_2$  fiind similar cu cel prezentat la paragraful 1.3.2.3.1.

Rețeaua cristalografică trebuie să fie compactizată, în așa fel încât să nu permită difuzia particulelor de element chimic  $E_2$  prin ea, în mod similar celor prezentate la paragraful 1.3.2.3.1.

Mărimea particulelor de fază 2 este cea precizată la paragraful 1.3.2.3.1.

#### **1.3.2.3.2.2. Incluziune nemetalică rezultată în urma unei interacțiuni chimice**

În acest caz, incluziunea este obținută în urma interacțiunii chimice a unui element chimic modificador cu un element chimic (sau mai multe elemente chimice) din matricea metalică.

Toate aspectele analizate la paragraful 1.2.3.3 trebuie luate în considerație și la acest paragraf, inclusiv la paragrafele 1.3.2.3.1 și 1.3.2.3.2, o menține aparte fiind necesitatea ca în urma măcinării să se obțină particulele sferice și de mărime corespunzătoare.

Un element chimic, modificador  $F_j$ , odată introdus în matricea metalică se poate manifesta, parțial, ca atare și parțial ca incluziune nemetalică, incluziune nemetalică (compus chimic simplu sau complex) obținută în urma interacțiunii chimice cu elemente chimice din matricea metalică. Astfel, într-un material

metalice nou, se pot întâlni agregate policristaline omogene și agregate policristaline ce au în centrul lor incluziuni nemetalice, însă, sub rezerva precizată la finalul paragrafului 1.3.2.3.1. (în condiții de răcire cu viteză mare).

Pentru aliajele hipoeutectice din figura 10, de exemplu, în timpul transformării eutectice, există condiții termodinamice de formare a agregatelor policristaline de  $E_2$  prin creșterea monocristalelor de  $E_2$ , de formă tronconică, în jurul incluziunilor nemetalice existente în matricea metalică lichidă, indiferent de gradul de compactitate al rețelei cristalografice. În acest caz, forma finală a agregatului policristalin de  $E_2$ , va fi cea a incluziunii nemetalice.

La aceeași temperatură eutectică – figura 10 – este posibilă, însă, cu o probabilitate mai mică, și formarea agregatelor policristaline de  $E_2$ , în jurul incluziunilor nemetalice cu rețeaua cristalografică, respectiv, compactă. La paragraful 2.8.1.4.1 se prezintă amănunte în cazul modificării fontei.

În cazul în care incluziunile nemetalice au rețeaua cristalografică necompactă, la temperatura eutectică se formează eutectice normale.

Incluziunile nemetalice cu rețeaua cristalografică compactă, la temperatura eutectică, constituie suportul pentru formarea agregatelor policristaline sferice de fază 3, cu monocristalele de grafit de formă tronconică dacă incluziunile nemetalice au fost relativ sferice (a se vedea paragraful 2.8.1.4., pentru detalii).

#### **1.4. Echilibrul chimic în circumstanțele în care difuzează semnificativ două elemente chimice**

În cazul în care, în matricea metalică, există două elemente chimice –  $E_2$  și  $E_3$  – ale căror coeficient de difuzie se detașează, ca mărime, față de coeficientul de difuziune al

celorlalte elemente chimice din matricea metalică și ale căror coeficienți de difuzie diferă semnificativ între ei, se obține un agregat policristalin format din monocristalele celor două elemente.

Dacă, de exemplu, coeficientul de difuzie al elementului  $E_3$  este mai mare decât coeficientul de difuzie al elementului  $E_2$ , mai întâi se formează agregatul policristalin de  $E_3$ , după care, în jurul acestui agregat policristalin se formează, ca un halou, agregatul policristalin de  $E_2$ .

Un asemenea material metalic, ar avea proprietăți caracteristice și unor materiale compozite.

În figura 35 se prezintă, schematic, un material metalic nou, format dintr-un agregat policristalin de  $E_3$  în zona centrală înconjurat de un agregat policristalin de  $E_2$ . Formarea unui asemenea agregat policristalin cu monocristale reprezentând două elemente chimice are loc conform mecanismelor prezentate la capitolele 1 și 2.

Din figura 35 se observă că elementul modificador este adsorbit la agregatul policristalin de  $E_3$ .

Dacă cele două elemente chimice,  $E_2$  și  $E_3$ , au coeficienții de difuzie de același ordin de mărime, se apreciază că se obține un agregat policristalin format din monocristale de  $E_2$  și monocristale de  $E_3$ , germenii de  $E_2$  și  $E_3$  formându-se independent.

Pentru ca agregatul policristalin reprezentat în fig. 35 să se regăsească în materialul metalic solidificat, imediat după formarea respectivului agregat, se impune răcirea cu viteză mare a matricei metalice lichide modificate. În caz contrar, monocristalele de  $E_2$  se dizolvă într-o perioadă mică de timp deoarece nu sunt protejate de atomi de modificador adsorbiți, de exemplu.

## **2. Obținerea de fonte cenușii modificate pe baza tendinței spre echilibrul chimic**

În cazul fontei cenușii există trei categorii de fonte ce se

obțin prin modificare, acestea fiind următoarele:

- fonta cu grafit nodular;
- fonta cu grafit compactizat;
- fonta modificată cu grafit lamelar.

Fonta cu grafit coral este cea de a patra categorie de fontă cenușie modificată care poate fi acceptată ca o categorie de fontă cenușie modificată, deși, în realitate, reprezintă un caz particular de fontă cu grafit compactizat.

Fonta cu grafit chunky nu reprezintă o categorie de fontă cenușie de sine stătătoare, grafitul chunky reprezentând o formă de grafit degenerat – degenerare din grafitul nodular în zona axei termice a pereților de piesă groși, în special.

În continuare se prezintă modalitatea de formare a germenilor de grafit și creșterea acestora.

## **2.1. Germinarea grafitului**

### **2.1.1. Structura grafitului**

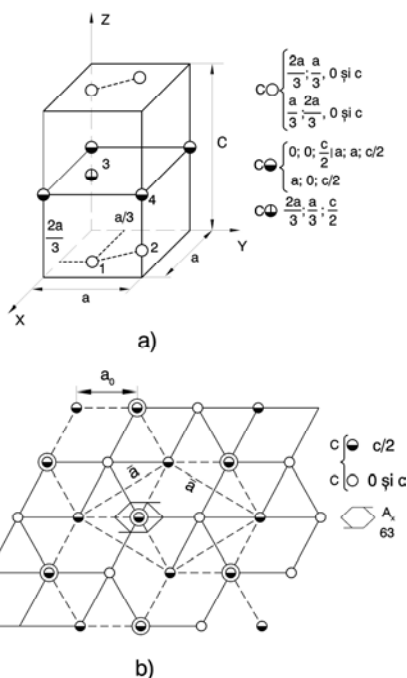
Grafitul poate fi întâlnit sub formă de trei tipuri de structuri, cu simetrii diferite, respectiv, hexagonală, romboedric-trigonală și mezomorfă, [38], [41], [44].

În structura mezomorfă, atomii de carbon sunt așezați ordonat după direcțiile din planul [0001]. După axa Z, așezarea atomilor de carbon este dezordonată. Structura mezomorfă a grafitului se întâlnește la grafitul obținut artificial. Unele surse afirmă că grafitul cu structură mezomorfă se întâlnește și în fontă.

Structura hexagonală a grafitului se prezintă în figura 23, în care (a) reprezintă proiecția în perspectivă iar (b) reprezintă proiecția cotate. Grupul spațial are configurația următoare:  $Z=4$ ;  $M=4$ ;  $a=2,456 \text{ \AA}$ ;  $c=6,696 \text{ \AA}$ . Celula este de tip P și are patru atomi ( $M=4$ ). Pentru realizarea celulei hexagonale de tip P, se consideră trei foițe (plane) paralele, așezate pe direcția Z, la



distanța de  $c/2$ , adică la cotele 0,  $c/2$  și  $c$ . Atomii de carbon ocupă poziții care, prin unire, formează niște ochiuri în formă de hexagon regulat cu latura  $a_0$ . Foițele sunt deplasate la dreapta sau la stânga, prin translație cu distanța  $a_0$  – figurile 24 și 25. Fiecare atom de carbon se află într-o foiță, la o distanță de  $1,42 \text{ \AA}$  față de cei trei atomi de carbon vecini ai lui, [44]. În planul unei foițe, legătura dintre doi atomi de carbon este de tip covalent, adică puternică (circa  $170 \text{ kcal/atom gram}$  [3]). Legătura dintre doi atomi de carbon aflați în foițe diferite este de tip Van der Waals, adică foarte slabă ( $10\text{-}20 \text{ kcal/atom gram}$ ). Caracterul acestor două tipuri de legături stă la baza creșterii morfologice a grafitului, adică lamelară, în plan, și sub formă de plăcuțe, în spațiu, într-o fontă tehnică (fontă care se produce la scară industrială). Grafitul clivează ușor, este foarte moale (în scara Mohs, grafitul are duritatea 1), este unsuros la pipăit, se exfoliază ușor, lăsând urme pe hârtie.



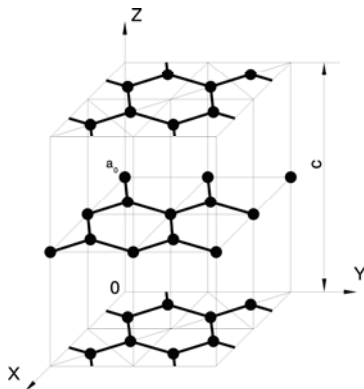
**Fig.23. Structura grafitului hexagonal. (a) – proiecție în perspectivă; (b) – proiecție cotate, [41].**

Grafitul se află în mod obișnuit sub formă de cristale tabulare.

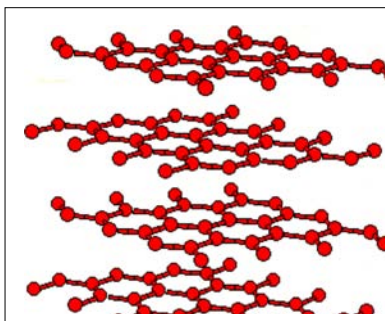
În figura 26 se prezintă, schematic, un cristal tabular de grafit iar în figura 27 este reprezentată poziționarea sugestivă a fețelor cristalului de grafit. În fonte există grafitul de tip hexagonal.

Structura romboedric-trigonală a grafitului este prezentată în figura 28. Grupul spațial are următoarea structură:  $R\bar{3}m$ ;  $Z=2$ ;  $M=2$ ;  $a_0=3,635 \text{ \AA}$ ;  $c_0=10$ ;  $\alpha=39^\circ 30'$ . Celula este de tip R. O celulă are doi atomi ( $M=2$ ). Atomii de carbon ocupă colțurile unor

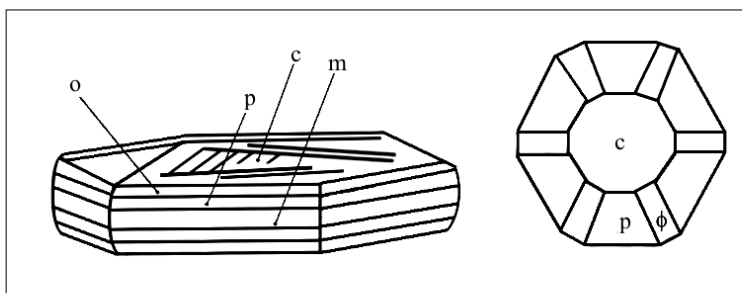
hexagoane cu latura de  $1,42 \text{ \AA}$  ce se constituie în foițe (plane) paralele. Pe direcția Z s-au considerat patru foițe notate cu  $A_0$ , B, C și  $A_C$ , așezate la distanțele de  $c/3$  una față de alta. Foițele sunt deplasate prin translație cu  $1,42 \text{ \AA}$  – foița B la dreapta și foița C la stânga.



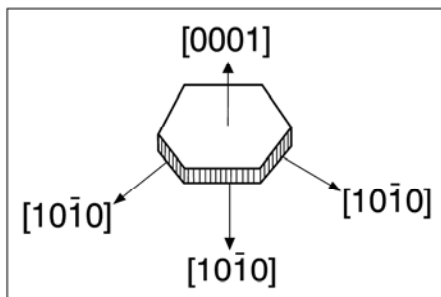
**Fig.24. Grafrit tip hexagonal, reprezentând trei straturi paralele;  $a_0$  – latura unui hexagon, [41].**



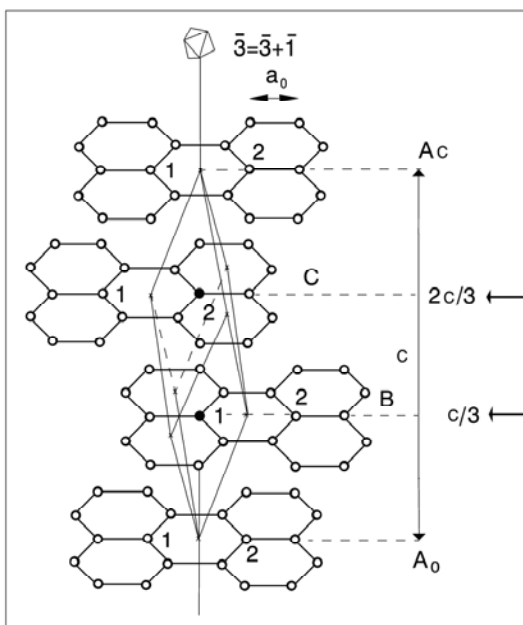
**Fig.25. Grafrit hexagonal reprezentând patru straturi. Se observă deplasarea a două straturi alăturate, între ele, cu distanța  $a_0$  (cu latura unui hexagon) și identitatea amplasamentelor atomilor de carbon din două straturi alăturate.**



**Fig.26. Reprezentarea schematică a unui cristal tabular de grafit.**  
 $c - [0001]$ ;  $o - [10\bar{1}2]$ ;  $p - [10\bar{1}1]$ ;  $m - [10\bar{1}0]$ ;  $f - [11\bar{2}2]$ , [16].



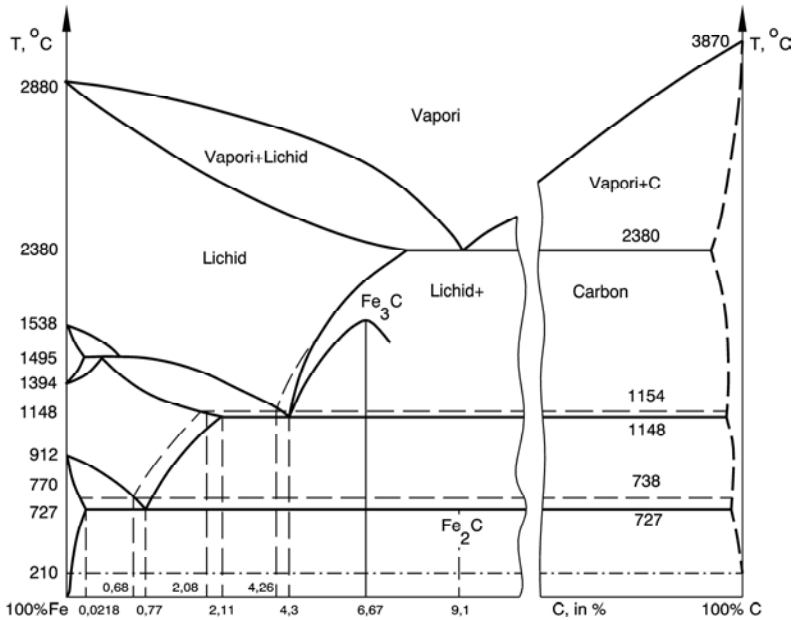
**Fig.27. Cristal de grafit, [16].**



**Fig.28. Structura grafitului romboedric-trigonal – proiecție în perspectivă, [41].**

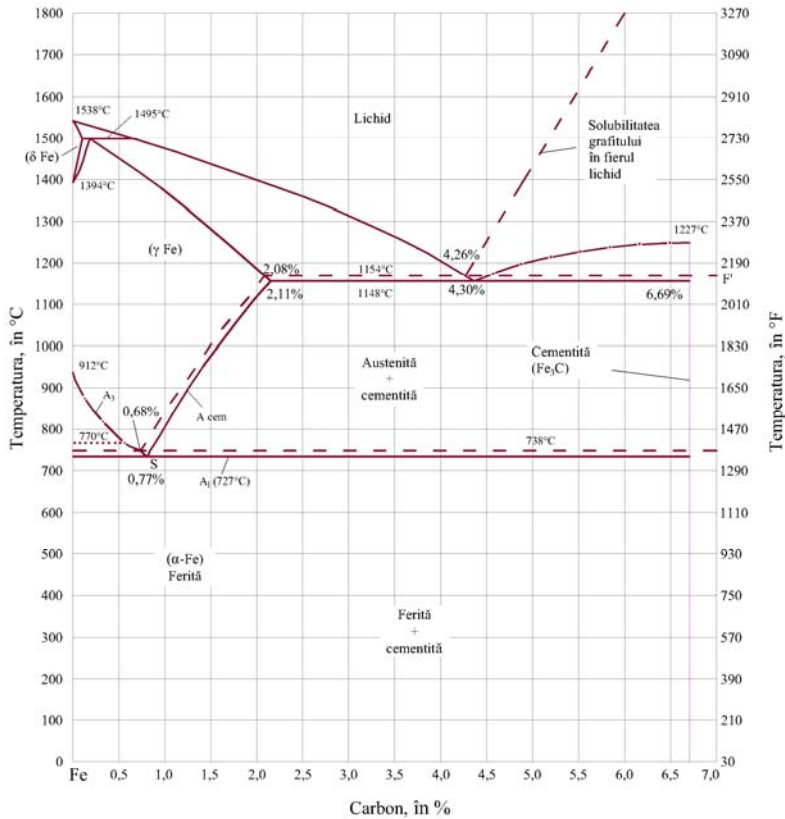
### **2.1.2. Temperatura de formare a germeilor de grafit în fonte, în condiții de echilibru termodinamic**

În continuare, se analizează fontele, luând în considerație diagrama de echilibru termodinamic, binară, Fe-C – figura 29, [45] –, pentru analiză utilizându-se detaliul ce prezintă interes practic – figura 30, [46].



**Fig.29. Diagrama de echilibru termodinamic, binară, Fe-C, [45].**

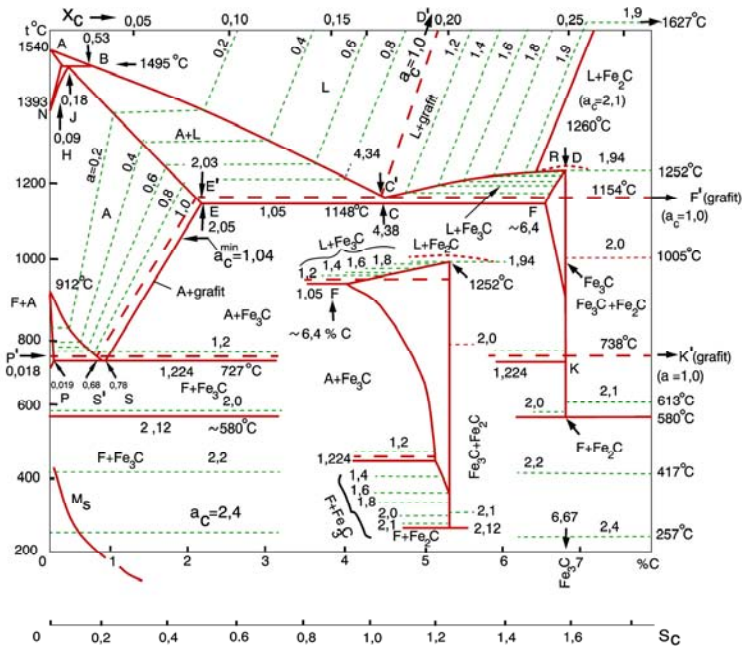
Temperatura de formare a germeilor de grafit în fonte,  
în condiții de echilibru termodinamic



**Fig.30. Detaliu din diagrama de echilibru termodinamic, binară, Fe-C, [46].**

Jukov, A.A., a trasat curbele de izoactivități ale carbonului în detaliul din diagrama de echilibru termodinamic Fe-C, atât în domeniul de temperaturi specifice stării solide, cât și în domeniul de temperaturi specifice stării lichide – figura 31, [47].

Temperatura de formare a germeilor de grafit în fonte,  
în condiții de echilibru termodinamic



**Fig.31. Curbele de izaactivități ale carbonului în detaliul din diagrama de echilibru termodinamic, binară, Fe-C. S<sub>c</sub> – gradul de saturație în carbon; A – austenită; F – ferită; a<sub>c</sub> – activitatea carbonului; L – lichid; X<sub>C</sub> – fracția molară a carbonului; C – cementită, [47].**

În figura 31 se observă curbele de izaactivități ale carbonului, valoarea de 1 existând de-a lungul curbelor P'S'K', S'E', E'F' și C'D'.

Transformările structurale din starea solidă și cu participarea stării lichide [3], [10], [48], arată că la temperaturile corespunzătoare curbelor menționate anterior, din fazele solidă sau lichidă, se separă grafitul, respectiv, grafit eutectoid la curba P'S'K', grafit secundar la curba S'E', grafit eutectic la curba E'F' și



grafit primar la curba C'D'.

Reprezentativ pentru modificarea fontei este separarea grafitului din faza lichidă, la curbele E'F' și C'D'.

În vederea separării grafitului din lichid, se impune, în prima fază, formarea germeilor de grafit.

În timpul răcirii, germeii de grafit se formează la temperaturi diferite, după cum fonta este hipoeutectică, eutectică sau hipereutectică. În cazul fontelor hipoeutectice și eutectice, germeii de grafit se formează de-a lungul curbei E'C' iar în cazul fontei hipereutectice, germeii de grafit se formează de-a lungul curbelor C'D' și C'F' și în intervalul de solidificare, adică între curbele C'D' și C'F'.

Germeii de grafit se formează numai atunci când activitatea termodinamică a carbonului are valoarea 1, adică de-a lungul curbelor E'C', C'D' și C'F' și între curbele C'D' și C'F', deoarece numai în aceste situații activitatea carbonului are valoarea 1.

În timpul răcirii fazei lichide – a matricei metalice lichide (a matricei metalice, așa cum s-a convenit la începutul acestei monografii) –, la temperaturile corespunzătoare curbelor menționate anterior, clasterii de particule de carbon se stabilizează și au regimul energetic corespunzător formării celulei de tip P ce este formată din patru atomi. Acesta este germele de grafit hexagonal.

Cu cât fluctuația particulelor de carbon este mai mare, cu atât se va forma un număr mai mare de germeni de grafit.

Fluctuația particulelor de carbon se poate intensifica prin mărirea vitezei de răcire ce determină creșterea gradului de subrăcire al fontei, dar și de către unele elemente chimice din matricea metalică, elemente chimice care micșorează solubilitatea carbonului în fierul lichid, adică măresc activitatea termodinamică

a carbonului. Această situație se întâlnește la o fontă tehnică ce se răcește în condiții normale. Un asemenea gen de germinare a grafitului se numește germinare omogenă.

Viteza de răcire poate mări numărul de germeni de grafit doar până la o mărime a ei, critică, valorile mari ale acesteia determinând apariția grafitului interdendritic iar valorile foarte mari conducând la solidificarea fontei ca fontă pestriță (în cazul extrem, solidificarea fontei se face în sistemul Fe-C metastabil).

Creșterea gradului de subrăcire se realizează prin diferite modalități, cum ar fi următoarele: gradul mare de puritate al fontei (această modalitate implică procesarea băii metalice), supraîncălzirea fontei în stare lichidă, menținerea prelungită a fontei în stare lichidă și elaborarea fontei în atmosferă depresurizată, de exemplu.

Intensificarea fluctuației particulelor de carbon poate fi provocată, însă, și pe altă cale, și anume, prin declanșarea unui proces de difuzie al carbonului, în mod artificial, adică prin intervenție din afara băii de fontă. Acest lucru se întâmplă în baia metalică, în matricea metalică, așa cum se va prezenta într-un paragraf următor, sub incidența echilibrului chimic.

### **2.1.3. Creșterea germeilor de grafit – creșterea morfologică**

Conform diagramei de echilibru, germenii de grafit formați cresc radial la temperatura eutectică, în sistemul binar Fe-C, și într-un interval de temperatură, la fontele tehnice, constituind transformarea eutectică, [48], formând celule eutectice. În spațiu, grafitul eutectic este sub formă de foițe la fontele tehnice. În cazul fontelor hipereutectice, germenii de grafit cresc și în intervalul de solidificare sub formă de foițe a căror geometrie este în funcție de compoziția chimică a fontei tehnice și a căror mărime este mai mare din cauza micșorării solubilității carbonului în fierul lichid

după curba D'C'.

Deoarece forțele de atracție dintre atomii de carbon din planul unei foițe de grafit sunt foarte puternice (covalente), grafitul crește în planul foiței, cu predilecție.

Pe direcția perpendiculară pe foițe, grafitul crește foarte puțin deoarece forțele de atracție dintre doi atomi aflați în foițe diferite sunt slabe (Van der Waals).

Prin creșterea grafitului, ia naștere un monocristal care, într-o fontă tehnică, are formă de plăcuță. Plăcuța obținută nu este un bloc paralelipipedic ci are o geometrie variabilă ce depinde de compoziția chimică a fontei. Se apreciază că în sistemul binar Fe-C, dacă există condiții de solidificare în sistemul stabil, plăcuțele de grafit ar trebui să aibă o geometrie cvasi-paralelipipedică.

La temperatura eutectică, în sistemul binar Fe-C și în intervalul eutectic de temperaturi, în cazul unei fonte tehnice, din germenii de grafit cresc radial, în lungime, lățime și grosime, plăcuțele de grafit eutectic, conform unui mecanism complex, potrivit căruia sunt implicați o serie de factori, cum ar fi viteza de înaintare a interfeței solid-lichid (viteza de cristalizare a lichidului eutectic), viteza de disociere a carburilor de fier și de alte elemente chimice (viteza de apariție de noi germeni de grafit), viteza de creștere a germenilor de grafit, viteza de răcire, gradul de subrăcire etc.

În secțiunea probelor, plăcuțele de grafit apar sub formă de lamele.

În figura 32 se prezintă schematic, modul de creștere al plăcuțelor de grafit eutectic într-o celulă eutectică, [48].

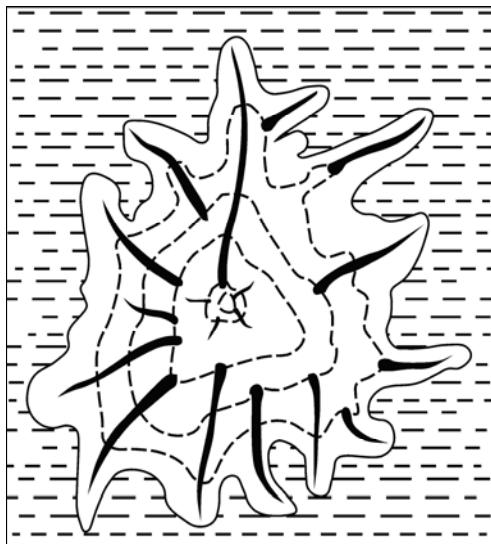
Pentru o fontă dată, după solidificare, o celulă eutectică arată ca în figura 33, [49].

Monocristalele de grafit primar de la fontele hipereutectice sunt și ele sub formă de plăcuțe, însă având toate dimensiunile mai mari decât monocristalele de grafit eutectic.

Dacă viteza de răcire este mai mare decât o valoare critică,

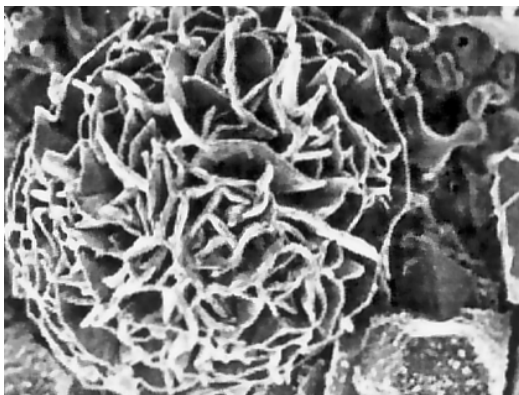
plăcuțele de grafit eutectic au o distribuție interdendritică deoarece austenita eutectică se suprapune peste austenita primară.

Plăcuțele de grafit eutectic și primar au geometria foarte variabilă, geometria fiind dependentă de direcțiile de creștere în care energia este minimă. În figura 33 se observă existența de plăcuțe de grafit eutectic care au geometrie de “ac de păr”.



**Fig.32. Schemă reprezentând o secvență din creșterea plăcuțelor de grafit eutectic dintr-o celulă eutectică, [48].**

Morfologia de creștere a grafitului, prezentată, este în consens cu diagrama de echilibru termodinamic Fe-C.



**Fig.33. O celulă eutectică dintr-o fontă dată, [49].**

În cazul în care în fonta lichidă există incluziuni nemetalice cu rețeaua cristalografică compactă (paragraful 1.2.3.3.), are loc germinarea eterogenă a grafitului, grafitul eutectic crescând sub forma respectivelor incluziuni nemetalice (inițial, în jurul incluziunilor nemetalice se află o cantitate mai mare de particule de carbon). Dacă incluziunile nemetalice au rețeaua cristalografică necompactă, se apreciază că grafitul eutectic crește sub formă de celule eutectice cu grafit lamelar iar grafitul primar sub formă de lamelă.

## **2.2. Fonta lichidă**

În context cu aspectele generale ale structurii matricei metalice prezentate la paragraful 1.2.2, se prezintă în continuare câteva considerații asupra structurii aliajelor feroase în stare lichidă – asupra fontelor în stare lichidă.

Conform [11], în apropierea liniei lichidus, fonta și oțelul nealiat au o structură în stare lichidă apropiată de structura

soluției solide de interstiție, de carbon în fierul gama, adică de structura austenitei.

Există o temperatură a fontei lichide, ca limită între două tipuri de structuri, temperatură cu valoarea de 1400–1410°C.

La temperaturi mai mici de temperatura limită, structura fontei se consideră de soluție coloidală.

Analiza structurii face referință la fonta cenușie, în prezenta monografie analizându-se doar fonta care cristalizează în sistemul stabil, în stare lichidă, fonta având potențial de cristalizare după ambele sisteme, respectiv stabil și metastabil.

Ca soluție eterogenă (coloidală), fonta lichidă cu potențial de solidificare în sistemul stabil, este constituită dintr-o fază de dispersie (soluție, ca atare) și faza dispersată reprezentată prin pachete cristaline de grafit remanent cu mărimea mai mică de 100 Å. Cele două faze sunt termodinamice. La temperaturi mai mari de temperatura limită, structura fontei se consideră de soluție omogenă.

Caracterele de soluție eterogenă și soluție omogenă sunt abordate de către oamenii de știință în maniere diferite și divergențe de opinii, [26].

Caracterul de soluție eterogenă în apropierea liniei lichidus este cauzat și de existența clasterilor de carbon ce se bazează pe legăturile de C-C slabe, adsorbția particulelor de carbon pe suprafața unor incluziuni nemetalice cărora le mărește stabilitatea până la temperaturi mari, prezența în sine a incluziunilor nemetalice, dizolvarea lor în matricea metalică fiind fenomene endoterme, existența clasterilor de alte elemente chimice ce însoțesc fierul și carbonul etc.

Analiza structurii fontei în stare lichidă trebuie să țină seama, conform [26], și de aspectele următoare:

– unele elemente chimice – O, S, Ti, Al etc. – se adsorb la suprafața incluziunilor de grafit remanent, mărindu-le foarte mult stabilitatea termică;

– odată cu supraîncălzirea și menținerea în stare lichidă, incluziunile nemetalice și incluziunile de grafit remanent se dizolvă în matricea metalică, ceea ce transformă soluția eterogenă în soluție omogenă;

– temperatura limită este mărită de creșterea carbonului echivalent;

– mărirea conținutului de siliciu din matricea metalică, determină creșterea temperaturii limită;

– mărirea conținutului de sulf din matricea metalică, determină creșterea semnificativă a temperaturii limită;

– se estimează că la temperaturi mai mari decât temperatura limită, există condiții de formare de carburi de forma  $Fe_xC_y$ , ce, însă, nu constituie faze în sensul termodinamic. Aceste carburi, la temperaturi foarte mari, se descompun endoterm;

– se avansează situația că la temperaturi mai mari de circa  $1550^{\circ}C$ , fonta este o soluție, prin excelență, omogenă;

– dacă în încărcătura agregatelor de elaborare se utilizează sorturi metalice care nu conțin în structură grafit (de exemplu, se utilizează în încărcătura metalică doar fontă brută de afinare), caracterul de soluție eterogenă, în apropierea liniei lichidus sau în condiții de grade mici de supraîncălzire în stare lichidă, este dat doar de incluziunile nemetalice și clasterii de elemente chimice însoțitoare ale fierului și carbonului etc.

### **2.3. Activitatea termodinamică a carbonului**

Conform [2], activitatea termodinamică a carbonului poate fi definită în două moduri, respectiv, activitatea termodinamică rațională, conform relației (62) și activitatea termodinamică practică, conform relațiilor (63) și (64).

$$a'_C = f_C \cdot X_C \quad (62)$$

în care,

$a'_C$  – activitatea rațională a carbonului;  
 $f_C$  – coeficientul de activitate termodinamică al carbonului;  
 $X_C$  – fracția molară a carbonului.

$$a''_C = f_C \cdot C_C^* , \quad (63)$$

în care,

$a''_C$  – activitatea termodinamică practică a carbonului;  
 $C_C^*$  – concentrația molală a carbonului – molalitatea.

$$a'''_C = f_C \cdot C_C , \quad (64)$$

în care,

$a'''_C$  – activitatea termodinamică practică a carbonului;  
 $C_C$  – concentrația molară a carbonului – molaritatea.

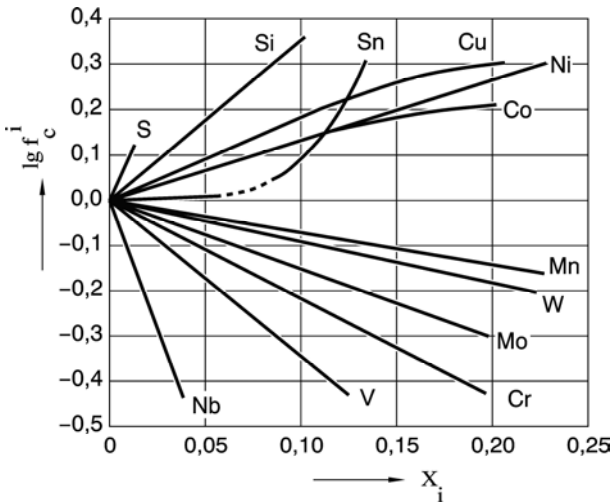
Coeficientul de activitate termodinamică al carbonului –  $f_C$  – depinde de compoziția chimică a fontei, temperatura fontei și presiunea de deasupra băii metalice.

În figura 34 se prezintă variația coeficientului de activitate al carbonului, la scară logaritmică, cu fracția molară a unor elemente chimice  $i$  ( $i=S, Si, Sn, Cu, Ni, Co, Mn, W, Mo, Cr, V$  și  $Nb$ ), în sistemele Fe-C-i.

Din figura 34 se observă că sulful este elementul chimic care mărește cel mai intens coeficientul de activitate al carbonului. În practică, conținutul de sulf din fontele cenușii cu grafit lamelar, în ultima vreme este preferat chiar la conținuturi mai mari de 0,1% tocmai datorită influenței pe care o are asupra măririi activității carbonului cu consecințe directe asupra măririi numărului de celule eutectice, adică asupra obținerii de grafit fin (nu este de neglijat nici influența pe care o are asupra măririi gradului de



dispersie al perlitei). Din punctul de vedere al modificării, sulful este un element chimic foarte nociv, deoarece stabilizează grafitul remanent și micșorează gradul de compactitate al fazei create de modificator în fontă, din cauză că este un element superficial activ puternic, așa încât nu prezintă importanță practică pentru mărirea activității carbonului. În schimb, se remarcă influența semnificativă pe care o are siliciul asupra măririi coeficientului de activitate al carbonului. Nu același lucru se poate spune despre mangan, alt element chimic însoțitor de bază al fierului și carbonului, în fonte. Manganul micșorează coeficientul de activitate al carbonului, adică micșorează activitatea carbonului.



**Fig.34. Variația coeficientului de activitate al carbonului, la scară logaritmică,  $\lg f_C^i$ , cu fracția molară a diferitelor elemente chimice,  $X_i$ , în sisteme Fe-C-i, [11].**

Elementele chimice de aliere, Mn, W, Mo, Cr și V, micșorează activitatea carbonului, în timp ce elementele chimice

de aliere Si, Sn, Cu, Ni și Co, măresc activitatea carbonului.

Conform [51], coeficientul de activitate al carbonului se poate determina cu relația (65).

$$\lg f_C = -0,23 + 0,049 \cdot (\% \text{ atomice de carbon}) \quad (65)$$

Relația (65) arată că pentru concentrații de carbon mai mici de 5% atomice, coeficientul de activitate al carbonului este subunitar –  $f_C < 1$  –, în timp ce pentru concentrații de carbon mai mari de 5% atomice, coeficientul de activitate al carbonului este supraunitar –  $f_C > 1$ . În cazul în care concentrația de carbon este mai mică de 5% atomice, atomii de carbon cedează electronii săi de valență pentru completarea stratului d al atomilor de fier și trec sub formă ionică ( $C^{4+}$ ). În situația în care concentrația de carbon este mai mare de 5% atomice, densitatea norului electronic crește în apropierea atomilor de carbon, ceea ce împiedică alți ioni de carbon să se situeze în apropiere. Pentru o fontă tehnică, coeficientul de activitate al carbonului, depinde de compoziția chimică a fontei, conform relației (66).

$$\lg f_C = \% C \cdot e_C^C + \% E_1 \cdot e_C^{E_1} + \% E_2 \cdot e_C^{E_2} + \dots + \% E_m \cdot e_C^{E_m}, \quad (66)$$

în care,

$E_m$  – elemente chimice, din fontă, însoțitoare ale fierului și carbonului;

$e_C^{C, E_m}$  – coeficienți de interacțiune de ordinul întâi, în

fierul lichid, ai elementelor chimice C și  $E_m$ , asupra coeficientului de activitate al carbonului.

Pentru câteva elemente chimice ce se întâlnesc în fontele tehnice, se prezintă în tabelul 6 valorile  $e_C^{E_m}$  și  $e_C^C$ , la temperatura de 1600°C.

Cu cât temperatura este mai mică, activitatea carbonului

se mărește.

Tabelul 6

**Valori ale coeficienților de interacțiune de ordinul întâi,  $e_C^{E_m}$  și  $e_C^C$ , în fierul lichid, la temperatura de 1600°C, pentru carbon și câteva elemente chimice  $E_m$ .**

| Elementul chimic C și $E_m$            | Al     | C      | Ca    | Cr     | Cu     | H      | Mg     | Mn     |
|----------------------------------------|--------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Valoarea pentru $e_C^{E_m}$ și $e_C^C$ | +0,046 | +0,20  | -0,08 | -0,025 | +0,016 | +0,67  | +0,07  | -0,012 |
| Elementul chimic $E_m$                 | N      | Ni     | O     | P      | S      | Si     | V      | W      |
| Valoarea pentru $e_C^{E_m}$            | +0,11  | +0,001 | -0,18 | +0,046 | +0,068 | +0,079 | -0,045 | -0,014 |

Relațiile (67) și (68), [50], arată dependența coeficientului de activitate al carbonului de temperatură și fracția molară a fierului, respectiv de temperatură și fracția molară a carbonului.

$$\lg f_C = \frac{4370}{T} [1 + 4 \cdot 10^{-4} (T - 1770)] (1 - X_{Fe}^2), \quad (67)$$

în care,

T se exprimă în K;

$X_{Fe}$  – fracția molară a fierului;

$$\lg f_C = \frac{4370}{T} [1 + 4 \cdot 10^{-4} (T - 1770)] (2X_C - X_C^2), \quad (68)$$

în care,

$X_C$  – fracția molară a carbonului.

În diagrama de echilibru termodinamic Fe-C – figura 31 –, se observă, în cazul unei fonte hipoeutectice, că odată cu micșorarea temperaturii se mărește și activitatea carbonului iar la temperatura eutectică, activitatea carbonului atinge valoarea 1. În cazul unei fonte hipereutectice, din aceeași figură, se observă că odată cu micșorarea temperaturii, activitatea carbonului crește, la temperatura curbei C'D', atingând valoarea 1.

Cu cât presiunea de deasupra băii metalice este mai mică, activitatea termodinamică a carbonului se mărește, [2]. Prin urmare, activitatea carbonului, în condiții de echilibru termodinamic, va căpăta valoarea 1 la o temperatură mai mare de temperatura eutectică, dacă se ia în considerație fonta hipoeutectică. Astfel, germenii de grafit se formează la temperaturi mai mari decât cea eutectică – mai mari de circa 1154°C.

#### **2.4. Implicarea grafitului remanent în fenomenul de modificare**

Grafitul remanent este grafitul care, în timpul încălzirii, nu se dizolvă în matricea metalică lichidă conform diagramei de echilibru, persistând până la grade mari de supraîncălzire ale matricei metalice în stare lichidă.

Grafitul remanent se află în cantitate mai mare în cazul fontelor hipereutectice.

Din cauză că diagrama de echilibru Fe-C nu conține grafit în domeniul de temperaturi de deasupra curbei lichidus, înseamnă că grafitul din matricea metalică lichidă ce are temperatura mai mare decât temperatura liniei lichidus este în afara echilibrului termodinamic. Prin urmare, grafitul remanent este instabil din punct de vedere termodinamic.

Morfologic, grafitul remanent are tendința termodinamică de dizolvare în matricea metalică lichidă.

Dizolvarea grafitului remanent în matricea metalică lichidă are loc în timpul încălzirii, în timpul răcirii și în timpul menținerii în stare lichidă a matricei metalice.

Dizolvarea grafitului remanent în matricea metalică lichidă, depinde, în principal, de următorii factori: compoziția chimică a fontei, timpul de menținere în stare lichidă a fontei, vitezele de încălzire și răcire ale fontei lichide, temperatura fontei în stare lichidă etc.

Incluziunile de grafit remanent au mărimea de maximum 100 Å.

Temperatura de finalizare a dizolvării grafitului remanent, în timpul încălzirii, depinde, în mare măsură, de conținutul de sulf din fontă. Cu cât conținutul de sulf este mai mare, cu atât temperatura de finalizare a dizolvării grafitului remanent în matricea metalică este mai mare, din cauza adsorbției particulelor de sulf la incluziunile de grafit remanent. Sursa [27] arată că temperatura de 1500°C este temperatura la care se finalizează dizolvarea grafitului remanent în matricea metalică, în circumstanțele în care conținutul de sulf este mare.

Carbonul echivalent are influență semnificativă asupra temperaturii de finalizare a dizolvării grafitului remanent în matricea metalică lichidă. Astfel, cu cât carbonul echivalent este mai mare, cu atât stabilitatea grafitului remanent în matricea metalică este mai mare. În consecință, cu cât conținutul de carbon din fontă este mai mare și, de asemenea, cu cât conținutul de siliciu din fontă este mai mare, cu atât este mai mare temperatura de dizolvare în totalitate a grafitului remanent în matricea metalică. Așadar, în cazul unei fonte nealiate, dacă siliciul se află în cantitate mai mare, iar fonta conține mai mult carbon, luându-se în considerație definiția simplificată a carbonului echivalent pentru o fontă nealiată – relația (69) –, grafitul remanent se dizolvă mai

dificil în matricea metalică, adică, la o temperatură mai mare.

$$C_{\text{echiv.}} = C_t + 0,31 \cdot \% \text{Si}, \quad (69)$$

în care,

$C_{\text{echiv.}}$  – carbonul echivalent, în %;

$C_t$  – carbonul total din fontă, în %;

$\% \text{Si}$  – proporția de siliciu din fontă.

Unele elemente chimice au capacitatea de a difuza în incluziunile de grafit remanent și chiar de a forma compuși chimici cu carbonul. Așa, de exemplu, fierul poate forma compuși chimici de tipul  $\text{Fe}_x\text{C}_y$ .

Grafitul remanent reprezintă o incluziune nemetalică și o fază termodinamică.

Grafitul remanent este pus în evidență prin călirea fontei din stare lichidă, existența lui evidențiindu-se pe fondul metalic martensitic.

Deoarece densitatea grafitului este mai mică decât densitatea fontei lichide, adică  $2,25 \text{ g/cm}^3$  față de  $6,9\text{--}7,3 \text{ g/cm}^3$ , de exemplu, incluziunile de grafit remanent au tot timpul o mișcare de ascensiune prin matricea metalică lichidă. Viteza de ascensiune a incluziunilor de grafit remanent prin matricea metalică lichidă, nu este conformă cu viteza de ascensiune ce se deduce din formula lui Stokes, deoarece viscozitatea matricei metalice lichide din jurul incluziunilor de grafit remanent este mai mică decât viscozitatea matricei metalice lichide din zonele mai îndepărtate de incluziunile de grafit remanent. Diferența de viscozitate este cauzată de fenomenul de dizolvare continuă a grafitului remanent în matricea metalică lichidă, fenomen care cauzează mărirea proporției de particule de carbon în raport cu particulele de fier (carbonul dizolvat în fierul lichid îi micșorează viscozitatea, [10]).

Temperatura fontei în stare lichidă, prin mărirea ei și

valoarea absolută, are o influență mai puternică decât influența duratei de menținere în stare lichidă a fontei asupra intensității fenomenului de dizolvare a grafitului remanent.

Grafitul remanent este un grafit ereditar, adică nu-și modifică geometria în timpul încălzirii fontei în stare lichidă dar, și în timpul răcirii acesteia și, de asemenea, în timpul răcirii fontei în stare solidă. În consecință, orice tip de intervenție din exterior nu-i poate schimba geometria morfologică. În schimb, incluziunile de grafit remanent pot suporta depuneri de atomi de carbon, atât în starea lichidă a matricei metalice (în cazul fontelor hipereutectice) cât și în stare solidă a fontei (pentru toate categoriile de fontă).

Dacă fonta se menține în stare lichidă o perioadă mai mare de timp, incluziunile de grafit se dizolvă în matricea metalică, costul elaborării fontei crescând apreciabil.

Dacă într-o fontă hipoeutectică sau o fontă eutectică, există incluziuni de grafit remanent în timpul transformării eutectice, incluziunile de grafit remanent constituie suport pentru depunerea atomilor de carbon din matricea metalică lichidă de compoziția eutectică, ceea ce conduce la mărirea dimensiunilor incluziunilor de grafit remanent, rezultând incluziuni de grafit de mărime mai mare decât cea a incluziunilor de grafit remanent de la temperaturi mai mari decât temperaturile specifice transformării eutectice. Mai mult, în timpul răcirii fontei în stare solidă, incluziunile de grafit formate din grafit remanent și grafit eutectic, suportă și depunerea de atomi de carbon sub formă de grafit secundar și, după caz, grafit eutectoid și grafit terțiar, de exemplu.

Dacă, pentru o fontă hipereutectică, există incluziuni de grafit remanent la temperaturi ale fontei mai mari decât cele corespunzătoare liniei lichidus (curba C'D' din figura 31), incluziunile de grafit remanent constituie suport pentru depunerea atomilor de carbon din matricea metalică în tot intervalul de solidificare, datorită scăderii solubilității carbonului în matricea metalică lichidă odată cu micșorarea temperaturii, în timpul

transformării eutectice, existând aceleași tipuri de „depuneri” de atomi de carbon, ca la fontele hipoeutectice și eutectice. De asemenea, și în timpul răcirii fontei în stare solidă au loc aceleași tipuri de „depuneri” de atomi de carbon ca la fontele hipoeutectice și eutectice., în funcție de compoziția chimică a matricei metalice.

Consecința celor prezentate la ultimile două aliniate este rezultarea de incluziuni de grafit în fontă, grosolane, de dimensiuni mari.

Transformările prezentate anterior – depunerea atomilor de carbon în rețeaua grafitului remanent – nu schimbă geometria inițială a incluziunilor de grafit remanent, așa, încât, o plăcuță de grafit remanent va avea la temperatura mediului ambiant, de asemenea, geometria de plăcuță, însă, cu suprafața laterală mai mare și cu grosimea mai mare. De asemenea, un nodul de grafit remanent, va genera un nodul de grafit, la temperatura mediului ambiant, cu diametrul mai mare, de exemplu.

Deoarece incluziunile de grafit de dimensiuni mari generează fenomenul de crestare – de tensionare – de intensitate mai mare, putând chiar compromite o piesă în condiții de exploatare, nu sunt de admis în structura metalografică a unei fonte, ceea ce înseamnă că nu sunt admise nici incluziunile de grafit remanent în fonta lichidă, în timpul răcirii fontei în stare lichidă, la temperaturi preeutectice, în cazul fontelor hipoeutectice și eutectice și la temperaturi mai mari decât cele corespunzătoare liniei lichidus, în cazul fontelor hipereutectice.

Caracterul ereditar al grafitului remanent generează obligația ca acesta să fie eliminat din fontă, indiferent dacă fonta este modificată sau nu. În cazul în care se propune obținerea de performanțe pentru piese, cu atât mai mult, fonta care se supune modificării, trebuie să nu conțină grafit remanent, impunându-se luarea de măsuri, cum ar fi de exemplu, următoarele:

– supraîncălzirea fontei în stare lichidă în vederea dizolvării grafitului remanent;



– micșorarea conținuturilor de elemente chimice din fontă care se adsorb pe incluziunile de grafit remanent și măresc foarte mult stabilitatea termică – desulfurarea și dezoxidarea obligatorii pentru fontă, de exemplu etc.;

– micșorarea carbonului echivalent – micșorarea conținutului de carbon și a conținutului de siliciu, în cazul fontelor nealiate, de exemplu;

– utilizarea în încărcătura agregatelor de elaborare de fonte brute de afinare în cantitate mai mare sau în exclusivitate;

– utilizarea pentru modificare de fonte sintetice sau semisintetice etc.

Ca o concluzie, se subliniază că grafitul remanent este dăunător pentru toate categoriile de fontă cenușie. În plus, pentru fontele cenușii ce se supun modificării, grafitul remanent este dăunător și din cauza faptului că imobilizează particule de carbon din matricea metalică lichidă în grafitul remanent, ceea ce frânează intensitatea procesului de difuzie al particulelor de carbon dinspre matricea metalică înspre faza creată artificial de modificador. Așadar, grafitul remanent micșorează intensitatea procesului de modificare, în situații extreme, provocând chiar inhibarea procesului de modificare.

Dacă o fontă hipoeutectică poate fi supraîncălzită în stare lichidă în mod corespunzător, în vederea dizolvării grafitului remanent, în schimb, o fontă hipereutectică cu gradul de hipereutecticitate mai mare, implică dificultăți pentru realizarea de grade mari de supraîncălzire în stare lichidă, cum ar fi consum mare de energie (combustibil), utilizarea de materiale refractare pentru căptușeala refractară a agregatelor de elaborare, de refractaritate mare, pierderi de elemente chimice din fonta lichidă supraîncălzită, prin volatilizare, mărirea costului producerii fontei etc.

Cantitatea de grafit remanent din fonta lichidă, în principiu, este mică. Din momentul în care începe răcirea fontei, în

stare lichidă, ce conține grafit remanent, matricea metalică se răcește ca o fontă lichidă fără grafit remanent respectiv, cu un conținut de carbon mai mic decât conținutul de carbon total al fontei. Practic, există o matrice metalică lichidă și grafit remanent, adică două faze, grafitul remanent fiind în afara echilibrului termodinamic. Așadar, dacă fonta este hipoeutectică, matricea metalică se răcește ca o fontă cu gradul de hipoeutecticitate mai mare decât al fontei din care provine. Mai concret, matricea metalică după transformarea eutectică, va determina o cantitate mai mică de celule eutectice și o cantitate mai mare de austenită primară, în cazul sistemului binar Fe – C, de exemplu. În cazul unor cantități mai mari de grafit remanent, în situația duratelor de elaborare mici, nu se exclude varianta ca în cazul unei fonte hipoeutectice nealiate, matricea metalică să se răcească precum un oțel hipereutectoid.

## **2.5. Capacitatea de difuzie a carbonului**

Deoarece în cazul fontei este vizată obținerea grafitului prin modificare, interes prezintă capacitatea de difuzie a particulelor de carbon prin matricea metalică lichidă.

În vederea obținerii agregatului policristalin de grafit (faza 3), particulele de carbon trebuie să difuzeze prin matricea metalică (faza 1).

În sistemul binar Fe-C, difuzia particulelor de carbon se realizează prin fierul lichid iar în cazul unei fonte tehnice, difuzia se realizează printr-o matrice metalică de compoziție chimică complexă.

Dacă se acceptă că în fierul lichid carbonul se află sub formă de cationi  $C^{4+}$ , cationii de  $C^{4+}$  au diametrul mai mic decât cel al atomilor de carbon – circa 0,32 Å față de circa 1,54 Å, de exemplu. Prin urmare, cationii de  $C^{4+}$  au potențial mai mare de difuzie.

Sursa [11] prezintă în tabelul 7 coeficienții de difuzie,  $D$ , pentru câteva elemente chimice, într-o matrice metalică de diverse compoziții, saturată în carbon, la temperatura de  $1610^{\circ}\text{C}$ .

Din tabelul 7 se observă că valoarea coeficientului de difuzie al sulfurii se apropie de valoarea coeficientului de difuzie al carbonului. În fonte, sulfurii este, în general, în concentrații foarte mici, ceea ce înseamnă că nu are capacitatea de a difuza într-o fază 2 care trebuie să ocupe un volum semnificativ în matricea metalică. În schimb, cuprul are cel mai mare coeficient de difuzie dintre elementele chimice prezentate în tabelul 7 și, în plus poate fi prezent în fontele tehnice, până la 7%, de exemplu.

Tabelul 7

**Coeficienți de difuzie pentru câteva elemente chimice, în aliaje feroase de diverse tipuri, la temperatura de  $1610^{\circ}\text{C}$ .**

| Elementul chimic | Raza atomică a elementului chimic, în Å | Cantitatea de element chimic, în % | Coeficientul de difuzie, $D$ , în $\text{m}^2/\text{sx}10^9$ | Tipul matricei metalice* |
|------------------|-----------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------------------------|--------------------------|
| C                | 0,71–0,77                               | 0,03–3,50                          | 7                                                            | Fe-C <sub>sat</sub>      |
| Si               | 1,17                                    | 0,17–0,70                          | 4,87                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -Si  |
| P                | 1,04                                    | 0,00–0,52                          | 5,70                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -P   |
| S                | 1,27                                    | 0,01–0,61                          | 6,50                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -S   |
| V                | 1,31                                    | 0,00–1,10                          | 3,63                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -V   |
| Cr               | 1,25                                    | 0,00–5,00                          | 3,35                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -Cr  |
| Mn               | 1,23–1,48                               | 0,00–4,84                          | 4,03                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -Mn  |
| Co               | 1,25                                    | 0,00–0,95                          | 6,45                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -Co  |
| Ni               | 1,24                                    | 0,00–4,84                          | 5,80                                                         | Fe-C <sub>sat</sub> -Ni  |
| Cu               | 1,28                                    | 0,02–1,00                          | 11,10                                                        | Fe-C <sub>sat</sub> -Cu  |

\*– Din punctul de vedere al difuziei elementului  $E_i$ , matricele metalice de tipul Fe-C<sub>sat</sub>- $E_i$  se comportă ca sistemele binare Fe- $E_i$  ( $E_i$  = Si, P, S, V, Cr, Mn, Co, Ni și Cu).

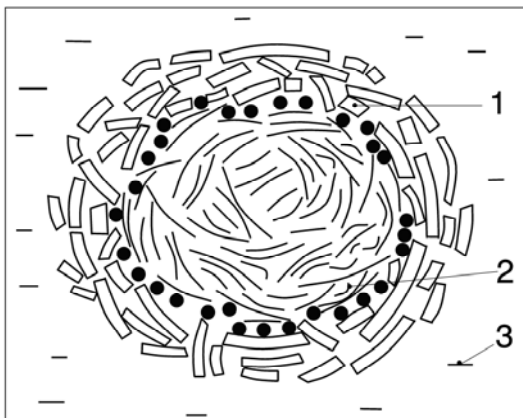
În cazul în care se urmărește modificarea fontei în vederea

obținerii de incluziuni de grafit cu grad mare de compactitate, fonta nu trebuie să conțină elemente chimice care au coeficientul de difuzie de același ordin de mărime cu al carbonului sau mai mare decât al acestuia. În cel mai nefavorabil caz, asemenea elemente chimice trebuie să fie în proporție foarte mică – neglijabilă. Asemenea elemente chimice au potențial mare de difuzie prin fierul lichid și pot compromite obținerea grafitului cu grad mare de compactitate prin modificare.

Ipotetic, dacă în fontă sunt prezente două elemente chimice ce se detașează prin valori mari ale coeficientului de difuzie față de celelalte elemente chimice, dacă cele două elemente chimice au concentrațiile corespunzătoare și dacă între cele două elemente chimice există diferențe mari pentru coeficientul de difuzie, se poate aborda problema obținerii unei categorii noi de material metalic. La modul general, dacă se notează cele două elemente chimice cu  $E_2$  și  $E_3$ , noul material metalic ce s-ar obține datorită tendinței spre echilibrul chimic, ar arăta ca în figura 35. În figura 35 coeficientul de difuzie al elementului chimic  $E_3$  este mult mai mare decât coeficientul chimic al elementului chimic  $E_2$  iar particulele de  $E_2$  nu pot difuza în agregatul policristalin de  $E_3$ . Așa cum s-a arătat la paragraful 1.4., se impune o viteză de răcire mare a fontei după modificare cu scopul evitării dizolvării haloului de monocristale de  $E_2$ .

Din datele prezentate în tabelul 7 rezultă că fonta care se supune modificării nu trebuie să conțină cupru în cantitate mare, din cauza coeficientului de difuzie mare, prin comparație cu coeficientul de difuzie al carbonului. În realitate, însă, intervin și alți factori, cum ar fi, de exemplu, masa specifică a elementelor chimice și densitatea fazei 2. Astfel, dacă faza 2 este în stare gazoasă, densitatea matricei metalice este mai mare decât densitatea fazei 2 – în acest caz s-ar părea că, într-adevăr, fonta nu trebuie să conțină cantități mari de cupru.

În practică, predomină utilizarea modificatorilor ce sunt în stare lichidă la temperatura de modificare a fontei și numai aceia care au densitatea mai mică decât cea a matricei metalice. Elementul chimic cupru, conform tabelului 2, are masa specifică mai mare decât cea a fierului și decât cea a matricei metalice. Prin difuzia acestui element înspre picăturile de fază 2, densitatea matricei metalice se micșorează, așa încât, la un moment dat, densitatea matricei metalice poate devini mai mică decât densitatea picăturilor de fază 2, monocristalele de cupru nemaicrescând în picături, ci în matricea metalică. În aceste circumstanțe, nu mai este posibilă formarea de agregate policristaline în picături, agregatele policristaline dizolvându-se în matricea metalică atunci când capătă statut de fază. Un asemenea caz este, însă, teoretic. Prin urmare, în cazul modificatorilor utilizați în prezent la scară industrială, nu este posibilă obținerea fontei cu grafit nodular mediu și înalt aliată cu cupru. De exemplu, dacă nu se depășește conținutul de cupru de 1,5 %, se poate obține fontă cu grafit nodular. În plus, se precizează că cuprul mărește activitatea termodinamică a carbonului.



**Fig.35. Schema ipotetică a unui material metallic nou obținut prin difuzia a două elemente chimice  $E_2$  și  $E_3$ . 1 – agregatul policristalin de  $E_2$ ; 2 – agregatul policristalin de  $E_3$ ; 3 – matricea metalică. S-au folosit două tipuri de reprezentare a monocristalelor de  $E_2$  și  $E_3$ , cu scopul scoaterii în evidență a agregatului policristalin de  $E_2$  și a agregatului policristalin de  $E_3$ ;  $\cdot$  – atomi de modificador.**

## **2.6. Capacitatea de difuzie a elementelor chimice modificatoare**

Așa cum s-a prezentat la paragrafele 1.2.3.1, 1.2.3.2, 1.3.2.1 și 1.3.2.2, odată cu creșterea agregatului policristalin de  $E_2$ , trebuie să se realizeze și difuzia particulelor de modificador  $F_j$  prin agregatul policristalin de  $E_2$ , spre exteriorul acestuia, la limita dintre matricea metalică și agregatul policristalin de  $E_2$ .

În cazul fontei tehnice, matricea metalică este multicomponentă iar modificadorul poate conține de la un element la 5 sau mai multe elemente.

Dacă se ia în considerare stările gazoasă și lichidă ale modificadorului, în timpul creșterii agregatului policristalin de

grafit se impune ca particulele de modificador să difuzeze prin agregatul policristalin de grafit, în exteriorul acestuia, la interfața matrice metalică - agregat policristalin de grafit.

Într-un strat de atomi de carbon din grafit, distanța dintre doi atomi de carbon alăturați într-un hexagon este de 1,415 Å la care se adaugă diametrul unui atom de carbon 1,42-1,54 Å, adică 4,25-4,37 Å. Distanța dintre doi atomi de carbon ce nu sunt alăturați și nici situați în două colțuri opuse ale hexagonului este de 3,44-3,64 Å.

Între două straturi de atomi de carbon distanța este de 1,79-1,91 Å.

Estimativ, un atom de element modificador trebuie să difuzeze printre două straturi de atomi de carbon (distanța de 1,79-1,91 Å), printr-un ochi de hexagon (distanța de 3,54-4,31 Å) sau printre monocristalele de grafit, adică printre foilele de grafit, printre acestea distanțele fiind mult mai mari decât acesta.

Dacă se ia ca referință cel mai utilizat element modificador, magneziul, diametrul unui atom de magneziu este de 3,2 Å. Așadar, un atom de magneziu nu poate difuza printre două straturi de atomi de carbon, însă poate difuza prin ochiurile hexagonale ale unui strat de atomi de carbon și printre monocristale de grafit.

Atunci când două straturi de atomi de carbon se întâlnesc pe suprafața unei bule sau a unei picături de modificador, distanța minimă dintre acestea este de 1,415 Å iar distanța maximă este de circa 3,54 Å. Așadar, în acest caz, atomii de magneziu pot difuza prin acest spațiu.

Analizând tabelul 3, rezultă că majoritatea elementelor chimice au o mărime a atomilor ce permite difuzia acestora printr-un ochi hexagonal dintr-un strat de atomi de carbon și printre monocristalele de grafit, știut fiind faptul că deși există blocuri de foile de grafit apropiate între ele datorită aceleiași curburi, există și foile de grafit ce au poziții aleatoare în agregatul policristalin de

grafit, ceea ce creează distanțe foarte mari între foițe. Prin foiță se înțelege noțiunea de monocristal.

### **2.7. Temperatura de formare a germenilor de grafit în fonte, în afara echilibrului termodinamic**

Germenii de grafit, în toate situațiile, se formează doar atunci când activitatea termodinamică a carbonului are valoarea 1.

Conform celor stipulate la paragraful 2.3., activitatea carbonului depinde de fracția molară a carbonului și coeficientul de activitate al carbonului, la aceeași fracție molară a carbonului, activitatea carbonului depinzând de temperatură, presiunea de deasupra băii metalice și compoziția chimică a fontei.

Deoarece germenii de grafit se formează în momentul în care activitatea carbonului devine egală cu 1, rezultă că temperatura de formare a germenilor de grafit depinde de fracția molară a carbonului, presiunea de deasupra băii metalice și compoziția chimică a fontei.

Cu cât fracția molară a carbonului este mai mare, cu atât activitatea carbonului se mărește, temperatura de formare a germenilor de grafit mărimdu-se. Așadar, cu cât o fontă hipoeutectică are gradul de hipoeutecticitate mai mic, cu atât temperatura de formare a germenilor de grafit este mai mare. Din acest punct de vedere, cu cât gradul de hipereutecticitate al fontei este mai mare, cu atât temperatura de formare a germenilor de grafit este mai mare.

Cu cât presiunea de deasupra băii metalice este mai mică, cu atât temperatura de formare a germenilor de grafit este mai mare. Invers, cu cât presiunea de deasupra băii metalice este mai mare, cu atât temperatura de formare a germenilor de grafit este mai mică. În condiții de modificare a fontei în formă, dacă forma este vidată, temperatura de formare a germenilor de grafit este mai mare decât în cazul în care forma nu este vidată.



Cu cât conținutul de elemente chimice din fontă, care măresc coeficientul de activitate al carbonului, este mai mare, cu atât temperatura de formare a germenilor de grafit este mai mare. Din tabelul 6, de exemplu, rezultă că cu cât conținuturile de Al, Cu, Ni și Si sunt mai mari, cu atât crește mai mult activitatea carbonului și cu atât mai mult crește temperatura de formare a germenilor de grafit. În conformitate cu aspectele prezentate la paragraful 1.3.2.2.1., coeficientul de activitate al carbonului poate fi mărit în jurul picăturilor de fază 2 prin utilizarea de modificatori cu conținuturi mari de siliciu, în acest caz rolul unei fracții molare mari a carbonului fiind semnificativ diminuat. Această situație atrage după sine și modificarea oțelurilor hipereutectoidice, de exemplu, și creșterea considerabilă a temperaturii de formare a germenilor de grafit.

În circumstanțele unor condiții date, sursele [51], [52] și [53], indică formarea germenilor și creșterea grafitului nodular în intervalul de temperaturi 1320-1350°C, adică temperatura de formare a germenilor de grafit este mai mare decât temperatura liniei lichidus, la fonta hipoeutectică (germenii de grafit se formează în domeniul de temperaturi specific soluției lichide), ceea ce este conform cu cazul general prezentat la paragraful 1.2.3.2., respectiv temperaturi mai mari cu 100-300 °C decât temperatura liniei lichidus.

Dacă fonta nu conține elemente chimice care măresc coeficientul de activitate al carbonului, conținutul de carbon din fontă este mic iar deasupra băii metalice presiunea este mai mare decât cea atmosferică, temperatura de formare a germenilor de grafit se micșorează, fiind posibil să se situeze în intervalul de solidificare, în cazul unei fonte hipoeutectice, de exemplu.

În cazul în care temperatura de formare a germenilor de grafit se micșorează, crește cantitatea de modificador care este eliminată din baia metalică, dacă acesta are densitatea mică în calitate de fază 2. Dacă temperatura de formare a germenilor de

grafit scade și se situează în domeniul de temperaturi specifice intervalului de solidificare, riscul de eliminare în totalitate a modificatorului din baia metalică este foarte mare. Eliminarea modificatorului din baia metalică înseamnă dispariția efectului de modificare – cazul modificatorilor cu densitate mică. Oricum, prezența clasterilor și viteza de difuzie mică a carbonului nu fac posibilă creșterea agregatelor policristaline de grafit.

Dacă temperatura de formare a germenilor de grafit este egală cu temperatura de transformare eutectică, este evident că nu mai poate fi vorba de situarea acestora în afara echilibrului termodinamic, deoarece transformarea eutectică face parte din echilibrul termodinamic. Factorii determinanți rămân viteza de difuzie mică a carbonului și prezența clastărilor.

Din analiza anterioară rezultă că temperatura de formare a germenilor de grafit trebuie să se situeze cât mai aproape de temperatura de introducere a modificatorului în baia metalică și să fie mai mică decât aceasta.

În afara echilibrului termodinamic, întotdeauna, formarea germenilor de grafit trebuie pusă în legătură cu existența modificatorului sub forma uneia din următoarele faze: gazoasă, lichidă și solidă. Germenii de grafit trebuie să se formeze la interfața matrice metalică-modificator și trebuie să fie rezultatul declanșării procesului de difuzie al particulelor de carbon, dinspre matricea metalică înspre modificator.

Pentru ca modificatorul să nu se evacueze din matricea metalică, trebuie ca densitatea lui să fie de același ordin de mărime cu cea a matricei metalice, prin modificator înțelegându-se faza 2. Această condiție, însă, se realizează mai dificil. Din acest punct de vedere, rezultatele cele mai bune se obțin în cazul în care modificatorul este în stare lichidă, în practică utilizându-se în compoziția chimică a modificatorului elemente chimice care au masa specifică mare, cum ar fi Fe (masa specifică de  $7,8 \text{ g/cm}^3$ ), Ni (masa specifică de  $8,9 \text{ g/cm}^3$ ), Cu (masa specifică de  $8,9$

$\text{g/cm}^3$ ) etc., aceste elemente chimice mărand densitatea picăturilor de modificador (densitatea picăturilor de modificador este mică din cauza maselor specifice mici –  $1,738 \text{ g/cm}^3$  pentru magneziu,  $1,55 \text{ g/cm}^3$  pentru calciu,  $0,968 \text{ g/cm}^3$  pentru natriu,  $4,472 \text{ g/cm}^3$  pentru ytriu,  $2,33 \text{ g/cm}^3$  pentru siliciu,  $3,62 \text{ g/cm}^3$  pentru bariu etc.). Și din acest punct de vedere există modificatori ce conțin 60–70% nichel, 30–50% fier etc. Deoarece densitatea bulelor de modificador este foarte mică, de ordinul  $0,002 \text{ g/cm}^3$ , tendința de eliminare a bulelor din matricea metalică este foarte mare, în acest caz trebuind ca temperatura de formare a germeilor de grafit să aibă o valoare cât mai apropiată de temperatura de introducere a modificadorului în baia metalică.

În cazul în care se utilizează pentru modificare modificatori ce se transformă în bule, trebuie acordată o atenție suplimentară compoziției chimice a fontei și chiar necesității efectuării modificării în atmosferă depresurizată, pentru ca activitatea carbonului să aibă valori cât mai mari, astfel ca germeii de grafit să se formeze la temperaturi situate ca valori în apropierea temperaturii de introducere a modificadorului în baia metalică. Practic, conform sursei [54], trebuie să se asigure conținutul de carbon al fontei de 2,8-4,0%, conținutul optim de carbon fiind de 3,5% și conținutul de siliciu de 1,6-3,0%, conținutul optim de siliciu fiind de 2,5%. Dincolo de implicarea conținuturilor de carbon și siliciu asupra rezilienței fontei, flotării grafitului, tendinței de albire a fontei și contracției fontei, sursa [22] indică conținuturile optime de carbon și siliciu din fontă, în cazul particular al agregatului policristalin sferic de grafit – figura 36.

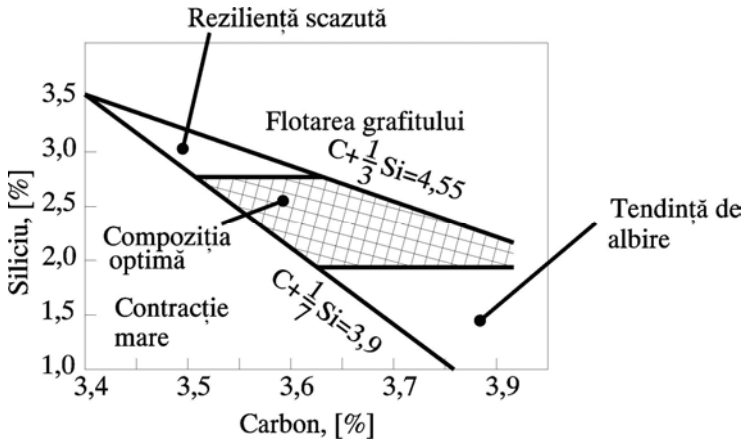


Fig. 36. Conținuturile optime de carbon și siliciu din fonta cu grafitul nodular, [22].

## 2.8. Obținerea fontei cu grafit nodular

Fonta cu grafit nodular, se poate obține prin tratament termic în stare solidă, respectiv, recoacere de grafitizare, (prin tratarea fontei albe, însă, accidental, în anumite circumstanțe ale conținutului de sulf al fontei) – această manieră de obținere a fontei cu grafit nodular nu prezintă obiectul acestei monografii –, prin modificarea fontei lichide pe baza tendinței spre echilibrul chimic și în condiții de puritate avansată.

### 2.8.1. Obținerea fontei cu grafit nodular prin modificare

După introducerea în baia metalică, modificatorul poate fi în una din stările de agregare gazoasă, lichidă și solidă, respectiv, sub formă de bule, picături și particule solide.

În figura 37 se prezintă elementele chimice modificatoare,

considerate de sursele [26], [53],[55] ca fiind nodulizante pentru grafit (notate cu cercelete umplute cu culoare neagră) și elementele chimice antimodificatoare, notate cu cercelete de culoare albă, în tabelul periodic al elementelor.

În figura 38 sunt prezentate capacitățile de dizolvare a unor elemente chimice în fierul gama ( $Fe_{\gamma}$ ) și coeficienții lor de distribuție în carbon ( $\omega_C$ ), [26], [56]. Se estimează același ordin de mărime pentru capacitățile de dizolvare ale elementelor chimice în fierul solid  $\gamma$  și în fierul lichid.

În analiza fontelor modificate se păstrează notațiile de la paragraful 1, așa încât matricea metalică lichidă se poate întâlni și sub codul faza 1, bulele, picăturile și particulele de modificador se pot întâlni sub codul faza 2 iar agregatul policristalin de grafit se poate întâlni sub codul faza 3 etc.

În continuare, se prezintă particularitățile în legătură cu prezența fazei 2 (a modificadorului) în stările de agregare gazoasă, lichidă și solidă.

The figure shows a standard periodic table of elements. Black circles are placed around the symbols of modifier elements, and white circles are placed around the symbols of anti-modifier elements. The atomic number is written above each symbol, and the atomic weight is written below it. The table is organized into groups (IA to VIII A) and periods (1 to 7).

Fig.37. Poziționarea elementelor chimice modificatoare (marcate cu cercele de culoare neagră) și a elementelor chimice antimodificatoare (marcate cu cercele de culoare albă), în tabelul periodic al elementelor. Numărul de deasupra simbolului elementului – numărul atomic. Numărul de sub simbolul elementului – masa atomică, [26], [143]

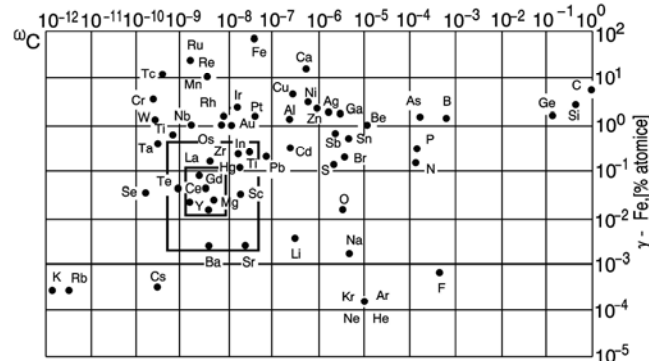


Fig.38. Capacitățile de dizolvare în fierul gama ( $Fe_\gamma$ ) și coeficienții de distribuție în carbon ( $w_C$ ), pentru unele elemente chimice, [26].

### **2.8.1.1. Faza 2 în stare gazoasă**

Dintre elementele chimice care îndeplinesc condițiile prezentate la paragrafele 1.1. și 1.2.1.1. și vizate de literatura de specialitate, se precizează Mg, care are temperatura de fierbere de 1107°C, Ca, care are temperatura de fierbere de 1440°C, Li, care are temperatura de fierbere de cca. 1330°C și Na, care are temperatura de fierbere de 892°C. Elementul calciu se află în stare gazoasă doar la grade mari de supraîncălzire în stare lichidă ale fontei.

În circumstanțele practicii (modificarea în oala de turnare), presiunea metalostatică, este foarte mică, de exemplu, prin comparație cu presiunea hidrostatică de pe fundul unui ocean. Așa, o bulă are o formă relativ sferică într-o matrice metalică și are diametrul de ordinul 5–20 μm, de exemplu. Prin comparație cu presiunea hidrostatică de pe fundul unui ocean, acolo unde au loc erupții vulcanice, se estimează că bulele de gaze ce iau naștere la contactul lavei vulcanice cu apa sau bulele de gaze ce se degajă din vulcan se transformă spontan în dimensiuni punctiforme, la suprafața oceanului nesesizându-se evacuări de bule de gaz.

În sursa [4] s-a prezentat mecanismul de desprindere al bulelor din granulele de magneziu care se introduc în fonta lichidă. Astfel, după ce bucățile de magneziu se înconjoară pe toată suprafața cu o peliculă de lichid, se desprind bule de magneziu de pe toată suprafața bucăților de modificador, bule care își încep drumul ascensional spre suprafața băii metalice. Mecanismul de transformare a unei bucăți de modificador în bule, este în realitate mai complex, [58].

Densitatea foarte mică a bulelor de modificador determină ca toate bulele de modificador să se elimine din topitura metalică, într-o perioadă mai mică sau mai mare de timp. Și acesta este motivul pentru care, în practică, majoritatea modifcatorilor sunt în stare lichidă, sub formă de picături, la temperatura de modificare a

fontei.

Tensiunea interfacică matrice metalică-bulă ( $\sigma_{12}$ ) se determină cu relația (70).

$$\sigma_{12} = \sigma_2 - \sigma_1 \cdot \cos \theta \quad (70)$$

în care,

$\sigma_{12}$  – tensiunea interfacică matrice metalică-bulă;

$\sigma_2$  – tensiunea interfacică bulă-aer;

$\sigma_1$  – tensiunea interfacică matrice metalică-aer;

$\theta$  – unghiul de umectare al bulei de modificador de către matricea metalică (factorii din relația (70) sunt echivalenți cu cei din relația (50)).

În cazul în care umectarea bulelor de către matricea metalică este nulă, unghiul de umectare este de  $180^\circ$  iar relația (70) devine relația (51) –  $\cos 180^\circ = -1$ .

Deoarece în cazul bulelor există relația (71), tensiunea interfacică  $\sigma_{12}$  este identică cu tensiunea interfacică  $\sigma_1$  – relația (72).

$$\sigma_2 = 0 \quad (71)$$

$$\sigma_{12} = \sigma_1 \quad (72)$$

Cu cât tensiunea interfacică  $\sigma_{12}$  este mai mare, cu atât bulele de modificador au dimensiuni mai mici.

Având în vedere că viteza de ascensiune a bulelor este cu atât mai mare cu cât dimensiunile bulelor sunt mai mari, rezultă că pentru mărirea randamentului de modificare sunt preferate bulele de dimensiuni mai mici, adică este preferată o tensiune interfacică matrice metalică-aer cât mai mare. Această situație se obține în cazul compoziției chimice a fontei propuse spre modificare, optime, adică în cazul în care se generează o tensiune interfacică  $\sigma_{12}$  maximă. În figura 39 se prezintă influența elementelor C, P, N, O, S și Se asupra tensiunii interfazice fier-aer ( $\sigma_1$ ), la temperatura de  $1550^\circ\text{C}$ .

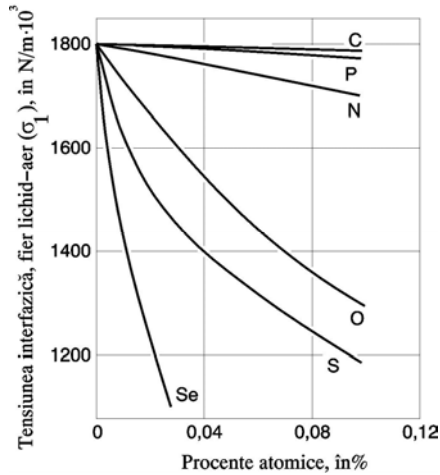


Din figura 39 se observă că Se, S și O au influență puternică asupra tensiunii interfazice  $\sigma_1$ . Astfel, prezența a circa 0,03% seleniu, determină micșorarea tensiunii interfazice  $\sigma_1$ , cu circa 39%.

Este de așteptat ca influența elementelor chimice Se, S, O, N și P să fie cvasicumulativă, influențele acestor elemente subscriind regulii aditivității. Prin urmare, o fontă care conține Se, S, O, determină obținerea unei tensiuni interfazice  $\sigma_1$  mici care conduce la obținerea de bule de dimensiuni mari, bule care se elimină din fonta lichidă într-o perioadă mică de timp și astfel randamentul de modificare scade foarte mult sau modificarea este chiar compromisă.

Fonta care se modifică utilizând modificatori ce se află sub formă de bule la temperatura de introducere a modificadorului în baia metalică, trebuie să aibă conținuturile de seleniu, sulf și oxigen, foarte mici, de exemplu.

Dacă fonta brută care se utilizează pentru modificare nu este specială, cum ar fi, de exemplu, fontă brută de înaltă puritate, trebuie ca în agregatul de elaborare să se desfășoare, înaintea modificării, desulfurarea și dezoxidarea fontei, în vederea obținerii unor conținuturi foarte mici de sulf și oxigen. Din acest punct de vedere, se recomandă pentru modificare fonte hipoeutectice cu un conținut de carbon cât mai mare, știut fiind principiul echilibrului hiperbolic C-O și particularitatea conținutului mic de oxigen din fontă, în cazul conținutului de carbon din aceasta mai mare de 3%, [26]. În plus, carbonul, așa cum se vede din figura 39, micșorează ne semnificativ tensiunea interfazică fier-aer.



**Fig.39. Influența unor elemente chimice asupra tensiunii interfațice fier lichid-aer ( $\sigma_1$ ), [13].**

Sulful este un element chimic prezent inevitabil în compoziția chimică a fontelor brute din cauza cocsului metalurgic folosit drept combustibil în furnal, însă, acesta trebuie scăzut cantitativ până la maximum 0,015%, conținutul critic recomandat fiind de 0,01%, [54]. S-ar putea vorbi și de un conținut ideal de sulf în fonta care se supune modificării, respectiv 0,002%, circumstanțe în care efectul negativ al sulfului, din punctul de vedere al micșorării tensiunii interfațice  $\sigma_1$ , ar fi eliminat. Sulful se implică în procesul de modificare în mod negativ, și în alte maniere. Astfel, sulful mărește stabilitatea grafitului remanent în fonta lichidă, ceea ce impune supraîncălziri avansate ale fontei în stare lichidă (paragraful 2.4). De asemenea, sulful determină consum suplimentar de modificador deoarece unele elemente chimice modificatoare au afinitatea chimică față de sulf foarte mare. În plus, în cazul în care elementele modificatoare sunt în

stare gazoasă, particulele de modificador se află în stare de mișcare haotică iar forțele de legătură dinte particule sunt foarte mici – practic, inexistente. De aceea, randamentul reacției chimice de desulfurare este foarte mare. Prin urmare, într-o primă fază, modificatorul își exercită rolul de agent desulfurant (același lucru se întâmplă și în cazul afinității chimice mari față de oxigen).

Dacă, cu excepția conținutului de sulf, toți factorii implicați în modificare sunt îndepliniți, conținutul mare de sulf din fontă compromise modificarea din cauza tensiunii interfazice  $\sigma_1$  mică ce determină evacuarea în mare măsură a bulelor de modificador din baia metalică.

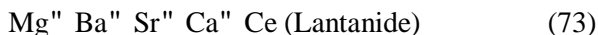
Tehnologiile de modificare combat influența negativă a sulfului asupra modificării prin utilizarea de agenți desulfuranti puternici care se introduc în modificador.

Din figura 39 se observă că sulful micșorează tensiunea interfazică fier lichid-aer în cazul concentrațiilor mai mari de circa 0,01%. Această valoare coincide și cu conținutul maxim de sulf impus fontelor propuse să se modifice.

Randamentul de desulfurare al fontei se micșorează dacă modificadorul este sub formă de picături dar se menține și în acest caz la cote ridicate deoarece și în picături particulele se mișcă haotic, cu atât mai haotic cu cât temperatura este mai mare. Așadar, din punctul de vedere al desulfurării, rezultă necesitatea ca temperatura de modificare să fie mare, cu atât mai mare, cu cât conținutul de sulf din fontă este mai mare. Dacă modificadorul este în stare solidă la temperatura de modificare, randamentul de modificare scade semnificativ, în acest caz trebuind să se apeleze la metode suplimentare de mărire a suprafeței dintre reactivii chimici.

În figura 40 se prezintă comparații, în ceea ce privește afinitatea chimică față de sulf, pentru diverse elemente chimice, prin dependența variație de entalpie liberă-temperatură, [13], [60]. Din această figură, se observă că la temperaturile specifice

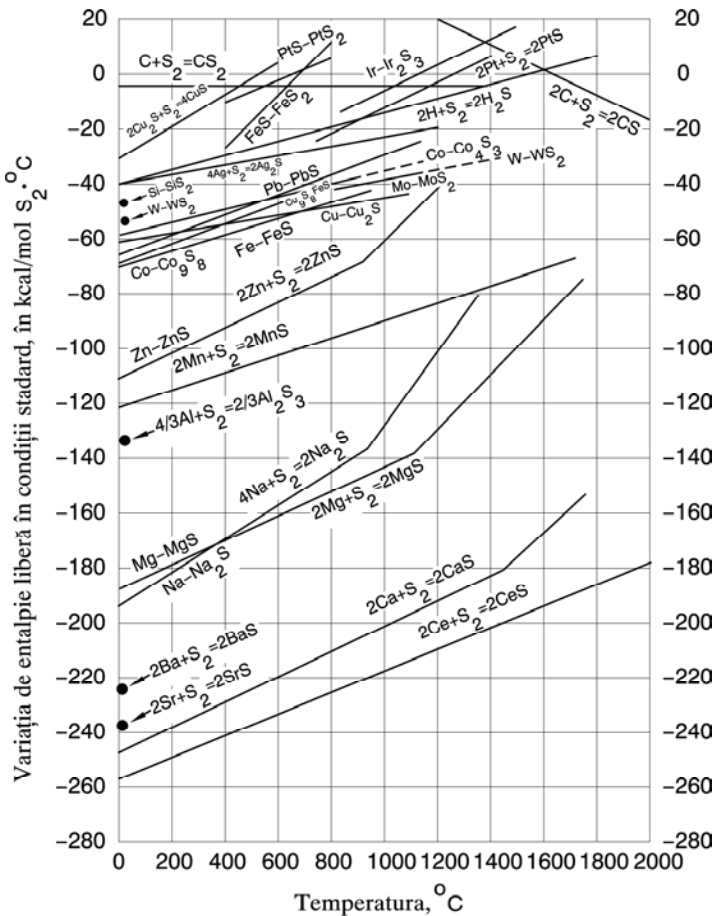
temperaturii de modificare a fontei, următoarele elemente chimice au putere desulfurantă foarte mare, relația (73) arătând prin săgeți și creșterea puterii lor desulfurante.



Deoarece magneziul este elementul modificador reprezentativ sub formă de bule la temperatura de modificare a fontei și fiindcă este cel mai slab element desulfurant din seria reprezentată în relația (73), adaosuri mici de elemente chimice cu afinitate față de sulf mai mare decât a magneziului, determină protejarea magneziului ca element chimic modificador. Se apreciază că magneziul are capacitatea mare de modificador deoarece îndeplinește condiția de a nu se dizolva în matricea metalică (în fierul lichid) și, așa cum se va prezenta în continuare, condiția de a se adsorbi puternic la grafit. Din figura 38, rezultă că următoarele elemente chimice au capacitatea de dizolvare în fier negativă: Se, Y, Mg, Sc, O, Ca, Ba, Sr, Li, Na, K, Rb, Cs, Kr, Ar, Ne, He și F.

Din figura 38 se trage concluzia că trebuie luate în considerație, ca având potențial de modificare, și elementele chimice ce se află în stare gazoasă și la temperatura mediului ambiant (Kr, Nr, He, Ar și F), însă, aceste elemente trebuind să se adsoarbă puternic la grafit.

Elementul reprezentativ al lantanidelor este ceriul, lantanidele fiind considerate pământuri rare. Toate lantanidele (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Ib și Lu) sunt elemente chimice cu afinitatea chimică față de sulf foarte mare – mult mai mare decât a magneziului.



**Fig.40. Variația entalpiei libere de formare a sulfurilor, în funcție de temperatură, [13], [ 60].**

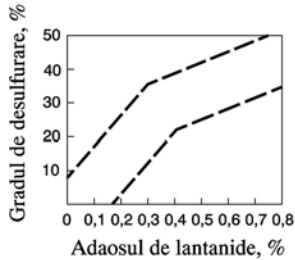
Cu excepția ytterbiumului care are temperatura de fierbere de  $1194^\circ C$ , celelalte lantanide au temperatura de fierbere mai mare de  $1525^\circ C$ , ceea ce înseamnă că pot exista în compoziția chimică a modificatorului, însă, în proporții mici pentru ca modificatorul să

fie în stare gazoasă la temperatura de modificare, a fontei, conform diagramelor de echilibru. În proporții mai mari, modificatorul poate capăta statutul de picături în fonta lichidă, conform diagramelor de echilibru, ceea ce nu mai prezintă obiectul acestui paragraf.

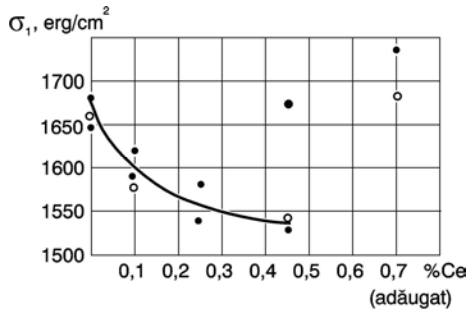
Deoarece sulful și oxigenul sunt elemente superficial active, concentrându-se la interfața matrice metalică-aer (sau matrice metalică-atmosferă depresurizată, după caz) și la interfața matrice metalică-bule de modificator, vor intra în reacție cu randament mare de interacțiune chimică cu elementele chimice desulfurante ce însoțesc magneziul, de exemplu. Astfel, este protejat elementul chimic modificator (este vorba despre elementele chimice desulfurante Ba, Sr, Ca și lantanide).

Dacă fonta nu este propusă spre modificare dar trebuie să aibă un conținut de sulf foarte mic, desulfurarea se poate realiza și prin introducerea elementelor chimice desulfurante, din relația (73), în baia metalică. Așa, se pot obține performanțe dacă se utilizează elemente lantanide. Variația gradului de desulfurare a unui aliaj feros cu conținut mic de carbon, cu adaosul de lantanide în baia metalică, este prezentată în figura 41.

Dacă fonta este propusă pentru modificare, nu se recomandă desulfurarea cu lantanide deoarece acestea sunt elemente superficial active, conținutul lor remanent, după operația de desulfurare, micșorând tensiunea interfazică matrice metalică-aer și, astfel, micșorând randamentul de modificare, sau după caz, anulând efectul de modificare.



**Fig.41. Variația gradului de desulfurare al unui aliaj feros cu conținut mic de carbon, cu adaosul de lantanide, [50].**



**Fig.42. Variația tensiunii interfazice fier lichid-aer în funcție de adaosul de ceriu, [50].**

Ceriu, adăugat în fierul lichid în cantitate de 0,4%, micșorează tensiunea interfațială  $\sigma_1$  cu circa 10% așa cum se observă din figura 42, [50]. Ceriu remanent în fierul lichid micșorează tensiunea interfațială  $\sigma_1$ . Introduse în modificador, lantanidele, de exemplu, își manifestă prin excelență rolul de agent desulfurant superior. Calitatea de agent desulfurant superior a lantanidelor, dar și a calciului, în raport cu magneziul, este

confirmată și de constantele de echilibru ale reacțiilor de desulfurare (74), (75) și (76), constante de echilibru exprimate prin



produsele  $[\text{S}] \cdot [\text{Mg}]$ ,  $[\text{S}] \cdot [\text{Ca}]$  și  $[\text{S}] \cdot [\text{Ce}]$ , notate cu  $K'_{\text{Mg}}$ ,  $K'_{\text{Ca}}$ , respectiv  $K'_{\text{Ce}}$  (s-a luat ca exemplu de lantanide, ceriul). Variațiile cu temperatura pentru constantele  $K'_{\text{Mg}}$ ,  $K'_{\text{Ca}}$  și  $K'_{\text{Ce}}$  sunt exprimate de relațiile (77), (78) și (79), [50]. Cu cât constantele de echilibru  $K'$  au valori mai mici, cu atât efectul desulfurant al elementelor chimice respective este mai mare. Astfel, elementele chimice calciul și ceriul au putere desulfurantă de același ordin de mărime și mult mai mare decât a magneziului – tabelul 8. Din tabelul 8 rezultă că temperaturile foarte mari inhibă procesul de desulfurare.

$$\lg K'_{\text{Mg}} = \lg([\text{S}] \cdot [\text{Mg}]) = -\frac{23.200}{T} + 10,60 \quad (77)$$

$$\lg K'_{\text{Ca}} = \lg([\text{S}] \cdot [\text{Ca}]) = -\frac{21.000}{T} + 10,63 \quad (78)$$

$$\lg K'_{\text{Ce}} = \lg([\text{S}] \cdot [\text{Ce}]) = -\frac{21.000}{T} + 5,74 \quad (79)$$



Tabelul 8

**Valorile constantelor de echilibru  $K'_{Mg}$ ,  $K'_{Ca}$  și**

**$K'_{Ce}$  pentru două temperaturi.**

| Elementul | K'                   |                      |
|-----------|----------------------|----------------------|
|           | Temperatura, în °C   |                      |
|           | 1500                 | 1600                 |
| Magneziu  | $0,40 \cdot 10^{-2}$ | $3,40 \cdot 10^{-2}$ |
| Calciu    | $0,14 \cdot 10^{-6}$ | $1,35 \cdot 10^{-6}$ |
| Ceriu     | $0,75 \cdot 10^{-6}$ | $3,39 \cdot 10^{-6}$ |

Interfața matrice metalică-aer este mult mai mică decât interfața matrice metalică-bule de modificador, ceea ce înseamnă că cea mai mare parte din sulf și oxigen, de exemplu – elemente chimice superficial active –, se va concentra la interfața matrice metalică-bule de modificador. Deoarece elementele chimice desulfurante se mișcă haotic în bule – cu atât mai haotic, cu cât temperatura este mai mare –, rezultă că randamentul de desulfurare este foarte mare.

În practică se pot face și calcule pentru conținutul de elemente chimice desulfurante din modificador, în așa fel încât elementele chimice desulfurante să se consume relativ în totalitate prin procesul de desulfurare, cu scopul creșterii mai ușoare a agregatului policristalin de grafit în bule. Se apreciază că dacă în bulă se află doar un element chimic în timpul creșterii agregatului policristalin de grafit, difuzia acestuia printre monocristalele de grafit se face mai ușor. La cantitatea rezultată din calculele stoechiometrice se consideră și un adaos suplimentar, în funcție de randamentul de desulfurare.

Diagrama din figura 40 conține curbe de echilibru pentru reacțiile chimice de desulfurare (sulful este molecular iar elementele chimice sunt în stare pură, ceea ce nu este conform cu realitatea). În realitate, sulful și elementele chimice sunt în soluție.

Calitativ, diagrama din figura 40 poate fi folosită pentru a se lua decizii de principiu. Temperatura de fierbere a sulfurii este de 444,7°C, ceea ce înseamnă că în condițiile temperaturii fontei lichide sulfurii este în stare gazoasă.

Pentru o utilizare cantitativă a diagramei din figura 40, trebuie să se urmeze următorul raționament.

Se consideră reacția chimică (80), în care Me reprezintă un element chimic.



Se determină constanta de echilibru  $K_p$  – relația (81).

$$K_p = \frac{a_{\text{MeS}}^2}{a_{\text{Me}}^2 \cdot p_{\text{S}_2}}, \quad (81)$$

în care,

$K_p$  – constanta de echilibru a reacției chimice (80);

$a_{\text{MeS}}$  – activitatea MeS;

$a_{\text{Me}}$  – activitatea Me;

$p_{\text{S}_2}$  – presiunea parțială la echilibru a sulfurii.

Ținând seama de definiția potențialului de sulf (relația (82)), după logaritizarea ambilor termeni ai relației (81), luând în considerație și relația (83) pentru reacția chimică (80), rezultă expresia potențialului de sulf (relația (84)).

$$\pi_{\text{S}} = RT \ln p_{\text{S}_2}, \quad (82)$$

în care,

$\pi_{\text{S}}$  – potențialul de sulf;

R – constanta generală a gazelor;

T – temperatura.

$$\Delta G_{(80)}^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (83)$$

în care,

$\Delta G_{(80)}^{\circ}$  – variația de entalpie liberă, în condiții standard, a reacției chimice (80).

$$\pi_S = \Delta G_{(80)}^{\circ} + 2RT \ln \frac{a_{MeS}}{a_{Me}} \quad (84)$$

În figura 40, este reprezentată dependența  $\Delta G_{(80)}^{\circ} - T$ , ceea ce înseamnă că termenul al doilea al relației (84) –  $2RT \ln \frac{a_{MeS}}{a_{Me}}$  – poate modifica poziția dreptelor din figura 40. Dreptele din figura 40 reprezintă deja o primă aproximare deoarece, în realitate, aceste drepte sunt niște curbe neliniare, relația care definește potențialul de sulf ținând seama de definiția entalpiei libere ca funcție termodinamică – relația (85).

$$\pi_S = RT \ln p_{S_2} = \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - \Delta S_{298}^{\circ} \cdot T, \quad (85)$$

în care,

$\Delta G_T^{\circ}$  – variația de entalpie liberă, în condiții standard, la temperatura T;

$\Delta H_{298}^{\circ}$  – variația de entalpie, în condiții standard, la temperatura de 25°C;

$\Delta S_{298}^{\circ}$  – variația de entropie, în condiții standard, la

temperatura de 25°C.

Deoarece Me și MeS nu sunt în stare pură, panta dreptelor de echilibru din figura 40, se poate modifica conform unui caz din următoarele trei:

$$- \frac{a_{\text{MeS}}}{a_{\text{Me}}} > 1. \text{ Această situație apare atunci când Me se află}$$

în soluție nesaturată, de exemplu, adică  $a_{\text{Me}} < 1$  și se manifestă prin rotirea dreptelor din figura 40 în jurul unui punct situat la intersecția dreptelor de echilibru cu verticala ridicată la temperatura de 0 K (-273,16°C), în sensul trigonometric pozitiv;

$$- \frac{a_{\text{MeS}}}{a_{\text{Me}}} < 1. \text{ Această situație apare atunci când MeS se}$$

află în soluție nesaturată, de exemplu, adică  $a_{\text{MeS}} < 1$ , și se manifestă prin rotirea dreptelor în sens trigonometric negativ;

$$- \frac{a_{\text{MeS}}}{a_{\text{Me}}} = 1. \text{ Această situație apare atunci când}$$

$$a_{\text{MeS}} = a_{\text{Me}} = 1.$$

Cercetătorii au constatat efecte de modificare mari atunci când modificatorul conține mai multe elemente chimice desulfurante. Este posibil ca această situație să se datoreze formării unor combinații chimice sulfuroase complexe care, printr-o tensiune interfazică matrice metalică-incluziune nemetalică sulfuroasă complexă, mare, să determine separarea ușoară a acestor sulfuri la suprafața băii metalice, și astfel, un randament mare de desulfurare.

Toată analiza făcută în legătură cu influența negativă a sulfului pentru modificarea fontei, este valabilă și în cazul influenței negative a oxigenului pentru modificarea fontei, având în vedere că influența oxigenului asupra tensiunii interfazice fier lichid-aer ( $\sigma_1$ ) este de același ordin de mărime cu al sulfului (figura 39). În ceea ce privește influența negativă a sulfului asupra

modificării fontei, se mai adaugă faptul că acesta micșorează viteza de difuzie a carbonului prin baia de fontă lichidă [3].

Spre deosebire de oțel, unde conținutul de oxigen scade odată cu creșterea conținutului de carbon din cauza interacțiunii C-FeO, în cazul fontei, la conținutul de circa 3% C, există o creștere a conținutului de oxigen în fontă până la limita de saturație – fig. 43, [26], [58] –, conținut care se păstrează și la conținuturi mai mari de carbon.

La modul general, conținutul de oxigen în fonte variază între limitele  $4 \cdot 10^{-4}$  –  $100 \cdot 10^{-4}$  % (0,004–0,1%), [3].

Din punctul de vedere al micșorării tensiunii interfațice matrice metalică-aer ( $\sigma_1$ ), conținutul de oxigen din fonta care se modifică trebuie să fie de același ordin de mărime precum conținutul de sulf, adică de maximum 0,01%.

Având în vedere că în fontă poate exista și 0,1% oxigen, rezultă obligativitatea dezoxidării fontei până la valoarea de maximum 0,01%.

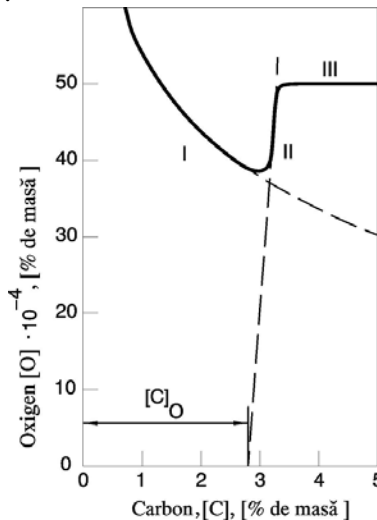


Fig.43. Dependența oxigen-carbon în fonta lichidă, [26].

Elementul oxigen din fontă, prezent în cantitate mai mare decât cantitatea maximă menționată anterior, poate genera schimbarea regimului unor elemente chimice din fontă. Astfel, de exemplu, în prezența oxigenului, elementele chimice vanadiul și fosforul din fier, trec din regimul de elemente inactice în elemente tensioactive, ceea ce atrage după sine, de exemplu, defosforarea fontei lichide înainte de modificare etc., [8].

Dezoxidanții au un regim echivalent cu cel al desulfuranților sub toate aspectele.

Din figura 43 rezultă că fontele cu conținutul de carbon mai mare de circa 3% au conținutul de oxigen la limita de saturație, adică 0,05% iar fontele cu conținutul de carbon cuprins între limitele 2,5–3% au conținutul de oxigen de minimum 0,04%. Prin urmare, dezoxidarea fontei este obligatorie.

Afinitatea chimică a unor elemente chimice față de oxigen se prezintă în figura 44, într-o diagramă în care sunt prezentate curbele de echilibru ale unor reacții de formare a oxizilor, curbe ce reprezintă dependența variația de entalpie liberă-temperatură (Me și MeO, în care Me reprezintă un element chimic codificat, sunt în stare pură). Diagrama din figura 44 se utilizează calitativ, [13], [60]. Pentru o analiză reală a diagramei din figura 44 se apelează la raportul  $a_{\text{MeO}}/a_{\text{Me}}$  pentru reacția chimică  $2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$ , așa cum s-a apelat și la raportul  $a_{\text{MeS}}/a_{\text{Me}}$ .

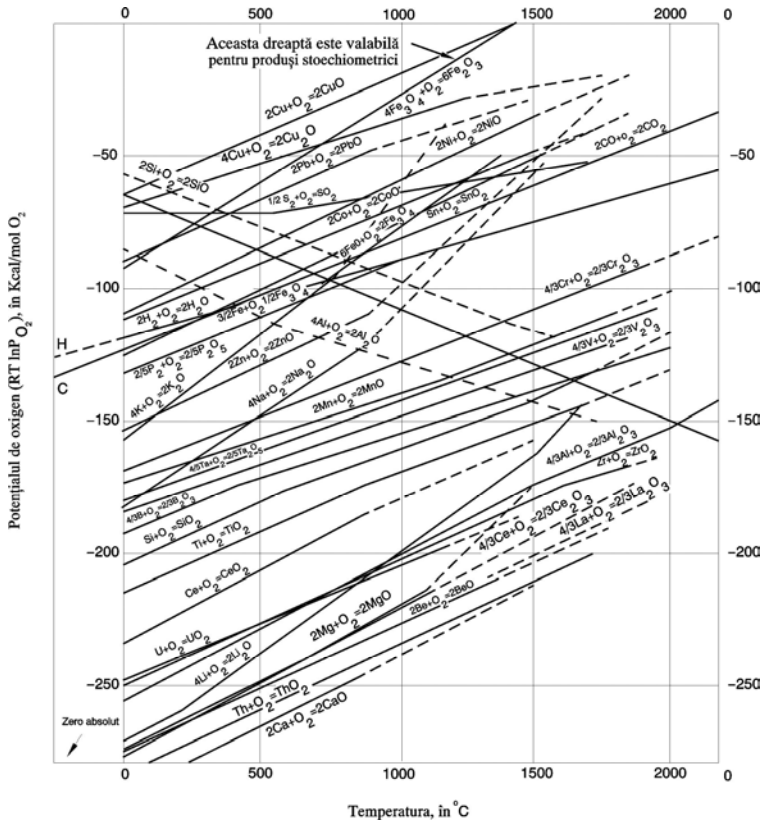
Din diagrama reprezentată de figura 44 rezultă că elemente chimice precum Ce, Be, La, Th și Ca au afinitatea chimică față de oxigen mai mare decât magneziul, aceste elemente chimice utilizându-se ca elemente chimice însoțitoare ale magneziului, de exemplu, în mod similar cum se utilizează elementele chimice desulfurante.

Comparând diagramele din figurile 44 și 40, se observă că Be, La, Ca și Ce sunt elemente care au atât afinitatea chimică față de oxigen cât și afinitatea chimică față de sulf mai mari decât ale

magneziului. Aceasta înseamnă că adaosurile în modificador vor fi mai mari, cu scopul realizării desulfurării și dezoxidării.

Elementele chimice cu numerele de ordine de la 57 la 71 – lantanidele – din tabelul periodic al elementelor, se mai numesc pământuri rare. Se consideră că și yttriu face parte din aceeași categorie de elemente chimice datorită proprietăților apropiate de acestea. Pământurile rare sunt foarte active din punct de vedere chimic, având o afinitate chimică foarte mare față de oxigen, aluminiu, plumb, staniu etc.

Lantanidele au o mare putere de dezoxidare. De exemplu, 1% Ce, la temperatura de 1600°C, se află în echilibru cu  $1,8 \cdot 10^{-5}$ % oxigen iar 1% La, la aceeași temperatură, se află în echilibru cu  $4,47 \cdot 10^{-7}$  % oxigen.



**Fig.44. Entalpia liberă de formare a unor oxizi în funcție de temperatură, [13].**

Lantanidele se folosesc numai sub formă de prealaje deoarece în stare ca atare, se acoperă cu un strat de oxid și nu se mai dizolvă în baia metalică.

Nu se utilizează lantanide în modificatorul care reacționează chimic cu carbonul deoarece carburile de lantanide



nu difuzează din agregatul policristalin de grafit aflat în creștere. Așadar, de exemplu, nu se utilizează Nd și Pr.

Este foarte important ca lantanidele să interacționeze și cu elementele chimice superficial active din fonta lichidă, elemente care se concentrează în interfața matrice metalică-bule, în cea mai mare parte, și în interfața matrice metalică-aer. Astfel, elementele superficial active micșorează tensiunea interfazică matrice metalică-bulă ( $\sigma_{12}$ ), măbind, astfel, dimensiunile bulelor care se evacuează din baia metalică într-o perioadă mică de timp, modificarea fiind compromisă.

Sursa [59] nominalizează elementele superficial active, clasificându-le în următoarele trei grupe:

- grupa elementelor antinodulizante – Te, As, Sb, Sn, Al, In, Cd, Cu, Ag, Ti, Pb, Bi, Ga, B, N, O, H, S și Se;
- grupa elementelor slab nodulizante – Ca, Ce<sup>4+</sup>, La, Na, Sr, Ba, K, Rb, Zr, Jb și, estimativ, Eu, Np, Hf, Pa, Pu și Ac;
- grupa elementelor efectiv nodulizante – Mg, Y, Th, Li, Ce<sup>3+</sup>, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Lu și, estimativ, Sc, Am, Pm.

Cele mai periculoase elemente din matricea metalică sunt cele antinodulizante, deoarece în cazul în care modificatorul se află sub formă de bule, determină micșorarea tensiunii interfazice  $\sigma_1$  și, astfel, mărirea dimensiunilor bulelor. Prin urmare, bulele de modificador se elimină într-o perioadă mică de timp.

În mare măsură, pământurile rare au afinitate chimică mare pentru elementele superficial active din fonta lichidă, conținutul celor periculoase trebuind să scadă până la conținuturi ce nu mai influențează semnificativ tensiunea interfazică matrice metalică-aer (Sn<0,10%, Ti<0,05%, Sb<0,025%, Pb<0,010%, As<0,01%, Bi<0,005% etc.).

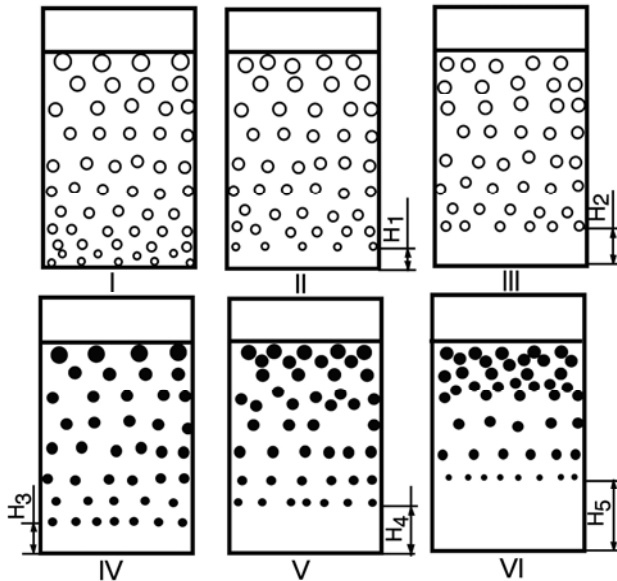
Din relația (22) rezultă că cu cât viscozitatea matricei metalice se mărește, crește și mărirea bulelor de modificador, consecința fiind micșorarea randamentului de modificare sau chiar

compromiterea lui. Prin urmare, este obligatorie temperatura mare de modificare, cu scopul ca mărimea bulelor de modificador să fie mică, viteza de ascensiune a lor prin matricea metalică să fie mică și astfel, randamentul de modificare să fie mare.

Modificatorul se introduce în baia metalică prin diverse tehnici, urmărindu-se o distribuire cât mai uniformă a lui în toată baia metalică. Inițial, bulele, în timpul formării, în timpul desprinderii din bucățile de modificador, de exemplu (în realitate, modificadorul se poate introduce în fonta lichidă în toate stările de agregare, respectiv, solidă, lichidă și gazoasă), au aceleași dimensiuni, însă, în momentele imediat următoare, presiunea din bule este variată, conform relației (17), adică bulele dinspre suprafața băii metalice au dimensiuni mai mari iar bulele dinspre fundul băii metalice au dimensiuni mai mici. Drumul ascensional pe care-l capătă imediat după formare toate bulele, este mai mic pentru bulele dinspre partea superioară a băii metalice și mai mare pentru bulele dinspre partea inferioară a băii metalice. În figura 45 se prezintă, schematic, trei secvențe reprezentând evacuarea bulelor de modificador și trei secvențe reprezentând flotarea agregatelor policristaline de grafit. Nu s-a ținut seama în figura 45 de fenomenul de dizolvare a agregatelor policristaline de grafit.

Se observă în figura 45 că bulele de la partea inferioară a băii metalice au dimensiuni mai mici iar bulele de la partea superioară au dimensiuni mai mari (secvența I).

După o perioadă de menținere a fontei în stare lichidă, după introducerea modificadorului în baia metalică, bulele de modificador ocupă pozițiile din secvența a II-a. Reprezentarea schematică sugerează că a dispărut primul rând de bule deoarece fostul prim rând din secvența I, prin mărirea dimensiunilor, a devenit primul rând de bule din secvența a II-a, însă cu dimensiunile mărite. În secvența a II-a se observă că rămâne un spațiu fără bule de modificador.



**Fig.45. Reprezentarea schematică a secvențelor eliminării bulelor din baia metalică și a flotării agregatelor policristaline de grafit, într-o oală de turnare.**

În secvențele codificate cu I, II și III, la interfața matrice metalică-bule, nu s-au format încă germeni de grafit.

În secvențele codificate I, II și III, procesul de difuzie al particulelor de carbon, dinspre matricea metalică înspre bulele de modificador, este continuu.

În figura 45 lipsesc secvențele de formare a agregatelor policristaline de grafit.

Din momentul formării unei bule de modificador, începe și ascensiunea acesteia înspre partea superioară a băii metalice. Așa se explică apariția unui volum de baie metalică lipsit de bule de modificador, volum cu înălțimea  $H_1$  (secvența a II-a).

Procesul de ascensiune a bulelor de modificador fiind

continuu, volumul de baie metalică fără bule de modificador se mărește, așa încât, în secvența a III-a, va avea înălțimea  $H_2$ .

Creșterea înălțimii volumului de topitură metalică fără bule de modificador, are la bază faptul că activitatea termodinamică a carbonului nu a ajuns, la valoarea 1, astfel încât să se formeze germeii de grafit iar aceștia să înceapă să crească, în bulele de modificador.

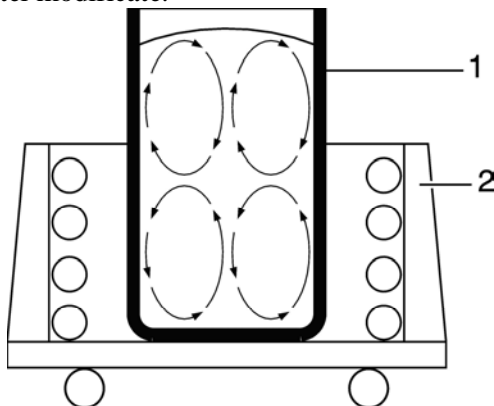
Ar trebui a imediat ce s-au format bulele de modificador să înceapă și fenomenul de germinare a grafitului, pentru ca apoi, să se declanșeze procesul de creștere a germeilor de grafit în bulele de modificador.

În principal, modificadorii care sunt sub formă de bule la temperatura de modificare a fontei, prezintă un dezavantaj principal și, în același timp, și un avantaj principal. Dezavantajul principal constă în aceea că, din cauza densității foarte mici, viteza de ascensiune prin baia metalică este mare ( $\rho_2$  din relația (20) este foarte mic). Avantajul principal constă în aceea că bulele au o geometrie relativ sferică în condițiile unei băi metalice aflată într-o oală de turnare, de exemplu.

Nedeclanșarea fenomenului de formare a germeilor de grafit și a fenomenului de creștere a agregatului policristalin de grafit în bulele de modificador, conduce la deplasarea bulelor înspre partea superioară a băii metalice, ceea ce înseamnă determinarea absenței bulelor din baia metalică de la fundul oalei de turnare. De regulă, oala de turnare este cea clasică, fără prevedere cu sistem de amestecare a băii metalice. Prin urmare, efectiv, așa cum o sugerează și figura 45, fonta de la fundul oalei nu are modificador. Fonta de la fundul oalei se va solidifica normal, adică grafitul va crește morfologic. Iată de ce se impune cunoașterea mecanismului de modificare a fontei, adică apare oportunitatea luării de măsuri tehnologice pentru contracararea consecințelor negative.

Dacă momentul formării germeilor de grafit întârzie,

înălțimea  $H$  a băii metalice de la fundul oalei, în care nu există bule de modificator se mărește. În această situație, trebuie ca oala de turnare să fie prevăzută cu un sistem inductiv de amestecare a băii metalice. Asemenea oale se întâlnesc în domeniul metalurgiei oțelului – figura 46 –, [70]. Amestecarea fontei se recomandă să se efectueze încontinuu, până în momentul relativ în care începe turnarea fontei modificate.



**Fig.46. Sistem de amestecare inductivă a fontei lichide în oala de turnare. 1 – oală de turnare; 2 – sistem de amestecare inductivă, [70].**

Tehnologic, trebuie luate măsurile ce se impun pentru ca formarea germenilor de grafit să înceapă cât mai aproape de momentul formării bulelor de modificator. Dintre măsurile ce s-ar putea lua se prezintă următoarele:

- modificarea de fonte cu un conținut mai mare de carbon (în realitate, fonte cu conținutul de carbon în jurul celui eutectic);
- modificarea de fonte ce conțin elemente chimice, care măresc activitatea termodinamică a carbonului, în cantități cât mai mari posibil și elemente chimice, care micșorează activitatea carbonului, în cantități cât mai mici posibil. Dacă fonta care se modifică este nealiată, de exemplu, se impune un conținut mai

mare de siliciu și mai mic de mangan;

– modificarea fontei în atmosferă depresurizată.

După creșterea germenilor de grafit și formarea agregatelor policristaline de grafit, fenomenul de deplasare înspre partea superioară a băii metalice capătă alt statut, respectiv cel de deplasare a agregatelor policristaline de grafit.

După terminarea creșterii germenilor de grafit, adică după “umplerea” bulelor de modificador, agregatele policristaline de grafit au geometria relativ sferică și poartă denumirea de noduli de grafit.

Se apreciază că în toate cazurile în care modificadorul se află sub formă de bule la temperatura de modificare, agregatele policristaline de grafit au geometria cvasisferică deoarece și bulele de modificador au geometria cvasisferică.

Unghiul de umectare a bulelor de modificador de către matricea metalică are valoarea de  $180^\circ$ , ceea ce și asigură geometria cvasisferică a bulelor de modificador.

Viteza de ascensiune a bulelor de modificador este mai mare decât viteza de ascensiune a nodulilor de grafit deoarece densitatea modificadorului în stare gazoasă este foarte mică și este mult mai mică decât densitatea grafitului ( $2,25 \text{ g/cm}^3$ ). Această situație creează mari dificultăți în practica industrială, deoarece se pierd mari cantități de bule de modificador din baia metalică, ceea ce este echivalentul cu pierderi de noduli de grafit care s-ar fi putut obține și apariția în structură de grafit morfologic (lamelar în plan și sub formă de foițe în spațiu). Standardele ce reglementează fontele cu grafit nodular permit și existența în structură de grafit cu alte geometrii decât cea nodulară. De exemplu, SR ISO 1083 impune ca structura să conțină minimum 80% grafit de forma V sau VI din standardul ISO 945.

Dacă momentul formării germenilor de grafit este cât mai aproape de momentul formării bulelor de modificador, cantitatea de grafit morfologic care se formează este minimă. În caz contrar,

există riscul de compromitere a fontei cu grafit nodular sub aspect structural. La scară industrială, acest inconvenient este combătut prin utilizarea de modificatori care sunt sub formă de picături la temperatura de modificare și care au densitatea în stare lichidă cât mai mare față de bule, respectiv cât mai aproape de densitatea matricei metalice. În aceste circumstanțe, dispăre riscul de eliminare parțială sau totală a modificadorului din baia metalică înainte de începere a procesului de germinare a grafitului. Riscul flotării nodulilor de grafit, rămâne și în cazul stării de agregare lichide a modificadorului.

În general, nodulii de grafit se formează în afara echilibrului termodinamic, adică, la temperaturi mai mari de temperatura liniei lichidus, [63], [64], [65], [66]. Prin urmare, respectivii noduli de grafit sunt în afara echilibrului termodinamic și au tendința de dizolvare în mod continuu în matricea metalică lichidă. Doar atunci când ei devin stabili din punct de vedere termodinamic, vor suporta, de exemplu, creștere, pe baza particulelor de carbon care difuzează dinspre matricea metalică lichidă, dar și dinspre matricea metalică solidă dacă se iau în considerație și transformările în stare solidă, la temperaturi subeutectice, (este cazul nodulilor de grafit care se formează în jurul incluziunilor nemetalice cu rețeaua cristalografică, respectiv, compactă, pe bază de element chimic modificador, la temperatura eutectică, așa cum se va prezenta într-un paragraf care urmează).

Nodulii de grafit care se formează în matricea metalică lichidă, în afara echilibrului termodinamic, au regimul incluziunilor de grafit remanent și trebuie tratați ca atare.

În figura 45, în secvența a IV-a, toți nodulii de grafit sunt finalizați, dar dacă fonta nu este turnată, urmând ca nodulii de grafit să fie surprinși de frontul de solidificare, nodulii de grafit se află în continuă mișcare de ascensiune, aglomerându-se la suprafața băii metalice din oală. Flotarea nodulilor de grafit de dimensiuni mari s-a observat și în pereții groși ai pieselor și, în

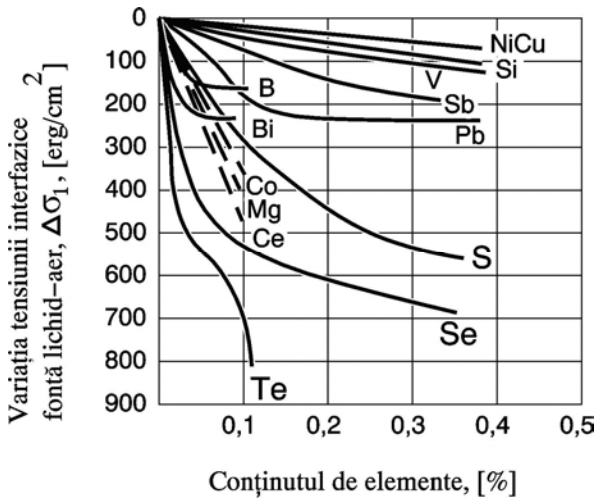
special, în pereții amplasați pe verticală, unde există condiții similare ca în oala de turnare, [61], [62].

Mișcarea ascensională a nodurilor de grafit generează mărirea înălțimii zonei băii metalice în care nu există noduli de grafit, de la  $H_3$  în secvența a IV-a, la  $H_4$  în secvența a V-a și la  $H_5$  în secvența a VI-a. Schema din figura 45 a luat în considerație o supraestimare a mișcării ascensionale a bulelor de modificador și a nodurilor de grafit, scopul fiind acela de avertizare.

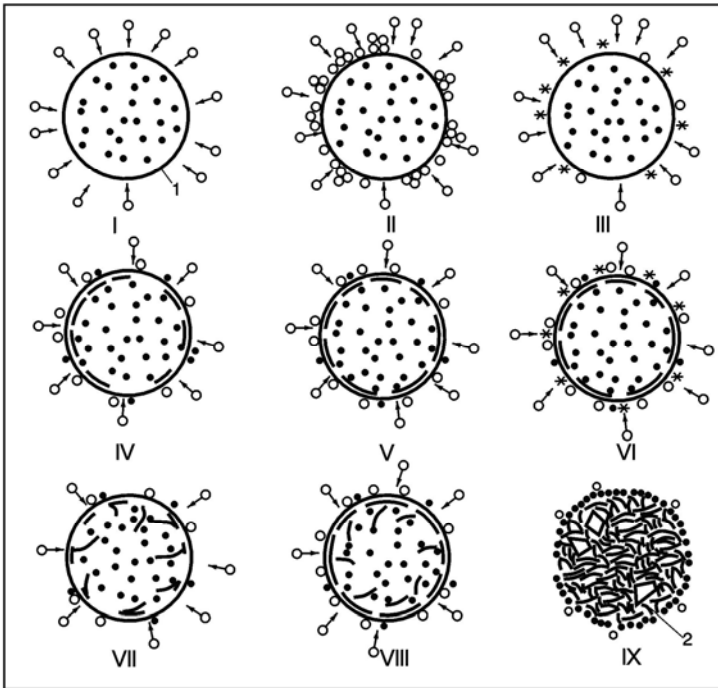
În figura 45 se observă aglomerarea nodurilor de grafit la suprafața băii metalice, motiv în plus de invocare a necesității amestecării inductive, de exemplu, a băii metalice din oala de turnare. O altă metodă de amestecare a băii metalice este turnarea fontei modificate, înainte de turnarea în forme, într-o oală de turnare secundară, impactul jetului de fontă lichidă modificată cu fonta lichidă modificată din oala de turnare secundară, determinând o cvasiomogenizare a distribuției nodurilor de grafit în fonta lichidă modificată.

În relația (17), se observă că presiunea din bulele de modificador se micșorează semnificativ odată cu micșorarea tensiunii interfazice matrice metalică-aer ( $\sigma_{ma}$ ), parametrul  $\sigma_{ma}$  fiind însoțit de coeficientul 2. Prin urmare, tensiunea interfazică  $\sigma_{ma}$  care este identică cu tensiunea interfazică  $\sigma_1$ , are o importanță semnificativă asupra presiunii din bulele de modificador. De aici, rezultă, odată în plus, importanța mare a absenței elementelor superficial active din fonta lichidă care se supune modificării, aceste elemente chimice micșorând semnificativ tensiunea interfazică  $\sigma_1$ . În figura 47 se prezintă influența unor elemente chimice superficial active asupra tensiunii interfazice fontă lichidă-aer, pentru o fontă dată, la temperatura de 1400°C.





**Fig.47. Influența unor elemente chimice superficial active din fontă, asupra tensiunii interfațice fontă lichidă-aer, pentru o fontă dată, [53].**



**Fig.48. Schema mecanismului de formare a grafitului nodular în bule de magneziu: ● – atomi de Mg; ○ – particule de C;  $\curvearrowright$ , □ – monocristale de grafit; 1 – bulă de Mg; 2 – nodul de grafit; fondul alb din jurul bulelor și nodurilor de grafit – matricea metalică lichidă; \* – germeni de grafit.**

Dacă în fierul lichid, la temperatura 1550°C (figura 39), sulful micșora semnificativ tensiunea interfacială fier lichid-aer, în condițiile unei fonte, la temperatura de 1400°C, [53], sulful are aceeași influență puternică, ceea ce întărește măsurile ce trebuie luate, măsuri prezentate la începutul acestui paragraf. Necesitatea

asigurării unei tensiuni interfazice matrice metalică-aer, mari, a fost sesizată și în sursele [67], [68], [69].

Mecanismul formării grafitului nodular este prezentat în figura 48.

În figura 48 s-a luat în considerație ca modificador, magneziul.

Odată formate bulele de magneziu în fonta lichidă, începe procesul de difuzie al particulelor de carbon dinspre matricea metalică înspre bulele de magneziu, conform analizei realizate la paragraful 1.2.3.1., unde s-a prezentat cazul general – secvența I, din figura 48.

Conform [8], în matricea lichidă de fier, particulele de fier pot fi atât sub formă de atomi cât și sub formă de cationi ( $C^{4+}$ ), preponderența fiind alocată cationilor.

Deoarece particulele de carbon nu difuzează în bulele de magneziu, se creează aglomerări de particule de carbon în matricea metalică, în imediata apropiere a bulelor de magneziu.

Dacă particulele de carbon sunt cationi de  $C^{4+}$ , în momentul când se află în zona interfeței matrice metalică-bulă, intră în contact direct cu atomii de magneziu din bule.

În bule, atomii de magneziu se mișcă haotic.

Cu cât temperatura fontei lichide este mai mare, cu atât atomii de Mg din bule se mișcă mai haotic, având și o energie cinetică mai mare.

Contactul direct cationii  $C^{4+}$ -atomii de Mg, generează primirea de electroni de către cationii de  $C^{4+}$  de la atomii de Mg, astfel, cationii de  $C^{4+}$  transformându-se în atomi de carbon.

Structura fontei în stare lichidă este microneomogenă, difuzia particulelor de carbon fiind neuniformă prin matricea metalică. Astfel, iau naștere aglomerări de atomi de carbon în zona interfeței matrice metalică-bule, aglomerări amplasate neuniform pe suprafața bulelor – secvența a II-a din figura 48.

În tot timpul difuziei particulelor de carbon, bulele de Mg

au mișcare ascensională, iar din cauza curenților de convecție din baia metalică, bulele de Mg au mișcări continue de rotire aleatorii.

În timpul creșterii aglomerărilor de atomi de carbon, activitatea carbonului se mărește.

În timpul creșterii aglomerărilor de atomi de carbon, temperatura matricei metalice se micșorează, deoarece fonta lichidă nu se mai află în cuptor. Odată cu micșorarea temperaturii matricei metalice, activitatea carbonului se mărește. Din acest punct de vedere, dacă modificarea fontei se realizează în cuptor, se impune decuplarea cuptorului de la sursa de încălzire, tocmai cu scopul micșorării temperaturii băii metalice, pentru realizarea creșterii activității carbonului. Însă, temperatura băii metalice se micșorează mai greu din cauza temperaturii mari a căptușelii refractare. În schimb, dacă agregatul de elaborare este cuptorul electric cu încălzire prin inducție, fără miez magnetic, acesta ar putea fi folosit și ca sursă de amestecare inductivă a fontei după modificare, însă, în circumstanțele în care compoziția chimică a fontei asigură o activitate a carbonului apropiată de valoarea 1. Având în vedere că un cuptor electric cu încălzire prin inducție se poate amplasa într-o incintă depresurizată, rezultă cu atât mai mult că este posibilă modificarea fontei într-un agregat de elaborare (atmosfera depresurizată de deasupra băii metalice, mărește activitatea carbonului). Se precizează că dacă după modificare, temperatura băii metalice se mărește, se mărește intensitatea fenomenului de dizolvare al nodulilor de grafit în matricea metalică, nodulii de grafit formați având regim de incluziuni de grafit remanent. Fenomenul de dizolvare este complex, depinzând de mai mulți factori, așa cum se va analiza în continuare.

Combinarea aglomerărilor atomilor de carbon cu micșorarea temperaturii băii metalice, eventual și cu utilizarea unei atmosfere depresurizate deasupra băii metalice, determină mărirea activității carbonului în aglomerările de atomi de carbon până la valoarea 1, ceea ce înseamnă transformarea aglomerărilor

de atomi de carbon în germeni de grafit hexagonal – secvența a III-a din figura 48.

Deoarece particulele de carbon difuzează încontinuu dinspre matricea metalică înspre bulele de magneziu, germenii de grafit încep să crească, conturându-se monocristalele de grafit.

Germenii de grafit, conform observațiilor făcute la paragraful 1.2.3.1., cresc și datorită particulelor de carbon ce se mișcă haotic prin matricea metalică cu gradul de puritate mare, la temperaturi mari ale matricei metalice. În prezența siliciului și în absența sulfurii, mișcarea haotică a particulelor de carbon este foarte intensă. Astfel, particulele de carbon sunt atrase de atomii de carbon din germenii de grafit la început, și din monocristalele de grafit, ulterior, germenii de grafit, și ulterior, monocristalele de grafit, crescând și altfel decât sub influența tendinței spre echilibru a particulelor de carbon. Această afirmație este valabilă pentru toate formele de fază 2.

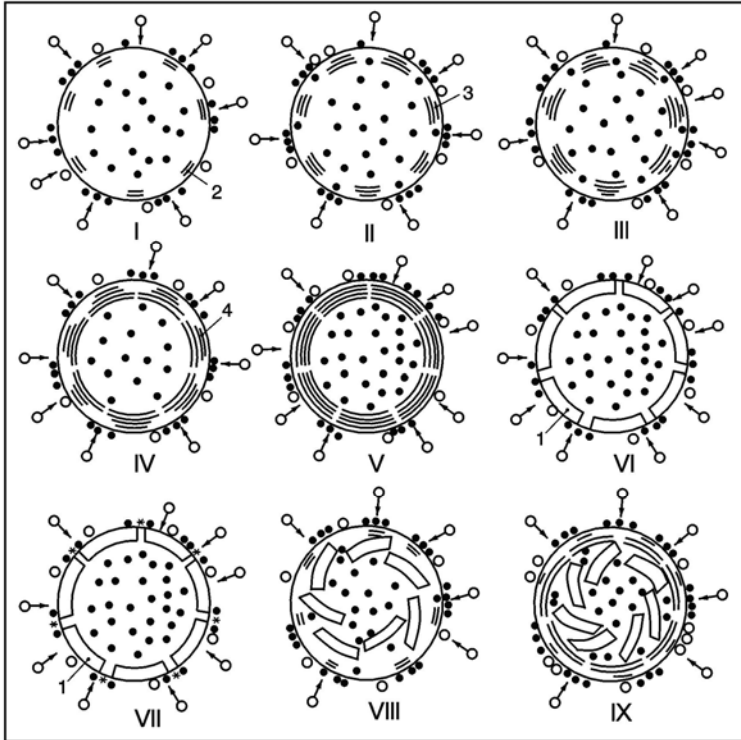
Germenii de grafit încep să crească în spațiul în care energia de creștere este minimă, adică încep să crească în bulele de magneziu.

Motivul care se repetă în rețeaua hexagonală a grafitului, în fiecare nod al rețelei, este identic cu grupul de atomi notați cu cifrele 1, 2, 3, și 4 în figura 23 – (a). Așadar, pe suprafața bulelor de magneziu încep să crească monocristale de grafit, formate inițial din două straturi de atomi de carbon amplasați în colțurile unor hexagoane ipotetice.

Creșterea monocristalelor de grafit se face cu predilecție în planul celor două straturi de bază, plan care urmează configurația suprafeței bulelor.

Atomii de carbon disponibili datorită difuziei continue a particulelor de carbon, sunt atrași de forțele puternice, de tip covalent, de atomii din cele două straturi inițiale – straturi marcate de motivul care se repetă în fiecare nod al rețelei (un strat marcat de atomii de carbon notați cu cifrele 1 și 2 și un strat marcat de

atomii de carbon notați cu cifrele 3 și 4, din figura 23 – (a)). Așa se explică de ce primele două straturi de atomi de carbon se dezvoltă pe suprafața bulelor, ca în secvența a IV-a din figura 48.



**Fig.49. Detalierea etapelor codificate cu IV, V, VI, VII și VIII din figura 48. (– straturi de atomi de carbon; 1 – monocristal de grafit; ● – atomi de Mg; ○ – particule de C; 2 – primele două straturi de atomi de C; 3 – al treilea strat de atomi de C; 4 – al n-lea strat de atomi de C. Fondul alb din jurul bulelor de Mg – matricea metalică lichidă; \* – germeni de grafit.**

În zona interfeței „sosesc” prin difuzie particule de carbon în mod continuu, din toate direcțiile (din unele direcții „sosesc” prin difuzie mai multe particule de carbon, din cauza neomogenității chimice; în cazul fontelor tehnice, neomogenitatea chimică este și mai accentuată). Secvențele din figura 48 sugerează că particulele de carbon au o traiectorie perpendiculară pe suprafața bulelor. În realitate, din cauză că bulele de Mg sunt în continuă mișcare ascensională, în mare parte, unghiul de incidență al particulelor de carbon cu suprafața bulelor este mai mic de  $90^\circ$ .

Particulele de carbon care „sosesc” prin difuzie din matricea metalică se distribuie în maniera următoare:

– particulele de carbon care „sosesc” la marginea primelor două straturi de atomi de carbon (poziția 2 din figura 49) sunt atrase prin legăturile puternice covalente, de către atomii de carbon din straturile de atomi de carbon și, astfel, monocristalul de grafit crește de-a lungul conturului suprafeței bulelor de Mg;

– particulele de carbon care „sosesc” în zona interfeței dar în direcția interiorului primelor două straturi de atomi de carbon – nu la marginea lor – inițiază formarea unui nou strat de atomi de carbon (poz. 3 din figura 49), legătura dintre două straturi de atomi de carbon fiind slabă – de tip Van der Waals. Noul strat de atomi de carbon începe să crească în paralel cu creșterea primelor două straturi de atomi de carbon, pe baza particulelor de carbon care „sosesc” în zona marginii noului strat de atomi de carbon.

În figura 49 se detaliază secvențele din figura 48 codificate cu IV, V, VI, VII și VIII.

În figura 48 monocristalele de grafit sunt reprezentate schematic cu arce iar în figura 49 monocristalele de grafit sunt reprezentate prin geometria 1.

În figura 49 prin arce sunt reprezentate straturile de atomi de carbon.

După ce s-a inițiat un nou strat de atomi de carbon (poziția 3 din figura 49) – al treilea strat –, acesta începe să crească

morfologic, pe baza atomilor de carbon care „sosesc” prin difuzie din matricea metalică, însă, în direcția periferică a stratului al treilea, pe baza forțelor puternice de atracție între atomii de carbon, de tip covalent.

În timpul în care crește stratul al treilea, primele două straturi (poziția 2 din figura 49) cresc și ele în mod continuu – secvența a II-a din figura 49.

În timpul creșterii primelor trei straturi de atomi de carbon, atomii de carbon care „sosesc” din matricea metalică în direcția centrală a stratului al treilea de atomi de carbon, inițializează cel de al patrulea strat de atomi de carbon care începe să crească în mod similar cu stratul al treilea de atomi de carbon. În felul acesta iau naștere mai multe straturi de atomi de carbon, numărul straturilor noi de atomi de carbon care se formează fiind limitat de momentul în care primele două straturi de atomi de carbon se întâlnesc cu primele două straturi de atomi de carbon ale altor monocristale – ale monocristalelor vecine. Ultimul strat de atomi de carbon care se formează se notează cu „n” și este reprezentat în figura 49 cu codul 4.

După ce primele două straturi de atomi de carbon au făcut joncțiunea cu primele două straturi de atomi de carbon ale monocristalelor de grafit vecine – secvența a IV-a din figura 49 –, straturile al treilea, al patrulea și al n-lea continuă să crească până ce se produc joncțiunile între straturile de atomi de carbon echivalente cu ale monocristalelor învecinate, joncțiunile făcându-se în ordinea stratul al treilea, stratul al patrulea, stratul al n-lea. Momentul când s-au realizat joncțiunile pentru toate straturile este reprezentat în figura 49 cu secvența a V-a și în figura 48 cu secvența a V-a. În figura 49 s-au reprezentat monocristalele de grafit (primul rând de monocristale de grafit) cu codul 1, secvența a VI-a.

Legătura între matricea metalică (faza 1) și bula de magneziu (faza 2) este păstrată prin spațiile dintre monocristalele



de grafit din primul strat de monocristale de grafit.

Particulele de carbon, odată ajunse în interfața matrice metalică-bulă de magneziu, produc aglomerări în zona interfeței. În momentul în care, în aglomerările de particule de carbon, activitatea carbonului atinge valoarea 1, iau naștere germenii de grafit – secvența a VI-a din figura 48 și secvența a VII-a din figura 49.

Odată formați, germenii de grafit încep să crească.

Creșterea germenilor de grafit înspre interiorul bulelor de Mg, dislocă monocristalele de grafit din primul rând de monocristale de grafit, așa cum se observă din secvența a VIII-a (figura 49) și din secvența a VII-a (figura 48). În felul acesta, se deschid noi canale de legătură matrice metalică-bule de Mg, ceea ce mărește în intensitate procesul de difuzie al particulelor de carbon prin matricea metalică, înspre bulele de magneziu.

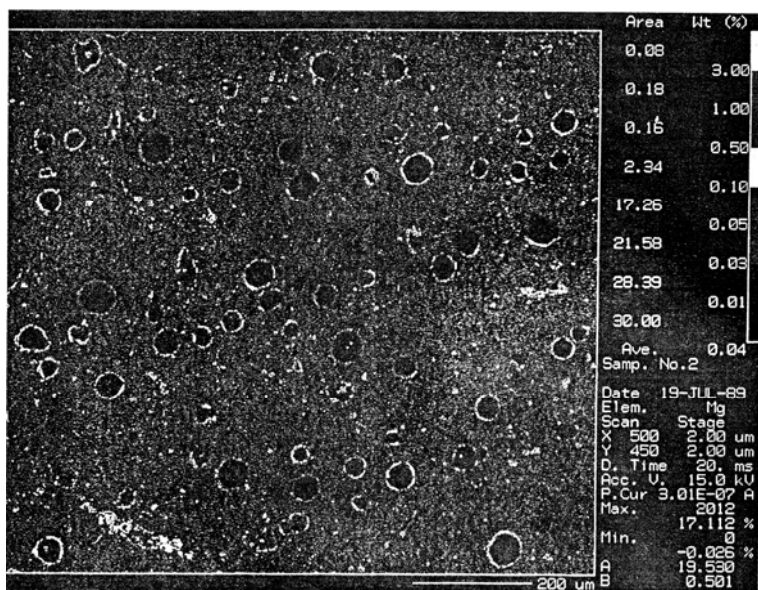
Se apreciază că după ce s-a produs joncțiunea pentru toate straturile de atomi de carbon (2, 3 și 4 din figura 49) – secvențele cu codurile V și VI din figura 49 și secvența a V-a din figura 48 – din cauza forțelor de legătură slabe dintre doi atomi de carbon situați în straturi de carbon diferite și a configurației limitelor dintre monocristale (secvențele cu codurile V și VI din figura 49), nu mai este posibilă formarea unui nou strat de atomi de carbon. Doar forța puternică de creștere a germenilor de grafit (forțe covalente) și amplasarea germenilor de grafit între monocristalele de grafit, reușesc să disloce monocristale de grafit din primul strat de monocristale de grafit și să le împingă în mod aleatoriu înspre interiorul bulelor de magneziu – secvențele cu codurile VII și IX din figura 49 și secvențele cu codurile VII și VIII din figura 48.

Odată cu creșterea germenilor de grafit în bula de Mg, adică odată cu creșterea noilor monocristale de grafit în bulele de Mg, în virtutea tendinței spre echilibrul mecanic între matricea metalică și bulele de Mg, particulele de Mg difuzează înspre exteriorul bulelor de Mg, în imediata lor apropiere, din cauză că

magneziul nu se dizolvă în matricea metalică (în fonta lichidă). Particulele de Mg difuzează prin bulă înspre matricea metalică, prin spațiile largi deschise de dislocarea monocristalelor de grafit.

Fenomenele expuse, se repetă până când toată bula de magneziu s-a “umplut” cu monocristale de grafit și toate particulele de Mg au difuzat în jurul fostei bule de Mg, în jurul nodulului de grafit. În figura 50 se observă repartizarea particulelor de magneziu în matricea metalică, în jurul nodulilor de grafit, [4]. Agregatul policristalin de grafit care se obține are volumul fostei bule de magneziu, de exemplu, și se numește nodul de grafit-grafit nodular sau grafit globular sau grafit sferoidal – secvența a IX din figura 48.

În secvența a IX-a din figura 48 se observă monocristalele stilizate cu arce de cerc ce au relativ curbura suprafeței bulelor de Mg, care, din cauza împingerii înspre interiorul bulelor au orientări aleatorii. În reprezentarea schematică se observă monocristalele de grafit secționate longitudinal și transversal. Un agregat policristalin de grafit este reprezentat în figura 51 de către sursa [4], aceeași sursă prezentând în figura 52, la o scară mărită, aspecte ale monocristalelor de grafit, [4]. Monocristalele de grafit mai pot fi denumite și foițe, după aspectul pe care îl au.



**Fig.50. Repartizarea particulelor de magneziu în matricea metalică de fontă, în jurul nodurilor de grafit, [4].**

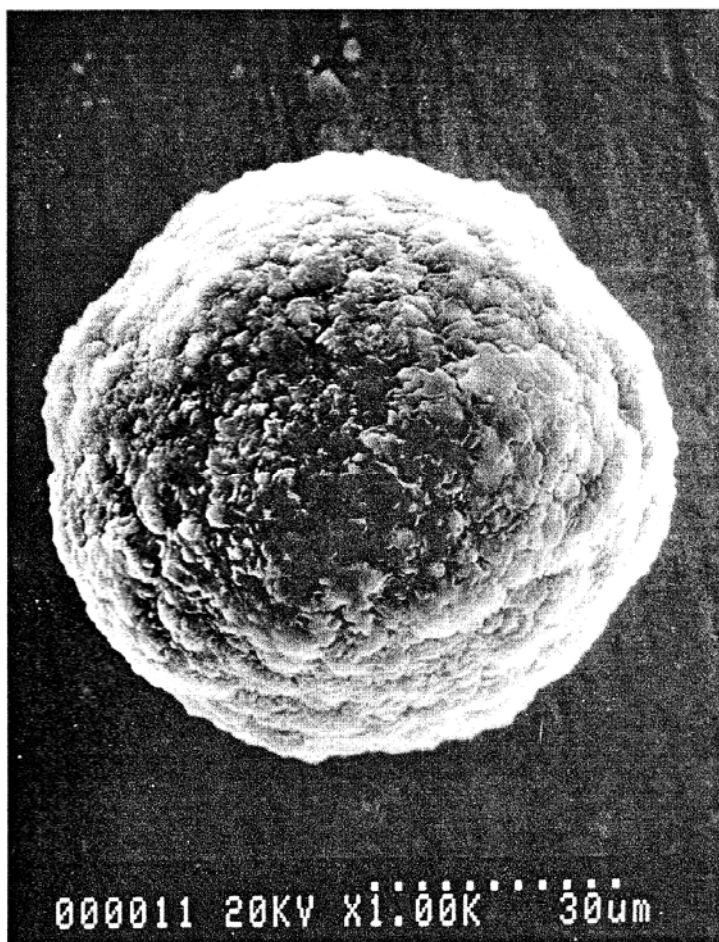
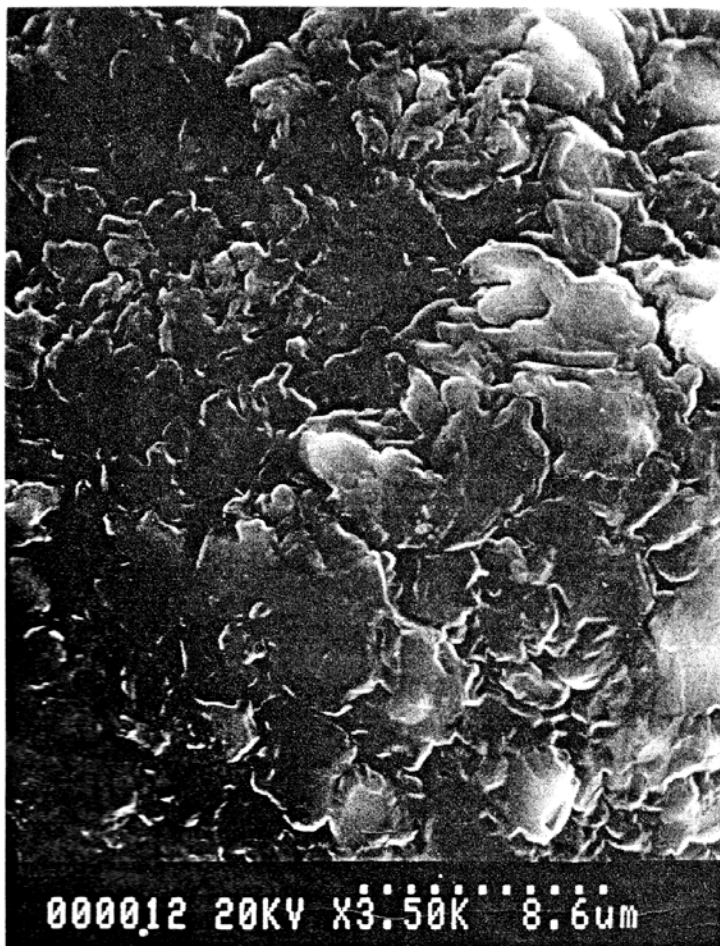


Fig. 51. Structura unui nodul de grafit, [4].

Deoarece între monocristalele de grafit legăturile sunt foarte slabe (în momentul când se scrie cu creionul ce are mina de grafit, pe hârtie se întind monocristale de grafit), prin tratare cu

ultrasunete (prin vibrare ultrasonică), din nodul de grafit se desprind monocristale – figura 53 – sau blocuri de monocristale – figura 54.



**Fig. 52.** Detaliu dintr-un nodul de grafit, la o scară mărită – vizualizarea monocristalelor de grafit, [4].

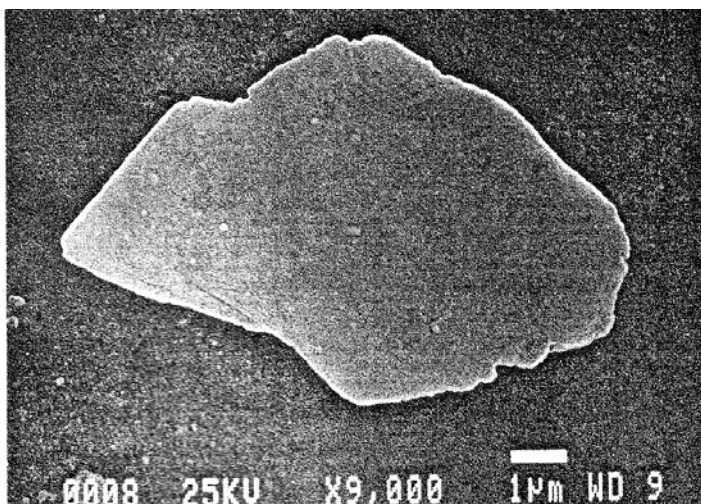


Fig.53. Monocristal de grafit, [4].

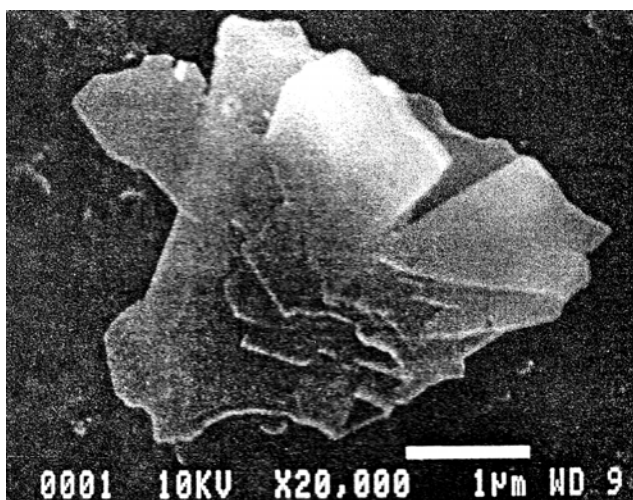


Fig.54. Bloc de monocristale de grafit, [4].

În figura 52 se observă monocristalele de grafit ce au în spațiu poziții aleatoare, în mod similar cu secvența a IX-a din figura 48.

În cazul în care modificatorul conține mai mult de un element chimic, înseamnă că există un element de bază care are temperatura de fierbere mai mică decât temperatura fontei lichide, de exemplu, și unul sau mai multe elemente chimice, în cantitate mică, ce au ca scop micșorarea conținutului elementelor chimice antimodificatoare din fonta lichidă, elemente care, așa cum s-a prezentat la începutul paragrafului, au fost identificate ca fiind elemente superficial active. Micșorarea respectivului conținut se realizează până la concentrații ce nu mai prezintă pericol pentru modificare. Dacă după interacțiunea chimică mai rămân în bule elemente chimice însoțitoare ale elementului de bază, acestea vor difuza printre monocristalele de grafit spre exteriorul bulelor, în mod similar particulelor de magneziu date ca exemplu în figurile 48 și 49. După caz, elementele însoțitoare din bule care se dizolvă în matricea metalică (fonta lichidă), se vor distribui, prin difuzie, în matricea metalică. Elementele care nu se dizolvă în matricea metalică se vor distribui în jurul nodurilor de grafit (rămân în stare de adsorbție la nodulii de grafit sau rămân în jurul interfeței matrice metalică-noduli de grafit). Oricum, în momentul în care bulele sau “completat” cu monocristalele de grafit, toate elementele chimice din modificatorul aflat în stare gazoasă, au „părăsit” bulele, prin difuzie, conform legii tendinței spre echilibru mecanic, echilibru care face parte din echilibrul termodinamic total, alături de echilibrul termic și echilibrul chimic.

După finalizarea nodurilor de grafit, practic a luat naștere faza 3, faza 2 transformându-se în faza 3, sistemul metalic rămânând în continuare bifazic, însă format din fazele matrice metalică și noduli de grafit – din fazele 1 și 3. Prin urmare, apare problema stabilirii unui nou echilibru bifazic, de data aceasta, între matricea metalică și nodulul de grafit.

Din punctul de vedere al carbonului, deoarece conținutul de carbon din matricea metalică a scăzut, activitatea carbonului din matricea metalică a scăzut și ea în mod considerabil. Deoarece în nodulii de grafit activitatea carbonului este egală cu unu, înseamnă că există un gradient de activitate al carbonului, mare, între matricea metalică și nodulii de grafit, adică nodulii de grafit nu sunt în echilibru chimic cu matricea metalică. Aceasta este cauza de declanșare a dizolvării grafitului în matricea metalică din momentul în care s-au finalizat nodulii de grafit. Momentul finalizării nodurilor de grafit coincide și cu momentul stopării difuziei particulelor de carbon dinspre matricea metalică.

Dacă formarea grafitului nodular se face într-un perioadă mică de timp (conform [65] și [66], nodulii de grafit se formează, pentru o fontă dată, în timpul în care fonta se răcește, de la temperatura de 1350°C la temperatura de 1320°C), dizolvarea nodurilor de grafit se face într-o perioadă mai mare de timp, din cauza atomilor de modificador adsorbiți puternic la nodulii de grafit, de exemplu.

Dizolvarea nodurilor de grafit începe cu desprinderea de monocristale de grafit din nodulii de grafit, deoarece forțele de legătură dintre două monocristale sunt slabe – așa cum s-a prezentat deja, monocristalele de grafit se desprind din nodulul de grafit prin vibrație ultrasonică. Se apreciază că ulterior, din monocristalele de grafit se desprind straturi de atomi de grafit și, în final, se dizolvă atomii de carbon din stratul de atomi de carbon, desprins.

Dizolvarea nodurilor de grafit nu se face în mod uniform pe toată suprafața lor. Deoarece monocristalele de grafit au relativ aceeași curbura, în timpul creșterii nodurilor de grafit există tendința de așezare a monocristalelor după raza lor de curbura, luând naștere pachete de monocristale de grafit – blocuri de monocristale de grafit – care se desprind în bloc din nodulul de grafit, sau rămân în nodulul de grafit înspre finalul dizolvării



nodulilor de grafit în matricea metalică lichidă. Asemenea blocuri de monocristale de grafit care rămân în nodulii de grafit în partea finală a dizolvării, se întâlnesc în mod curent în axa termică a pereților groși de piese și au fost numite grafit chunky.

Dizolvarea nodulilor de grafit devine evidentă dacă fonta modificată se menține în stare lichidă o perioadă de timp mai mare, înainte de turnarea în forme.

Prezența atomilor de magneziu la interfața matrice metalice–nodul de grafit este foarte importantă, deoarece împiedică dizolvarea, imediat după formare, a nodulilor de grafit. Deși legea echilibrului chimic acționează din momentul finalizării nodulilor de grafit, ea este stopată, întârziată să se manifeste de către atomii de magneziu aflați în jurul nodulilor de grafit, în exemplul dat în figurile 48 și 49. De aceea, este foarte important ca elementele chimice modificatoare să nu se dizolve în matricea metalică, iar forțele de adsorbție la grafitul nodular să fie puternice.

Dacă modificatorul, la modul general, indiferent că este în stare lichidă sau în stare gazoasă la temperatura de modificare, conține elemente chimice (unul sau mai multe) care nu se dizolvă în matricea metalică, și care se adsorb la grafit, forțele de adsorbție fiind puternice, efectul de modificare este stabil în timp. Se mai menționează odată aceste elemente chimice, prezentate în figura 38, respectiv, K, Rb, Cs, Y, Ca, Ba, Mg, Sr, Li, Na, la care s-ar mai putea adăuga Ce care are capacitatea de dizolvare în fier aproape de zero și, de asemenea, Sc. Fiindcă Mg se află printre aceste elemente chimice, se poate afirma că din punctul de vedere al stabilității efectului de modificare, este un modificador foarte bun. Magneziul pune, însă, o seamă de probleme modificării, printre care, evacuarea rapidă din fonta lichidă din cauza tensiunii de vapori mari, introducerea cu dificultate în fontă etc. În ultimele decenii s-au inventat și tehnologii de introducere a magneziului în fonta lichidă, valoroase, apreciindu-se că chiar există o grupă de

tehnici de modificare cu magneziu foarte eficientă, o asemenea tehnologie urmând să fie prezentată la finalul aceste monografii. Ca regulă, tehnologiile de modificare cu modificator care conține numai magneziu, conduc la rezultate ireproșabile, conform standardelor.

Din cauză că magneziul este în stare gazoasă la temperatura de modificare a fontei și creează dificultăți ce se manifestă în principal prin evacuarea în timp scurt din baia metalică, se utilizează în compoziția chimică a modificatorilor ca element chimic foarte reactiv față de sulf, oxigen și alte elemente chimice tensioactive din fontă, însă, rolul lui principal este cel de element chimic modificator, care nu se dizolvă în fonta lichidă, și se adsoarbe puternic la grafit. Dacă fonta care se modifică are compoziția chimică necorespunzătoare – are elemente tensioactive în cantitate mare – iar magneziul este singurul element reactiv din modificator dar și element chimic modificator, el trebuie să fie într-o cantitate care să asigure atât eliminarea elementelor tensioactive cât și distribuirea la interfața matrice metalică-nodul de grafit, în stare adsorbită la suprafața nodulilor de grafit, pentru ca să împiedice dizolvarea nodulilor în matricea metalică.

În cazul pieselor cu pereți groși, există condiții de dizolvare avansată a nodulilor de grafit în matricea metalică. În circumstanțele în care modificatorul este doar magneziul, fenomenul de dizolvare al nodulilor de grafit, se apreciază, este inhibat temporar.

Dacă magneziul din modificator este însoțit de elemente chimice cu afinitatea chimică mai mare decât magneziul, față de sulf, oxigen și alte elemente chimice tensioactive iar acestea se dizolvă în fierul lichid, cum ar fi de exemplu, La, Ti, Zr etc., există situația ca nodulii de grafit să nu fie înconjurați pe toată suprafața de elemente chimice adsorbite și astfel, fenomenul de dizolvare al nodulilor de grafit să fie amorțat într-o perioadă mică de timp.

Un alt aspect ce trebuie subliniat este păstrarea în stare

gazoasă a modificadorului dacă activitatea carbonului ajunge la valoarea unu, la temperaturi mai mici. Din acest punct de vedere magneziul are temperatura de fierbere de  $1107^{\circ}\text{C}$ . Această situație reprezintă un alt mare avantaj al magneziului utilizat în modificador în proporție de 100%. Alte elemente chimice modificatoare se pot afla la temperaturi mari în stare gazoasă iar la temperaturi mai mici în stare lichidă. Așa este cazul, de exemplu, al calciului, care are temperatura de fierbere de  $1484^{\circ}\text{C}$  iar temperatura de topire de  $842^{\circ}\text{C}$ . Prin urmare, dacă fonta s-ar modifica cu un modificador ce conține calciu în proporție de 100% și atingerea valorii unu a activității carbonului s-ar realiza la temperaturi mai mici de  $1484^{\circ}\text{C}$ , mecanismul modificării nu ar mai fi cel prezentat la acest paragraf ci al celui corespunzător stării de picături a modificadorului care se va prezenta la paragraful următor. În această ordine de idei, există și elemente chimice modificatoare care se află în stare lichidă la temperaturi mari ale fontei lichide și în stare solidă, la temperaturi mai mici ale fontei lichide, această situație întâlnindu-se în cazul elementului Gd care are temperatura de topire de  $1312^{\circ}\text{C}$  și temperatura de fierbere de  $3250^{\circ}\text{C}$ .

Cu cât temperatura fontei modificate este mai mare, cu atât fenomenul de dizolvare a nodurilor de grafit în matricea metalică este mai intens, dacă fonta modificată se menține în stare lichidă.

Elementele modificatoare au capacitatea de adsorbție la grafit, ceea ce înseamnă că împiedică dizolvarea grafitului în matricea metalică dacă se află în stare adsorbită pe toată suprafața nodurilor de grafit.

În stare adsorbită, atomii de magneziu nu părăsesc baia metalică în care nu se dizolvă deoarece există forțe de legătură între particulele de magneziu și atomii de carbon. Dacă nodulii de grafit nu sunt acoperiți pe toată suprafața cu particule de magneziu, dizolvarea straturilor de atomi de carbon, a

monocristalelor de grafit și a pachetelor de monocristale de grafit determină aducerea particulelor de Mg în stare ca atare, neadsorbită, ceea ce conduce la eliminarea lor din fonta lichidă fiindcă nu se dizolvă în aceasta. Atunci când ajung la suprafața băii metalice, particulele de magneziu ard cu oxigenul din atmosfera gazoasă de deasupra băii metalice, transformându-se în MgO. Același lucru se întâmplă și cu celelalte elemente chimice modificatoare care nu se dizolvă în fonta lichidă și care au afinitate mare față de oxigen. În figura 38 este reprezentat și coeficientul de distribuție în carbon, care exprimă și proprietatea elementelor chimice de a se adsorbi la grafit sau de a se absorbi în grafit. Din această figură rezultă că elementele ce nu se dizolvă în fier și au capacitatea de adsorbție la grafit sunt următoarele: Sc, Sr, Mg, Gd, Ca, Ba, Y, Cs, Rb, K dar și La și Ce. Se pare că aceste elemente chimice sunt cele mai bune elemente chimice modificatoare.

Fenomenul de dizolvare a nodulilor de grafit este accentuat la interfața fontă modificată – vopseua refractară sau amestec de formare, inclusiv amestec de miez, pe bază de bioxid de siliciu. Astfel, de exemplu, sulful din vopseua refractară difuzează în fonta modificată turnată, pe o adâncime de 0,2...0,8 mm. Pe această adâncime, particulele de sulf interacționează chimic cu particulele de magneziu adsorbite la nodulii de grafit, formând MgS. În felul acesta, iau naștere zone, pe suprafața nodulilor de grafit, fără particule de magneziu adsorbite, zona care se dizolvă în matricea metalică într-o perioadă de timp mică. În ceea ce privește SiO<sub>2</sub> din amestecul de formare sau de miez, intervine reducerea lui cu elemente chimice modificatoare adsorbite la grafitul nodular, elemente ce au afinitatea chimică față de oxigen mai mare decât cea a siliciului (Ca, La, Ce și Mg – fig. 44). Prin reducere se formează MgO, de exemplu, producându-se apariția de zone de pe suprafața nodulilor de grafit, libere, fără elemente adsorbite. Consecința este dizolvarea parțială a nodulilor

de grafit, așa încât, pe adâncimea menționată, grafitul devine compactizat sau chiar lamelar. Fenomenul prezentat se întâmplă și la fonta cu grafit compactizat sau cu alte forme de grafit obținute prin modificare.

S-a precizat că după finalizarea unui nodul de grafit, teoretic ar trebui să înceapă difuzia particulelor de carbon dinspre nodulul de grafit înspre matricea metalică, însă, sunt și factori care întârzie sau chiar inhibă această difuzie – particulele de Mg sau alte elemente modificatoare care se află în stare adsorbită la nodulul de grafit. În același timp ar trebui, sub incidența aceleași legi de tendință spre echilibrul chimic, ca și alte elemente chimice să înceapă să difuzeze în nodulii de grafit. În cazul în care nodulii de grafit sunt înconjurați pe toată suprafața de particule de magneziu, de exemplu, celelalte particule de elemente care se află în matricea metalică nu pot difuza în nodulii de grafit. Această situație reprezintă un alt avantaj al magneziului atunci când se utilizează în modulator în proporție de 100%. Dacă pe suprafața nodulului de grafit sunt zone fără particule de Mg, de exemplu, prin acele zone difuzează în nodulul de grafit elemente chimice din matricea metalică, cum ar fi Fe, Si, Mn, dacă fonta este nealiată și elemente chimice de aliere, dacă fonta este aliată. Se precizează că există spații mari în nodulii de grafit pentru difuzia elementelor chimice în ei, spațiile dintre monocristalele de grafit fiind reprezentative în acest sens.

Între cantitatea de modulator și cantitatea de carbon din fontă, trebuie să existe un raport bine definit, indiferent de starea de agregare a modulatorului la temperatura de modificare.

Dacă există situația de cantitate mică de modulator în matricea metalică lichidă, după formarea nodulilor de grafit, există o cantitate mai mare de carbon în matricea metalică, ceea ce determină ca la transformarea eutectică, dacă fonta este hipoeutectică, să se formeze germeni de grafit care vor crește sub formă de monocristale cu aspect de foiță – lamelar (matricea

metalică se solidifică în calitate de fontă hipoeutectică, de exemplu). Cu cât cantitatea de modificador este mai mică, cu atât este mare cantitatea de grafit lamelar din structura fontei hipoeutectice sau eutectice, de exemplu. O cantitate mică de modificador asimilată în fonta lichidă poate fi cauzată de tehnica de introducere a modificadorului în baia metalică. Dincolo de particularitățile tehnicilor de introducere a modificadorului în baia metalică, se află factorul principal care intervine în reglarea cantității de modificador care se află în fontă în momentul în care activitatea carbonului ajunge la valoarea unu – activitatea termodinamică a grafitului. Cu cât activitatea carbonului ajunge la valoarea unu la temperaturi mai mici, cu atât este mai mare cantitatea de bule de modificador care se elimină din baia metalică.

În cazul modificadorului în stare gazoasă la temperatura de modificare, nu are importanță natura modificadorului din punctul de vedere al vitezei de ascensiune deoarece densitatea unui gaz este foarte mică și este de același ordin de mărime pentru toate compozițiile. În schimb, în cazul modificadorului în stare lichidă la temperatura de modificare, viteza de ascensiune a picăturilor de modificador prin matricea metalică, depinde semnificativ de densitatea picăturilor, așa cum se va prezenta la paragraful următor.

Așa cum s-a mai subliniat, factorii care acționează asupra activității carbonului sunt micșorarea presiunii de deasupra băii metalice, micșorarea temperaturii matricei metalice și compoziția chimică a matricei metalice (a fontei lichide ce se supune modificării). Dacă acești trei factori nu au valori corespunzătoare, activitatea carbonului este mică. Deoarece temperatura oricum se micșorează în oala de turnare sau în formă – inclusiv în utilaje speciale de modificare –, rezultă că trebuie acționat concret asupra micșorării presiunii de deasupra băii metalice și asupra compoziției chimice a fontei lichide. Deoarece, în practică, există factorul de eficiență economică, de obținere a unui material

metalic cu costuri minime, agentul economic preferă să renunțe la costurile implicate de obținerea atmosferei depresurizate și apelează doar la reglarea compoziției chimice a fontei. Așa cum deja s-a prezentat, este important ca fonta să conțină elemente chimice care măresc semnificativ activitatea carbonului (dacă fonta este nealiată, acest element chimic se numește siliciu) și să conțină elemente chimice superficial active în cantități cât mai mici posibil – ideal, urme.

În cazul în care activitatea carbonului ajunge la valoarea unui într-o perioadă mai mare de timp, pierderile de bule de modificador sunt cu atât mai mari – mai mari și cu cât viteza de ascensiune a bulelor prin matricea metalică lichidă este mai mare.

Conform relației (20), viteza de ascensiune depinde cel mai mult de raza bulelor de modificador – depinde de pătratul acesteia. Prin urmare, bule de dimensiuni mari determină viteză de ascensiune mare iar bule de dimensiuni mici determină viteză de ascensiune mică.

Într-o baie metalică, mărimea unei bule este dată și de mărimea presiunii din aceasta care este definită de relația (17). Cu cât presiunea din bulă este mai mare, cu atât mărimea este mai mică iar viteza de ascensiune prin matricea metalică este mai mică.

Relația (17) arată că presiunea din bulă este cu atât mai mare cu atât suprapresiunea este mai mare, înălțimea băii metalice de deasupra bulei este mai mare și cu cât tensiunea interfațială matrice metalică-aer ( $\sigma_1$ ) este mai mare. Factorul suprapresiune este în contradicție cu micșorarea activității carbonului, ceea ce înseamnă că activitatea carbonului ajunge la valoarea unui la temperaturi și mai mici. În acest caz, se pare că importanța mai mare are micșorarea vitezei de ascensiune a bulelor de modificador deoarece în expresia ei, raza unei bule figurează la puterea a doua. Așadar, modificarea fontei în atmosferă de suprapresiune, determină un randament de asimilare mai mare pentru modificador.

Relația (17) arată că cu cât înălțimea băii metalice este mai mare, cu atât presiunea metalostatică este mai mare iar mărimea bulelor de modifikator, mai mică. Această situație este asigurată în practică prin utilizarea de oale de turnare cu grad de zveltețe mare – diametrul mai mic și înălțimea mai mare. De aici rezultă că nu se recomandă modificarea fontei în oale de turnare de capacități mici, din cauza înălțimii mici a băii metalice. De asemenea, nu se recomandă nici modificarea în formă, unde, înălțimea băii metalice este foarte mică. În plus, în formă, dacă elementul chimic modifikator se caracterizează printr-o tensiune de vapori mare, așa cum este cazul magneziului, de exemplu, există pericolul de distrugere a formei.

Aceeași relație (17) arată că, cu cât este mai mare tensiunea interfazică matrice metalică-aer ( $\sigma_{ma}$ ,  $\sigma_1$ ), cu atât presiunea din bulă este mai mare și cu atât bula are dimensiuni mai mici. Prin urmare, factorul  $\sigma_{ma}$  are o influență mare asupra mărimii bulelor, mai ales că figurează într-un termen cu coeficientul 2. Așa se deduce că este foarte important ca fonta care urmează să se modifice să nu conțină elemente chimice superficial active decât în cantități foarte mici – ca urme – sau modifikatorul să conțină elemente chimice reactive, cu afinitate chimică foarte mare față de elementele superficial active din matricea metalică lichidă, respectiv mai mare decât elementul chimic modifikator de bază din compoziția chimică a modifikatorului. Așadar, se conturează rolul negativ semnificativ pe care îl au elementele chimice superficial active din fonta propusă spre modificare, elemente numite în literatura de specialitate ca fiind elemente antimodificatoare. Atenția maximă trebuie acordată elementelor superficiale active care se întâlnesc în mod curent în fonte, respectiv sulfului și oxigenului dar și titanului care se întâlnește în multe minereuri de fier ce stau la baza obținerii fontelor brute în furnal.

Foarte importantă este mărimea unei bule de modifikator



prin prisma numărului de particule de modificador din bule.

Dacă o bulă de modificador își mărește volumul, înseamnă că se micșorează densitatea bulei, dar înseamnă și că se mărește nodulul de grafit care se obține. Prin urmare, are loc mărirea nodulului de grafit, însă, în circumstanțele în care numărul de particule de modificador este constant. Așadar, cu cât o bulă de modificador se mărește mai mult, cu atât nodulul de grafit care se obține va avea o suprafață mai mare fără particule de modificador adsorbite. În aceste condiții, procesul de dizolvare al nodulilor de grafit în matricea metalică lichidă devine unul evident, așa cum se întâmplă în cazul grafitului remanent. Din acest punct de vedere, este de preferat modificarea în formă (înălțimea băii metalice este foarte mică) și modificarea în oala de turnare cu înălțimea mică. De aici rezultă că mărirea bulelor de modificador este foarte importantă, intervenind necesitatea ca bulele să aibă o mărime în așa fel încât, după formarea nodulilor de grafit, particulele de modificador să aibă o densitate cât mai mare pe suprafața nodulilor de grafit. În felul acesta, procesul de dizolvare a nodulilor de grafit în matricea metalică poate fi inhibat.

Este de dorit să se poată calcula corelația optimă între mărirea bulei și numărul de particule de modificador în așa fel încât după finalizarea creșterii nodulului de grafit, nodulul de grafit să fie înconjurat pe toată suprafața de particule de modificador în stare de adsorbție. Așa se conturează obligativitatea ca elementele chimice modificatoare să aibă o mare capacitate de adsorbție la grafit, în caz contrar, nodulii de grafit dizolvându-se relativ ușor în matricea metalică lichidă. Acest lucru se întâmplă cu atât mai ușor cu cât, la scară industrială, fonta se modifică în oale de turnare de capacități mari, se fac diverse manevre cu oala ce conține fontă modificată, formele sunt în general mici, ceea ce înseamnă că și timpul de turnare este mare, toate acestea determinând perioade mari de timp de menținere a fontei modificate, în stare lichidă, după modificare. Consecința este

posibila compromitere a modificării.

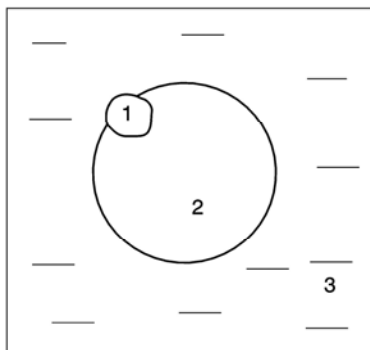
Din punctul de vedere al păstrării mărimii bulelor de modificador pentru ca particulele de modificador să acopere toată suprafața nodurilor de grafit, modificarea în formă este recomandată pentru absența dizolvării nodurilor de grafit.

Dacă s-ar limita condițiile ce trebuie îndeplinite de elementele chimice modificatoare la capacitatea de a nu se dizolva în matricea metalică sau de a se dizolva în aceasta foarte puțin, ar trebui ca și elementele chimice Kr, Ar, Ne și He alături de F, de exemplu, să fie elemente chimice modificatoare. Aceste elemente chimice, însă, sunt inerte, forțele de adsorbție fiind inexistente. Ca atare, aceste elemente chimice nu pot fi modificatoare.

Elementele chimice care se dizolvă în grafit nu sunt elemente chimice modificatoare.

Dacă, în fonta modificată se introduc elemente chimice superficial active imediat după finalizarea formării nodurilor de grafit, se micșorează tensiunea interfazică matrice metalică-noduli de grafit, ceea ce conduce la mărirea stabilității nodurilor de grafit în matricea metalică – se mărește umectarea nodurilor de grafit de către matricea metalică, ceea ce înseamnă că crește efectul de modificare.

În cazul în care modificarea se face în formă, înălțimea băii metalice este mică semnificativ. Această consecință determină micșorarea presiunii metalostatice, și, astfel, creșterea dimensiunilor bulelor de modificador.



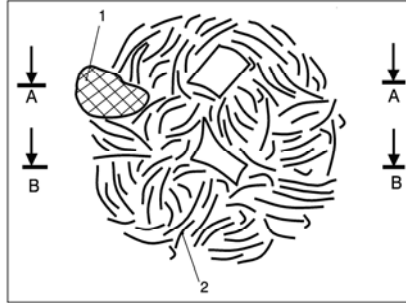
**Fig.55. Schița unui ansamblu incluziune nemetalică-bulă.**

**1 – incluziunea nemetalică (compus chimic); 2 – bula de modifikator;  
3 – matricea metalică.**

Elementele chimice modificatoare din bulele de modifikator au afinitatea chimică față de unele elemente chimice din matricea metalică, foarte mare. Prin urmare, în timpul ascensiunii prin matricea metalică, o parte din particulele de modifikator interacționează chimic cu elementele chimice din matricea metalică față de care au afinitate chimică foarte mare. Astfel, iau naștere compuși chimici care nu sunt în stare gazoasă, ceea ce înseamnă că au densitatea mult mai mare decât a bulelor de modifikator. Prin urmare, ia naștere un ansamblu incluziune nemetalică (compus chimic)-bulă, ca în figura 55. Ansamblul format are o viteză de ascensiune mai mică decât bula de modifikator, ceea ce înseamnă că rămâne în matricea metalică lichidă și participă la formarea nodurilor de grafit. În figura 56 se prezintă, schematic, un nodul de grafit care include și o incluziune nemetalică.

Dacă în nodulul de grafit din figura 56 se face o secțiune prin planul A-A, de exemplu, la microsonda electronică, s-ar pune în evidență elementele chimice din incluziunea nemetalică 1 și din

nodulul de grafit. Dacă secțiunea s-ar face prin planul B-B, s-ar pune în evidență doar elementele chimice specifice nodulului de grafit.



**Fig.56. Schița unui nodul de grafit care include și o incluziune nemetalică. 1 – incluziune nemetalică; 2 – monocristal de grafit; A-A – plan de secționare; B-B – plan de secționare.**

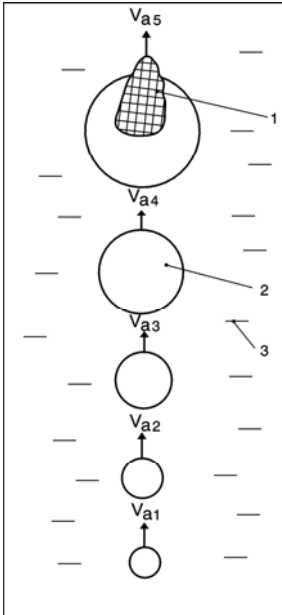
Într-o fontă tehnică pot exista o serie de incluziuni nemetalice solide, de exemplu, care, odată formate, au densitatea mai mică decât densitatea matricei metalice, în general, dar acceptându-se și incluziuni nemetalice cu densitatea egală cu a matricei metalice sau mai mare decât cea a matricei metalice. Deoarece bulele de modificador au densitatea foarte mică, viteza lor de ascensiune prin matricea metalică este mult mai mare decât viteza de ascensiune a incluziunilor nemetalice. Prin urmare, o bulă de modificador, în drumul său ascensional, va avea un impact mecanic cu o incluziune nemetalică, rezultând un ansamblu incluziune nemetalică-bulă de modificador, ansamblu care își continuă drumul ascensional, însă cu o viteză mult mai mică decât viteza de ascensiune a bulei de modificador, ca în figura 57. Se observă din figura 57, că, odată cu deplasarea pe verticală, înspre partea superioară a matricei metalice, bula de modificador își mărește volumul ceea ce înseamnă că își mărește și viteza de ascensiune, fiind îndeplinită inegalitatea (86). Din momentul în

care s-a produs joncțiunea bulă de modificador-incluziune nemetalică, viteza de ascensiune a ansamblului incluziune nemetalică-bulă de modificador ( $V_{a5}$ ) devine mai mică decât viteza bulei de modificador de la cota 4 ( $V_{a4}$ ). Astfel, posibilitatea ca ansamblul incluziune metalică-bulă de modificador să rămână în baia metalică crește, nodulul de grafit crescând și finalizându-se ca în figura 56.

$$V_{a4} > V_{a3} > V_{a2} > V_{a1}, \quad (86)$$

în care,  $V_{a1}$ ,  $V_{a2}$ ,  $V_{a3}$ ,  $V_{a4}$  reprezintă vitezele de ascensiune ale bulei de modificador la cotele egale cu 1, 2, 3 și 4, cote ce se raportează la partea inferioară a băii metalice ( $1 < 2 < 3 < 4$ ).

Poziția incluziunii nemetalice față de nodulul de grafit, prezentată în figura 56, denotă că sunt foarte multe plane de secționare care nu pun în evidență prezența incluziunilor nemetalice în zona marginală a nodulului de grafit.



**Fig.57. Schema joncțiunii unei bule de modificador cu o incluziune nemetalică și formarea unui ansamblu incluziune nemetalică-bulă de modificador. 1 – incluziune nemetalică; 2 – bulă de modificador; 3 – matricea metalică.**

Antrenarea de incluziuni nemetalice prezente în matricea metalică lichidă de către bulele de modificador este posibilă având în vedere rolul pe care îl joacă etapa de fierbere prin bulele de monooxid de carbon care se formează în baia de oțel și care antrenează în drumul lor ascensional și incluziuni nemetalice, la purificarea oțelului, [70], [14], [71], [18]. Se estimează că și picăturile de fază 2 antrenează incluziuni nemetalice, deși

între particulele din picături sunt forțe de atracție mari – cazul când densitatea picăturilor este mai mică decât densitatea matricei metalice.

Dacă densitatea incluziunilor nemetalice este mai mare decât densitatea matricei metalice, ceea ce conferă incluziunilor nemetalice o traiectorie descendentă, formarea ansamblului incluziune nemetalică-bulă de modificador, este posibilă, după formare, ansamblul respectiv având o traiectorie ascendentă.

### **2.8.1.2. Faza 2 în stare lichidă**

În acest caz, modificadorul se află la temperatura de modificador în stare lichidă, îndeplinind inegalitățile (24) și (25).

Modificadorul ar putea fi format dintr-un element chimic

– Ca, Ce, Ba etc. – sau din mai multe elemente chimice.

Dacă modificatorul ar fi format doar din Ca, deoarece densitatea lui este de circa  $1,55 \text{ g/cm}^3$ , picăturile de Ca s-ar elimina într-o perioadă mică de timp iar randamentul de modificare s-ar obține mic. Calciul îndeplinește condițiile esențiale de modificare – nu se dizolvă în fier și are capacitatea de adsorbție la grafit. Ca este un element chimic modificador de aceeași factură ca și magneziul. Pentru a mări densitatea modificadorului, Ca se utilizează sub formă de prealiaj cu Cu care are densitatea de  $8,89 \text{ g/cm}^3$ , dar și, de exemplu, cu Si ce are densitatea de  $2,33 \text{ g/cm}^3$ , [72], [73], în acest de al doilea caz, și din alte motive care vor fi prezentate în această monografie.

Sursele [74] și [75] afirmă că există dificultăți în obținerea fontei cu grafit nodular prin modificare numai cu calciu. Figura 38 arată că elementul chimic Ca are capacitate de dizolvare în fier mai mică decât magneziul, deci, este un element modificador superior magneziului din acest punct de vedere. Din aceeași figură 38, rezultă că elementul Ca are coeficientul de distribuție în carbon mai mare decât cel al magneziului, ceea ce înseamnă că se adsoarbe mai puțin bine decât magneziul. Consecința practică a acestei diferențe constă în dizolvarea nodulilor de grafit în matricea metalică într-o perioadă de timp mai mică decât în cazul modificării fontei doar cu Mg. Deosebirea dintre Ca și Mg în ceea ce privește capacitatea de dizolvare în fier și capacitatea de adsorbție la grafit, sunt, însă, mici. În schimb, rămân consecințele legate de influența asupra modificării a stărilor de bulă și picătură ale modificadorului prezentate la paragrafele 1.2.3.1., 1.2.3.2 și 2.8.1.1. Consecințele esențiale sunt că în cazul modificadorilor sub formă de bule, nodulii de grafit se obțin cu o geometrie relativ sferică iar în cazul modificadorilor sub formă de picături, geometria nodulilor de grafit este foarte sensibilă la mărirea tensiunii interfazice matrice metalică-picătură de modificador ( $\sigma_{12}$ ), respectiv, la mărimi mari ale tensiunii interfazice,  $\sigma_{12}$ ,

corespunzând grade mari de compactitate ale nodurilor de grafit iar la mărimi mici ale tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  corespunzând grade mici de compactitate ale nodurilor de grafit. Prin grade mici de compactitate, se înțeleg și geometrii ale agregatelor policristaline de grafit, altele decât cele care se asociază cu grafitul nodular, respectiv, grafitul coral, grafitul compactizat cunoscut sub denumirea de grafit compactizat/vermicular etc. În consecință, este normal ca sursele [74] și [75] să fie circumspecte în ceea ce privește obținerea grafitului nodular prin modificare doar cu calciu, deoarece dacă fonta care se modifică conține elemente superficial active cum ar fi Te, Se, S, O, Co, Pb, Sb etc., figura 47, în cantități semnificative, tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  se micșorează, picăturile de modificador schimbându-și geometria sferică în geometrii cu suprafața mai mare, respectiv cu grad de compactitate mai mic. Importantă este și particularitatea că elementele chimice modificatoare au afinitatea chimică față de elementele chimice superficial active diferită, ceea ce înseamnă că și efectul asupra modificării fontei în vederea obținerii grafitului nodular, este diferit.

Ceriul este un alt element chimic modificador reprezentativ, densitatea lui fiind de  $6,768 \text{ g/cm}^3$ , adică mare, de același ordin de mărime cu densitatea fontei. Consecința densității mari este viteza mică de ascensiune a picăturilor de Ce. Ceriul se dizolvă foarte puțin în fier, însă, mai mult decât magneziul și calciul. Capacitatea de adsorbție a ceriului la grafit este mai mică decât a calciului, dar mai mare decât a magneziului, în cazul în care formează  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Capacitatea de dezoxidare a magneziului scade cu atât mai mult cu cât temperatura fontei lichide este mai mare (figura 44). Prin urmare, dacă fonta care trebuie modificată are un conținut de oxigen mai mare, ceriul trebuie utilizat sub formă de prealiaj care trebuie să conțină La, Ca, alte pământuri rare, aceste elemente chimice consumându-se pentru dezoxidare. În ceea ce privește afinitatea chimică față de sulf, din figura 40



rezultă că ceriul are cea mai bună afinitate chimică, mai mare decât a calciului și mult mai mare decât a magneziului, de exemplu. Prin urmare, dacă fonta care se supune modificării are conținutul de sulf mai mare, ceriul se consumă pentru desulfurare. În acest caz se impune utilizarea unei cantități de ceriu, mai mari. Dacă se utilizează pentru modificare fontă cu un conținut mai mare de sulf, în circumstanțele în care cantitatea de ceriu este mică, randamentul de modificare cu ceriu este mic.

Primul avantaj al modificadorului în stare lichidă la temperatura de modificare, este densitatea mult mai mare decât a modificadorului în stare gazoasă la temperatura de modificare, ceea ce generează viteze de ascensiune prin matricea metalică a picăturilor mai mici decât vitezele de ascensiune ale bulelor de modificador.

Al doilea avantaj al modificadorului în stare lichidă la temperatura de modificare, este calitatea de a se putea varia tensiunea interfazică matrice metalică-picătură de modificador,  $\sigma_{12}$ , și în felul acesta, calitatea de a se varia geometria picăturilor de modificador.

Tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  (se folosesc indicii de la paragraful 1, respectiv faza 1 și faza 2) se determină cu relația (50).

Unghiul de umectare are valoarea de  $180^\circ$  în condiții de nemiscibilitate dintre matricea metalică și picăturile de modificador.

Condiția ca să existe sistemul metalic format din fazele 1 și 2, este ca fazele 1 și 2 să nu fie miscibile.

În cazul în care unghiul de umectare dintre matricea metalică și picăturile de modificador are valoarea de  $180^\circ\text{C}$ , tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  se calculează cu relația (51).

Atunci când tensiunile  $\sigma_1$  și  $\sigma_2$  au valori maxime, fazele 1 și 2 nu sunt miscibile.

Condiția de nemiscibilitate dintre fazele 1 și 2 este

asigurată în cazul valorilor maxime ale tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  (relația 51).

Picăturile de modificador au geometria sferică numai în cazul în care tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  are valori foarte mari. Prin urmare, grafitul nodular se obține numai în cazul în care tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  are valori foarte mari – unghiul de umectare al picăturilor de modificador de către matricea metalică are valoarea de  $180^\circ$ .

În practică există foarte multe variante de modificador care determină obținerea grafitului nodular.

În cazul modificării fontei în vederea obținerii grafitului nodular, în general, se utilizează modificadori care au densitatea mai mică decât a matricei metalice. Se consideră densitatea matricei metalice nealiată ca având valoarea de referință de  $6,9 \text{ g/cm}^3$ . Există, însă, și modificadori care au densitatea egală cu a fontei lichide și mai mare decât a fontei lichide. În tabelul 9, se prezintă câțiva modificadori – compoziția chimică, densitatea și temperatura de topire, [22].

Sursa [76] afirmă că cel mai utilizat modificador este din sistemul Fe-Si-Mg, care conține și Ca (0,2-4,0%) și, de asemenea, Ce (maximum 1%). Sursa [77] susține că efectele maxime ale modificării se obțin utilizând modificadori pe bază de Mg, Ca, Si, Fe, E.P.R., cu sau fără Ba (E.P.R.=elemente de pământuri rare), iar sursa [78] susține modificadorul ce conține 35,8% E.P.R., 45% siliciu, 4,3% Al și în rest fier.

Sursa [79] propune modificarea în două trepte, respectiv, în prima treaptă modificarea făcându-se cu feroceriu iar treapta a doua (în formă) modificarea făcându-se cu un prealiāj ce conține Si, Mg, Ca și Fe.

Tabelul 9

**Compoziția chimică, densitatea și temperatura de topire, ale câtorva modificatori.**

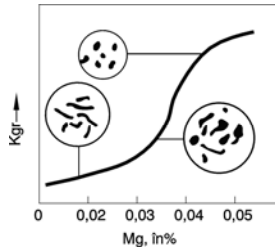
| Simbolul modificatorului | Compoziția chimică, în % |       |         |         |          |                                | Densitatea, în g/cm <sup>3</sup> | Temperatura de topire, în °C |
|--------------------------|--------------------------|-------|---------|---------|----------|--------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
|                          | Mg                       | Ni    | Cu      | Si      | Ca       | Alte elemente                  |                                  |                              |
| Ni-Mg                    | 5-20                     | 80-95 | -       | -       | -        | eventual, 1%Ce                 | 7,5 (10%Mg)<br>6,5 (15%Mg)       | 1060-1100                    |
| Ni-Si-Mg                 | 15-18                    | 50-55 | -       | 25-30   | -        | -                              | 5-6                              | 1050-1100                    |
| Ni-Si-Ca-Mg              | 25-32                    | 40    | -       | max. 30 | max. 5   | -                              | 5-6                              | 1050-1100                    |
| Ni-Si-Fe-Mg              | 5-15                     | 20-50 | -       | rest    | -        | Fe și Si în rest               | 5-6                              | 1050-1100                    |
| Ni-Fe-Mg                 | 5-17                     | 10-45 | -       | -       | -        | min.50 Fe                      | 6,4-7,5                          | 1040-1100                    |
| Ni-Cr-Mg                 | 5-15                     | 65-75 | -       | -       | -        | max.20 Cr, max. 5Fe            | 7,4                              | 1080-1120                    |
| Cu-Mg                    | 15-50                    | -     | min. 50 | -       | -        | -                              | 6,00-6,75                        | 720-740                      |
| Cu-Ni-Mg                 | 20                       | 10-15 | 30      | -       | -        | Fe în rest                     |                                  | 980-1060                     |
| Cu-Ni-Fe-Mg              | 5-20                     | 10-45 | rest    | -       | -        | max.15 Fe                      |                                  |                              |
| Fe-Si-Mg                 | 5-15                     | -     | -       | 44-48   | 1-2,5    | eventual, 0,8-1 Ce; Fe în rest | 3,0-4,5                          | 1020-1160                    |
| Fe-Si-Mg                 | 5-30                     | -     | -       | 45-75   | max. 1,5 | max.1 Ce, Fe în rest           |                                  |                              |
| Ca-Si-Mg                 | 5-30                     | -     | -       | 40-65   | 10-35    | Fe în rest                     | 2,3-2,45                         | 880-950                      |
| Ca-Si-Ni-Mg              | 5-15                     | -     | -       | 45      | 5-15     | 15Ni, Fe în rest               | 2,5-3,5                          | 950-1050                     |

În vederea obținerii grafitului nodular se impun următoarele două condiții principale:

– modificatorul și fonta lichidă ce trebuie să se modifice nu trebuie să conțină elemente chimice superficial active, deoarece acestea se concentrează în interfața matrice metalică-picături de modificador și micșorează tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$ , consecința fiind mărirea suprafeței picăturilor de modificador, adică micșorarea gradului de sfericitate al picăturilor. Concret, modificadorul și fonta lichidă nu trebuie să conțină Te, As, Sb, Sn, Al, In, Cd, Ag, Ti, Pb, Bi, Ga, B, N, O, H, S, Se, Cu etc. În cazul în care aceste elemente chimice sunt conținute de modificador și fonta lichidă, conținutul lor trebuie să fie mai mic decât o concentrație critică, respectiv concentrația până la care tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  nu se micșorează semnificativ;

– elementele chimice modificatoare din compoziția chimică a modificadorului trebuie să asigure adsorbția pe toată suprafața nodulilor de grafit, în așa fel încât fenomenul de dizolvare a nodulilor de grafit să întârzie foarte mult. În cazul în care cantitatea de modificador este mică, rămân zone de pe suprafața nodulilor de grafit care nu conțin elemente chimice modificatoare, în acele zone având loc dizolvarea grafitului în matricea metalică. În literatura de specialitate, elementele chimice modificatoare care rămân adsorbite la grafitul nodular se numesc elemente chimice modificatoare remanente (magneziu remanent, ceriu remanent etc.). Așa se face legătura cu corespondența dintre gradul de nodulizare al grafitului și cantitatea de element modificador remanent, situație prezentată de sursa [3] în figura 58, unde se observă că la un conținut de magneziu remanent de circa 0,02% corespunde grafit lamelar, la un conținut de magneziu remanent de circa 0,035% corespunde grafit cu gradele de compactitate intermediare între cele corespunzătoare grafitului lamelar și grafitului nodular iar la un conținut de magneziu remanent de circa 0,045% corespunde grafit nodular (gradul de

compactitate al grafitului reprezintă raportul dintre lungimea și grosimea unui agregat policristalin de grafit).



**Fig.58. Influența conținutului de magneziu remanent (Mg) asupra gradului de compactitate al grafitului (Kgr), [3].**

Elementele chimice modificatoare au densitatea, în general, foarte mică, ceea ce impune ca aceste elemente chimice să fie prezente în modificador dar într-o matrice constituită din elemente care să aibă densitate mare și să nu micșoreze tensiunea interfacială  $\sigma_{12}$ . Asemenea elemente matrice, conform figurii 47, ar fi nichelul, siliciul și cuprul, aceste elemente chimice fiind și elemente chimice grafitizante, adică elemente care determină cristalizarea fontei în sistemul stabil – determină evitarea separării din lichid a cementitei libere. Elementele chimice modificatoare, au caracter antigrafitizant, determină separarea din lichid a cementitei libere și, astfel, impun tratarea fontei, după modificare, cu elemente chimice ce au caracter puternic grafitizant. În literatura de specialitate, [3], chiar se precizează existența unei a doua etape în tehnologia de modificare, etapă numită de modificare grafitizantă sau de postmodificare. În realitate, conținutul de elemente modificatoare este foarte mic și, ca atare, consecințele caracterului antigrafitizant sunt nesemnificative. Așa cum se va prezenta în continuare, cementita liberă apare din cauza solidificării și răcirii în stare solidă a matricei metalice ca un oțel hipereutectoid. Ca element de matrice în modificador se utilizează

și fierul. Din tabelul 9, se observă că siliciul variază în modulator între limitele 25-27%, în timp ce fierul depășește limita de 50%, nichelul ajunge până la 95% iar cuprul depășește concentrația de 50%, în cazurile în care aceste elemente se utilizează ca elemente matrice.



**Fig.59. Nodul de grafit obținut prin modificarea fontei cu un modulator care conține Ca, Ce și Mg. ○ – particule de Ca; ● – particule de Mg; r – particule de Ce; fondul alb din jurul nodului de grafit reprezintă matricea metalică.**

În cazul în care densitatea modulatorului este mai mică decât densitatea matricei metalice, mecanismul de formare a nodurilor de grafit este cel prezentat în figura 48, atunci când modulatorul conține ca element chimic modulator magneziul. În cazul în care modulatorul conține ca elemente modificatoare Ca, Ce și Mg, secvența a IX-a din figura 48 arată ca în figura 59 (un arc de cerc reprezintă un monocristal de grafit în secțiune transversală iar figurile neregulate reprezintă monocristale de grafit în secțiune longitudinală).

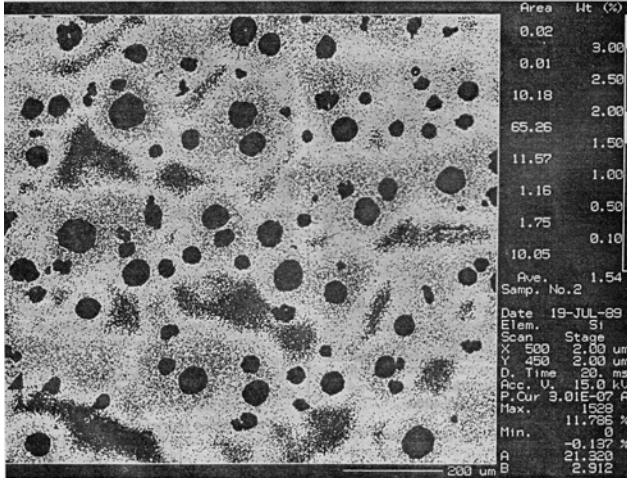
În timpul creșterii nodulului de grafit – figura 48 – odată cu creșterea monocristalelor de grafit în picătură, particulele elementelor chimice din compoziția chimică a modulatorului

difuzează în afara picăturii. Astfel, elementele chimice modificatoare nedizolvându-se în matricea metalică rămân la interfața matrice metalică-picătură de modificator iar elementele chimice matrice se dizolvă în matricea metalică, după caz, adică cele care se află în matricea metalică într-o proporție mai mică, sau cu mult mai mică, decât în modificator. Așa, se poate observa în figura 60, cum particulele de siliciu din modificator se distribuie în matricea metalică, însă, în apropierea nodulilor de grafit. În figura 60, prezența particulelor de siliciu este marcată cu culoare albă. Prin comparație cu repartizarea particulelor de magneziu din figura 50, se observă în figura 60 o cantitate mult mai mare de particule de siliciu, ceea ce ar însemna, de exemplu, că proporția de siliciu din modificator poate depăși chiar 50%, evident, la această cantitate de siliciu adăugându-se și cele 2-3% de siliciu din matricea metalică, dinainte de modificare, de exemplu (concret, în figura 60, conform [4], cantitatea mare de particule de siliciu s-a asigurat prin inoculare).

În cazul în care densitatea picăturilor de modificator este egală cu densitatea matricei metalice, din momentul declanșării difuziei particulelor de carbon înspre picăturile de modificator, densitatea matricei metalice începe să crească deoarece densitatea carbonului este mai mică decât densitatea fierului. Prin urmare, germenii de grafit vor crește în picăturile de modificator deoarece energia de creștere este mai mică în mediul în care densitatea este mai mică. Mecanismul de formare al nodulilor de grafit este cel prezentat în figurile 48 și 59.

În cazul în care densitatea picăturilor de modificator este mai mare decât densitatea matricei metalice, germenii de grafit vor crește în matricea metalică fiindcă în aceasta energia de creștere este minimă. În figura 61 se prezintă mecanismul de formare al nodulilor de grafit în acest caz. Mărimea tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  are implicații și asupra mărimii picăturilor de modificator. Dacă tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  are valori foarte mari, picăturile de

modificator vor avea o mărime foarte mică. La aceeași cantitate de carbon disponibilă în fontă, are importanță mărimea picăturilor de modificator.



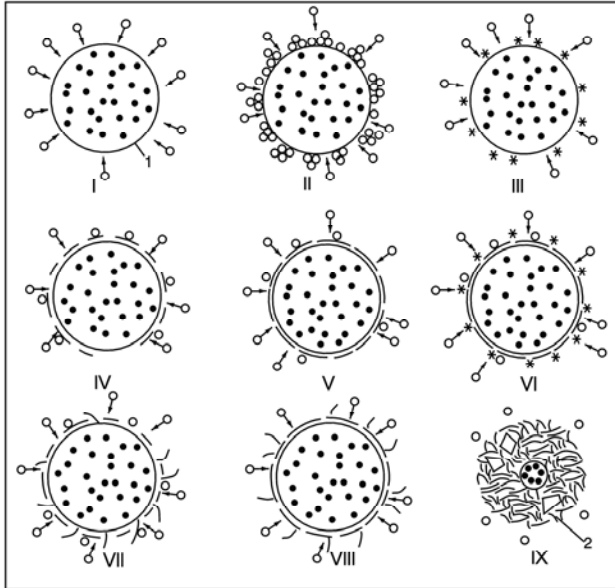
**Fig.60. Repartizarea particulelor de siliciu, în matricea metalică, în vecinătatea nodurilor de grafit, [4].**

Dacă mărimea picăturilor de modificator este mică, se mărește probabilitatea de obținere a nodurilor de grafit. Din figura 61 se observă că monocristalele de grafit au dimensiuni mici din cauză că și picăturile de modificator au dimensiuni mici. În acest caz grosimea haloului de grafit din jurul picăturilor de grafit este mare. Deoarece, particulele de modificator nu se află în stare adsorbită la grafitul nodular, dizolvarea nodurilor de grafit se realizează foarte ușor, știut fiind faptul că nodulii de grafit sunt în afara echilibrului termodinamic, excepțiile fiind cele prezentate la paragraful anterior.

Dacă mărimea picăturilor de modificator este mare, se micșorează probabilitatea de obținere a nodurilor de grafit. Cauza trebuie căutată în micșorarea grosimii haloului de grafit din jurul



picăturilor de modificador, în forțele de legătură slabe dintre monocristalele de grafit și, evident, în faptul că nodulii de grafit sunt în afara echilibrului termodinamic cu excepția cazurilor menționate la aliniatul anterior. Însă, cauza principală este absența elementelor chimice modificatoare, în stare adsorbită, de la suprafața exterioară a nodulilor de grafit.



**Fig.61. Schema mecanismului de formare a grafitului nodular în cazul în care densitatea picăturilor este mai mare decât densitatea matricei metalice. ● – particule de modificador; ○ – particule de carbon; (, □ – monocristale de grafit; 1– picături de modificador; 2 – noduli de grafit.**

Și în cazul modifcatorilor sub formă de picături este valabilă recomandarea ca după formarea nodulilor să se introducă

în matricea metalică elemente chimice superficial active, elemente care conduc la mărirea aderenței nodulilor de grafit de către matricea metalică.

În toate cazurile de modificatori în care elementele chimice modificatoare se află împreună cu elementele matrice Fe, Si, Cu, Ni, etc., există dezavantajul ce nu poate fi eliminat și care se referă la dizolvarea unor elemente matrice în matricea metalică, adică se referă la riscul ca picăturile să se dizolve în matricea metalică. Pe de altă parte, există și avantajul generat de fierul din modificador, care, conform echilibrului chimic, conform tendinței spre echilibrul chimic, nu difuzează dinspre picături spre matricea metalică deoarece activitatea fierului în matricea metalică este mai mare decât activitatea fierului din picături. În ceea ce privește prezența siliciului în modificatori, rolul acestuia este foarte important pentru formarea grafitului nodular într-o perioadă mică de timp. Astfel, siliciul, spre deosebire de fier, trebuie să se dizolve în matricea metalică pentru a asigura în jurul picăturii o activitate termodinamică a carbonului cât mai mare, adică pentru o menținere în jurul picăturilor a unui gradient de activitate al carbonului cât mai mare, cu scopul de a asigura o viteză de difuzie a carbonului cât mai mare. Prin urmare, prezența, de exemplu, a 50% Si în compoziția chimică a modificadorului este foarte importantă. Siliciul difuzează din picături în matricea metalică datorită tendinței spre echilibru chimic între fazele matricea metalică și picăturile de modificador. Pentru ca viteza de difuzie a siliciului din picături spre matricea metalică să fie mare ar trebui ca gradientul de activitate al siliciului să fie mare. Această situație este asigurată prin conținuturi mici de siliciu în matricea metalică (1,6-3,0%) dar nu mai mici de 1,6%, deoarece se micșorează, foarte mult activitatea carbonului din matricea metalică și nu mai mari de 3% deoarece se micșorează unele caracteristici ale fontei cu grafit nodular (siliciul mărește microduritatea și rezistența feritei și, în același timp, o fragilizează), și conținuturi cât mai

mari în modificador (există și modificatori cu chiar 75% siliciu). Dizolvarea siliciului din picături în matricea metalică se face în mod relativ uniform din toate direcțiile, ceea ce înseamnă că mărirea picăturilor se micșorează. Deoarece siliciul are densitatea mică –  $2,33 \text{ g/cm}^3$  –, folosirea în cantitate mare în compoziția chimică a modificadorului, determină micșorarea semnificativă a densității modificadorului în raport cu densitatea matricei metalice, consecința fiind pierderi mari de picături din cauza vitezei mari de ascensiune prin matricea metalică a picăturilor. Micșorarea consecințelor acestui inconvenient se realizează prin utilizarea fierului în compoziția chimică a modificadorului (densitatea fierului este de  $7,874 \text{ g/cm}^3$ ). În plus, fierul, deoarece nu se dizolvă în matricea metalică, asigură cvasi-nemiscibilitatea modificadorului ca matrice metalică, adică asigură existența fazei 2 – asigură existența picăturilor.

Așa cum s-a subliniat, condiția de formare a germenilor de grafit este ca activitatea carbonului să fie egală cu unu iar în matricea metalică să fie cât mai aproape de unu înainte de introducerea modificadorului în matricea metalică. Deoarece, în cazul fontei nealiate, de exemplu, conținutul de siliciu nu poate depăși valoarea de 3%, mărirea conținutului de siliciu din matricea metalică se poate realiza doar în jurul picăturilor de modificador, adică acolo unde este nevoie de o activitate cât mai mare a carbonului, cât mai apropiată de valoarea unu. Cu cât temperatura este mai mare, cu atât agitația termică a particulelor elementelor chimice din compoziția chimică a modificadorului este mai mare. Cu cât temperatura este mai mare, cu atât particulele din picăturile de modificador se mișcă mai haotic. Așadar, temperatura mare este factorul care determină difuzia intensă a particulelor de siliciu din picături în matricea metalică, însă în apropierea picăturilor, așa cum se observă din figura 60. Odată cu formarea nodulilor de grafit, o cantitate mai mare de siliciu difuzează spre exteriorul picăturilor, fapt ce determină mărirea activității carbonului tocmai

în zona unde concentrația de particule de carbon a scăzut și tocmai înspre finalul formării nodurilor de grafit, adică atunci când cantitatea de carbon a scăzut mult, odată cu ea scăzând și activitatea termodinamică a carbonului. Prezența siliciului, în modificador, în cantitate mare, este obligatorie. Particulele de siliciu din figura 60 provin în toată perioada de formare a nodurilor de grafit.

După formarea nodurilor de grafit, particulele de siliciu în cantitate mare, din jurul nodurilor de grafit, atât timp cât matricea metalică este în stare lichidă, vor difuza în zonele de matrice metalică mai îndepărtate de nodulii de grafit, matricea metalică devenind omogenă și în conținutul de siliciu. După finalizarea nodurilor de grafit, particulele de fier, în cea mai mare parte se află în matricea metalică, în apropierea nodurilor de grafit, în exteriorul fazei 3, urmând, ca și în cazul particulelor de siliciu dar și al altor particule matrice, să se realizeze omogenizarea matricei metalice în ceea ce privește conținutul de fier și alte elemente chimice similare lui.

Modificatorii care conțin cantități mari de siliciu, în principal, și de fier, în plan secundar, și care sunt în stare lichidă la temperatura de modificare a fontei, predomină în practică. Rolul siliciului din modificador este esențial în procesul de modificare, așa cum s-a arătat anterior. Astfel, siliciul, în proporție mare în modificador, poate face posibilă modificarea fontelor cu conținut mai mic de carbon și chiar a oțelurilor. De exemplu, sursa [142] analizează obținerea oțelului hipereutectoid cu grafit nodular, după modificare și solidificare, oțelul conținând 1,4-1,6%C, 2,3-2,7% Si, 0,15-0,25%Mn, 0,012-0,014%S, 0,015-0,020%P și 0,025-0,04%Mg. Modificadorul și inoculantul au conținutul de siliciu între limitele 50-60% iar conținutul de fier între limitele 10-30%. Rolul siliciului, în proporție mare, din modificador, poate fi preluat și de alte elemente chimice care măresc activitatea carbonului în baia de fontă, așa cum este cazul nichelului [142]. Nichelul

mărește semnificativ densitatea modificadorului, ceea ce este un mare avantaj, deoarece pierderile de modificador se micșorează semnificativ.

Conform mecanismului schematic din figura 48, în cazurile în care densitatea picăturilor de modificador este mai mică sau egală cu densitatea matricei metalice, în secvența I, momentul inițial al introducerii modificadorului în baia metalică, se observă declanșarea difuziei particulelor de carbon înspre picăturile de modificador. Mecanismul desprinderii picăturilor de modificador de bucățile de modificador este similar cu mecanismul desprinderii de bule din bucățile de modificador. În secvența a II-a, se observă formarea de aglomerări de particule de carbon la interfața matrice metalică – picături. În secvența a III-a sunt reprezentați cu asterisc germenii de grafit ce iau naștere ca urmare a atingerii valorii unui activității carbonului în aglomerările de particule de carbon. În secvența a IV-a este reprezentat începutul creșterii monocristalelor de grafit iar în secvența a V-a este reprezentată finalizarea primului strat de monocristale de grafit. Trebuie subliniat că începând cu creșterea monocristalelor de grafit în interiorul picăturilor, particulele de elemente componente ale modificadorului încep să difuzeze în exteriorul picăturilor, așa cum s-a prezentat anterior. Particulele ce nu se dizolvă în matricea metalică, rămân în zona interfeței. Se observă că monocristalele de grafit au tendința de creștere urmărind conturul exterior al picăturilor, apreciindu-se că din cauza presiunii pe care o exercită particulele de elemente chimice din modificador. Cu cercelețe înnegrite sunt reprezentate particulele de elemente modificatoare din modificador. Conturul monocristalelor de grafit este neregulat, ceea ce înseamnă că în momentul finalizării primului strat de monocristale de grafit, rămân spații semnificative între monocristale. Prin arcuri de cerc s-au reprezentat monocristalele de grafit. În momentul în care s-a finalizat primul strat de monocristale de grafit, legătura dintre matricea metalică și

picături, adică între fazele 1 și 2, este realizată doar prin spațiile dintre monocristalele cuprinse în primul strat de monocristale. Prin aceste spații, continuă procesul de difuzie al particulelor de carbon spre picături, conform tendinței spre echilibrul chimic al particulelor de carbon. În aceste spații se produc aglomerări de particule de carbon, deoarece particulele de carbon nu se dizolvă în picăturile de modifikator. Modifikatorul, ca atare, nu trebuie să conțină în compoziția chimică carbon, deoarece prezența lui în modifikatori determină micșorarea gradientului de activitate al carbonului dintre matricea metalică și modifikator (bule, picături sau granule), astfel, micșorându-se viteza de difuzie a carbonului prin matricea metalică spre picături. Elementele chimice modificatoare cele mai folosite pentru modificare – Ce, Mg, Ca, Y, – au coeficientul de distribuție în carbon, conform figurii 38, mic. Aceleași elemente chimice, sunt elemente superficial active, determinând micșorarea tensiunii interfazice fier lichid-aer, a tensiunii interfazice fontă lichidă-aer, conform figurii 47. Dacă modifikatorul conține fier, cu cât conținutul de fier este mai mare în modifikator, în picătura de modifikator, cu atât elementele chimice modificatoare vor avea tendința mai pronunțată să se concentreze la suprafața picăturilor de modifikator, adică în interfața matrice metalică-picături de modifikator. Prin urmare, particulele de carbon care „sosesc” din matricea metalică, prin difuzie, vor „întâlni” mai întâi particule de elemente modificatoare, nedifuzând prin acestea. Pentru ca particulele de carbon să nu difuzeze în picăturile de modifikator, trebuie ca potențialul de carbon al matricei metalice să fie mai mic sau egal cu potențialul de carbon al picăturilor de modifikator – inegalitatea (87), [13].

$$\pi_{C_{m.m.}} \leq \pi_{C_{modif.}} \quad (87)$$

în care,

$\pi_{C_{m.m.}}$  – potențialul de carbon al matricei metalice;

$\pi_{C_{modif.}}$  – potențialul de carbon al modificadorului.

În figura 47, elementul chimic Ca nu figurează ca fiind element superficial activ, sursa [59] considerându-l ca un element chimic slab nodulizant, alături de  $Ce^{4+}$ , La, Na, Sr, Ba, K, Rb, Zr, Jb, dar și Eu, Np, Hf, Pa, Pu și Ac, aceeași sursă nominalizând Mg, Y, Th, Li,  $Ce^{3+}$ , Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Lu și, de asemenea, Sc, Am și Pm, ca fiind elemente efectiv nodulizante pentru grafit. Deoarece elementele de pământuri rare sunt elemente superficiale active pentru majoritatea metalelor, [50], și deoarece sunt extrem de reactive față de oxigen, sulf, aluminiu, plumb etc., ele protejează calciul împotriva interacțiunii chimice cu carbonul, ceea ce înseamnă că se recomandă prezența lor în modificador atunci când acesta conține calciu. Afinitatea chimică a calciului față de carbon în comparație cu alte elemente chimice este prezentată în figura 62 (pentru cazurile în care elementele chimice ce se carburează, sunt în stare pură). După formarea germenilor de grafit în spațiile dintre monocristalele de grafit din primul rând de monocristale de grafit – secvența a VI-a, figura 48 – germenii de grafit încep să crească în picături, ca în secvența a VII-a, determinând împingerea (dislocarea din poziția inițială) monocristalelor de grafit din primul strat de pe suprafața picăturilor, spre interiorul picăturilor. În felul acesta se mărește suprafața de contact dintre matricea metalică și picăturile de modificador, adică suprafața dintre fazele 1 și 2. Această situație, mărește cu atât mai mult fluxul de difuzie al particulelor de carbon dinspre matricea metalică spre picăturile de modificador. Secvența a VIII-a indică finalizarea celui de al doilea strat de monocristale de grafit. Mecanismul prezentat se repetă până când toată picătura este “umplută” cu monocristale de grafit, astfel rezultând un nodul de grafit – etapa a IX-a. În jurul nodulului de grafit se vor adsorbi

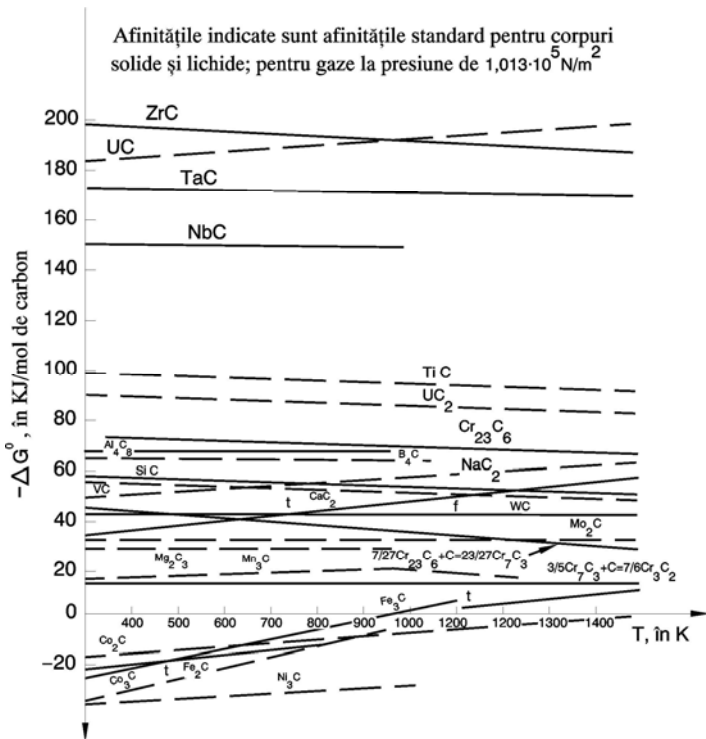
elementele chimice modificatoare. Cu cât nodulul de grafit are „gradul de acoperire” cu elemente modificatoare, în proporție mai mare, cu atât efectul de modificare este mai stabil. Elementele de modificare trebuie să se afle în stare adsorbită la grafitul nodular.

Majoritatea analizelor efectuate la paragraful anterior, sunt valabile și pentru acest paragraf.

Conform mecanismului schematic din figura 61, în cazul în care densitatea picăturilor de modificador este mai mare decât densitatea matricei metalice, în secvența I este reprezentată difuzia particulelor de carbon spre picăturile de modificador, difuzie ce generează aglomerarea particulelor de carbon la interfața matrice metalică-picături de modificador (secvența a II-a) și ulterior, formarea germenilor de grafit, atunci când activitatea carbonului a ajuns la valoarea unu (secvența a III-a). În continuare, germenii de grafit încep să crească în matricea metalică deoarece în matricea metalică energia de creștere este minimă – secvența a IV-a.

În secvența a V-a se observă finalizarea primului strat de monocristale. Ca și în figura 48, spațiile dintre două monocristale permit contactul direct matrice metalică-picături de modificador, ceea ce conduce la formarea de aglomerări de particule de carbon și apoi a germenilor de grafit (secvența a VI-a).





**Fig.62. Dependența variației de entalpie liberă cu temperatura pentru reacțiile de formare a principalelor carburi metalice. t – topire; f – fierbere, [13].**

Urmează creșterea germeilor de grafit ca în secvența a VII-a, creștere ce generează dislocarea de monocristale de grafit și împingerea lor spre matricea metalică. În secvența a VIII-a se observă finalizarea celui de al doilea strat de monocristale de grafit. În secvența a IX-a este prezentat un nodul de grafit finalizat. Se apreciază că există o grosime critică a haloului de grafit din jurul picăturii, începând de la care, pentru grosimi mai mari, nu mai există contactul direct matrice metalică-picături de

modificator, adică nu mai există motivația de difuzie a particulelor de carbon, dinspre matricea metalică spre picăturile de modificator, conform tendinței spre echilibrul chimic a carbonului între două faze. Grosimea mică a haloului de grafit și absența particulelor de modificator adsorbite pe acesta, generează dizolvarea rapidă a haloului de grafit în matricea metalică lichidă. Doar o viteză de răcire mare a fontei după formarea haloului de grafit, ar face posibilă obținerea fontei cu grafit nodular (fontă pestriță).

Se apreciază că în toate cazurile în care nodulii de grafit nu au adsorbite elemente chimice modificatoare sau superficial active, imediat ce s-au format, dizolvarea lor în matricea metalică lichidă (fontă sau oțel) se face ușor și, astfel, este foarte dificil de obținut fontă cu grafit nodular. Acestei situații îi subscrie și prezența modificatorului în stare solidă în matricea metalică lichidă.

În cazul în care temperatura fontei lichide este mare și dacă fonta lichidă este pură, particulele de carbon se mișcă haotic, ceea ce înseamnă că o parte din ele se apropie de monocristalele de grafit aflate în creștere, sunt atrase de atomii de carbon din monocristalele de grafit aflate în creștere și, astfel monocristalele de grafit cresc în absența tendinței spre echilibrul chimic manifestat de particulele de carbon. Unele compoziții chimice ale fontei lichide favorizează o mișcare haotică mai intensă a particulelor de carbon (de exemplu, conținutul mare de siliciu și conținutul mic de sulf din fonta lichidă măresc viteza de difuzie a particulelor de carbon prin matricea metalică lichidă).

### **2.8.1.3. Faza 2 în stare solidă**

Considerațiile generale de formare a grafitului nodular sunt cele prezentate la paragraful 1.3.2.3. și la paragraful 1.2.3.3.

Elementul modificator reprezentativ este ytriul care are temperatura de topire de 1526°C iar temperatura de fierbere de 3336°C.

În sursa [80] este specificată obținerea grafitului nodular prin modificarea cu ytriu, ca atare.

Ytriul nu se dizolvă în fier și are coeficientul de distribuție în carbon de același ordin de mărime cu al magneziului și ceriului, de exemplu, (figura 38), adică îndeplinește condițiile principale pentru un element modificator care se află în compoziția chimică a unui modificator sub formă de bule sau picături, la temperatura de modificare a fontei.

Deoarece ytriul se află în stare solidă la temperatura de modificare a fontei, trebuie să îndeplinească cinci condiții de bază, acestea fiind următoarele:

- să fie sub formă de granule de dimensiuni mici, de exemplu, de ordinul 2 μm;
- să aibă granulele cu geometria sferică;
- să nu permită difuzia particulelor de carbon în rețeaua cristalografică a lui (să aibă o rețea cristalografică, respectiv, compactă);
- să aibă densitate mare, pentru ca viteza de ascensiune prin matricea metalică să fie mică;
- granulele să fie umectate de matricea metalică – tensiunea interfațială matrice metalică-granule de ytriu trebuie să fie mică.

Ytriul granular determină formarea grafitului nodular conform schemei prezentate în figura 61.

Dacă se are în vedere sursa [53], potrivit căreia

temperatura de modificare poate fi și, de exemplu, 1550°C, ytriu poate fi și în stare lichidă la temperatura de modificare. Densitatea ytriului este de 4,472 g/cm<sup>3</sup>, adică mare prin comparație cu calciul, bariul etc. Prin urmare, picăturile de ytriu au o viteză de ascensiune prin matricea metalică moderată.

Raza atomilor de Y este de 1,80-1,83 Å, în timp ce a atomilor de Mg este de 1,60 Å iar a atomilor de Ce este de 1,81 Å. Prin urmare, ytriu „acoperă” mai ușor nodulii de grafit decât magneziul atunci când este sub formă de picături și relativ la fel precum ceriul.

Din figura 38 se observă o capacitate mai bună de adsorbție a particulelor de Y la nodulii de grafit, atunci când este sub formă de picături la temperatura de modificare a fontei. În consecință, efectul de modificare este mai stabil în timp decât în cazul utilizării magneziului sub diferite forme.

La modul general, grafitul are condiții termodinamice de creștere în jurul incluziunilor nemetalice solide dar și al granulelor de feroaliaj, prealiaj sau aliaj, însă trebuie să fie îndeplinite cele cinci condiții menționate la granulele de ytriu. Mecanismul de formare a grafitului nodular este cel prezentat în figura 61, în locul picăturii de modificador, cu densitatea mai mare decât a matricei metalice, considerându-se granulele menționate. Toate analizele efectuate în legătură cu figura 61, la paragraful 2.8.1.2. sunt valabile și pentru formarea nodulilor de grafit în jurul granulelor menționate.

Pentru ca particulele de carbon să nu difuzeze în rețeaua cristalografică a granulelor, se impune ca rețeaua cristalografică să fie compactă, așa cum s-a prezentat la paragrafele 1.2.3.3. și 1.3.2.3. În tabelul 10 se prezintă sistemele cristalografice pentru principalele incluziuni nemetalice ce se întâlnesc în suspensie în fonta lichidă, [81].

Incluziunile nemetalice pot exista în fonta lichidă, înainte de introducerea modificadorului în baia metalică, pot rezulta ca

urmare a interacțiunii chimice dintre modificator și elemente chimice din matricea metalică și se pot introduce ca atare.

Tabelul 10

**Sistemele cristalografice ale principalelor incluziuni nemetalice ce se află în suspensie în fonta lichidă.**

| Sistemul cristalografic            | Rombic                                | Hexagonal      | Romboedric-trigonal     | Pătratic           | Cubic                 |                        |
|------------------------------------|---------------------------------------|----------------|-------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|
| Denumirea incluziunilor nemetalice | $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$          | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{TiO}_2$     | CaO                   | $\text{Ni}_3\text{S}$  |
|                                    | $(\text{MnO})_2\text{SiO}_2$          | FeS            | $\text{CaSi}_2$         | $\text{CaC}_2$     | MgO                   | TeSn                   |
|                                    | $(\text{FeO},\text{MnO})\text{SiO}_2$ | SiC            | $\text{NiSi}_2$         | $\text{CrC}_2$     | SrO                   | CaS                    |
|                                    | $\text{Ni}_2\text{Si}$                | CaMg           |                         | $\text{CeC}_2$     | BaO                   | $\text{Ni}_2\text{Si}$ |
|                                    |                                       |                |                         | $\text{LiC}_2$     | MnO                   | SiS                    |
|                                    |                                       |                |                         | $\text{ZrSiO}_4$   | FeO                   | BaS                    |
|                                    |                                       |                |                         | NiSi               | $\text{CeO}_2$        | MnS                    |
|                                    |                                       |                |                         | Al <sub>4</sub> Ca | $\text{Li}_2\text{O}$ | $\text{Li}_2\text{S}$  |
|                                    |                                       |                |                         |                    | TiN                   | TiC                    |
|                                    |                                       |                |                         |                    | ZrN                   | ZrC                    |
|                                    |                                       |                | $\text{Mg}_2\text{S}$   | $\text{MgS}$       |                       |                        |

Dacă fonta care se supune modificării are compoziția chimică corespunzătoare, elementele chimice modificatoare nu au condiții să formeze compuși chimici în cantitate semnificativă. În plus, după formare, așa cum s-a arătat la paragraful 2.8.1.1, unele incluziuni nemetalice sunt înglobate, antrenate de către bulele de modificator.

Dacă incluziunile nemetalice au densitatea mică, viteza de ascensiune prin matricea metalică este mare.

Conform surselor [82], [84], [85], incluziuni precum  $\text{MgS}$ ,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  și  $\text{MgO}$ , determină formarea grafitului nodular.

Sursa [83] afirmă că  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ar constitui suport pentru formarea grafitului nodular, în timp ce sursa [86] atribuie aceeași calitate următoarelor incluziuni nemetalice:  $x\text{MgO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ ,  $x\text{MgO} \cdot y\text{SiO}_2$ ,  $x\text{MgO} \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{MgS}$  (sursa

[87] a observat același fenomen la MnBi).

Grafitul nodular s-ar obține, mai degrabă, prin imersare de incluziuni nemetalice sub formă de granule, măcinate sub formă de granule sferice și îndeplinind condițiile impuse pentru granulele de ytriu, anterior.

Toată analiza efectuată la paragraful 2.8.1.2., pentru picăturile de modificador care au densitatea mai mare decât densitatea matricei, este valabilă și pentru formarea grafitului nodular în jurul unei incluziuni nemetalice, solide sau a unei granule de element chimic, aliaj, feroaliaj și prealiaj.

Incluziunile nemetalice pot fi introduse în matricea metalică prin metodele cu care se introduc și modificatorii. De exemplu, se obține MgO prin descompunerea termică a  $\text{MgCO}_3$ , se macină bucățile de MgO până ce se obțin granulele de dimensiunile corespunzătoare și cu geometria sferică, după care se introduc granulele respective de MgO în fonta lichidă. Temperatura de topire a MgO este de  $2800^\circ\text{C}$  iar temperatura de fierbere este de  $3600^\circ\text{C}$ . Densitatea MgO este de  $3-3,1 \text{ g/cm}^3$ .

#### **2.8.1.4. Modificarea fontei hipoeutectice**

##### **2.8.1.4.1 Matricea metalică nu conține clasteri iar modificadorul nu conține siliciu sau alte elemente care măresc activitatea carbonului din matricea metalică.**

Se reconsideră figura 30 în varianta figurii 63 în care se reprezintă trei tipuri de fontă, respectiv o fontă hipoeutectică, I, o fontă eutectică, II, și o fontă hipereutectică, III.

Fie fonta hipoeutectică notată cu I.

În vederea modificării se supraîncălzește fonta în stare lichidă la temperatura corespunzătoare punctului  $T_0$ .

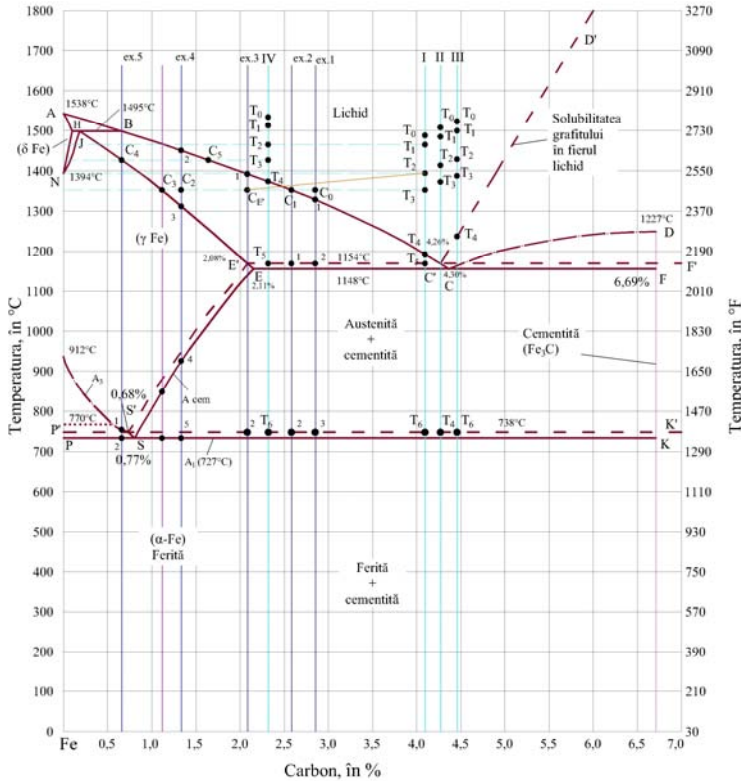
La temperatura punctului  $T_1$  se introduce modificadorul în baia metalică, neavând importantă starea lui de agregare –

gazoasă, lichidă sau solidă. Există și cazuri în care se utilizează săruri ale elementelor modificatoare în amestec cu reducători, cum ar fi, de exemplu,  $MgCl_2$  și Si-Ca, [58], [90], [91], [92], NaCl,  $MgCl_2$  și Si-Ca, [89],  $LaF_2$ ,  $CeF_2$ ,  $YF_2$ ,  $MgF_2$  și Si-Ca, [93] etc.

La temperatura de modificare care coincide, convențional, cu temperatura de introducere a modificadorului în baia metalică, modificadorul își păstrează starea de agregare sau suferă schimbarea stării de agregare, astfel, încât, la temperatura de modificare, modificadorul se află în una din stările de agregare următoare: gazoasă (bule), lichidă (picături) și solidă (granule). Din momentul introducerii în matricea metalică, modificadorul creează în aceasta o fază nouă, fază creată artificial, fază notată cu cifra 2. Faza 2 poate fi, deci, sub formă de bule, picături și granule (metale, aliaje, prealiaje, feroaliaje și incluziuni nemetalice).

De fapt, modificadorul se introduce într-o matrice metalică lichidă.

Fonta lichidă reprezintă în realitate, după introducerea modificadorului în baia metalică, un sistem format din matrice metalică și faza 2.



**Fig. 63. Detaliu al diagramei Fe-C și reprezentarea a patru fonte – fontă hipoeutectică (I); fontă eutectică (II); fontă hipereutectică (III); fontă hipoeutectică (IV); 1,2,3,4,5,6 – puncte critice specifice.**

Se codifică matricea metalică cu 1 – faza 1 –, astfel păstrându-se codificările de la capitolul 1.

Odată introdus modificatorul în matricea metalică, rezultă sistemul metalic format din fazele 1 și 2.

Din momentul formării sistemului metalic bifazic, între fazele 1 și 2 începe procesul de tendință spre echilibrul



termodinamic total, echilibru format din echilibrele parțiale termic, mecanic și chimic.

Deoarece la capitolul 2 se tratează o aplicație a tendinței spre echilibrul chimic a două faze într-o matrice metalică feroasă, toate analizele efectuate la capitolul 1 sunt valabile și pentru capitolul aplicativ – capitolul 2.

Dacă echilibrele termic și mecanic se referă la egalitatea temperaturii, respectiv presiunii între fazele 1 și 2, echilibrul chimic se referă la egalitatea potențialelor chimice ale elementelor chimice din cele două faze. Egalitatea potențialelor chimice ale elementelor chimice din fazele 1 și 2 este realizată atunci când dispăre gradientul de activitate termodinamică pentru toate elementele chimice din fazele 1 și 2, dintre fazele 1 și 2.

Egalizarea potențialelor chimice ale elementelor chimice se realizează prin difuzia elementelor chimice dintr-o fază în cealaltă.

Ordinea de egalizare a potențialelor chimice se face în funcție de mărimea coeficientului de difuzie al elementelor chimice din cele două faze. De la paragraful 2.5. se deduce că într-o fontă nealiată, carbonul are cel mai mare coeficient de difuzie. Prin urmare, din momentul formării fazei 2 începe procesul de difuzie al particulelor de carbon din matricea metalică spre faza 2 deoarece în matricea metalică activitatea carbonului are o valoare subunitară iar în faza 2 trebuie să aibă valoarea zero.

Faza 2 trebuie să fie nemiscibilă cu matricea metalică, nemiscibilitatea fiind relativă, așa cum s-a văzut la paragraful 2.8.1.2., adică atunci când modificatorul este sub formă de picături.

Particulele de carbon nu trebuie să se dizolve în faza 2.

Deoarece particulele de carbon nu se dizolvă în faza 2 și fiindcă particulele de carbon difuzează înspre faza 2 dinspre matricea metalică, în mod continuu, datorită existenței unui gradient de activitate al carbonului, în zona interfeței matrice

metalică-fază 2 se produc aglomerări de particule de carbon, ceea ce înseamnă creșterea fracției molare a carbonului și, deci, creșterea activității carbonului.

În paralel cu difuzia particulelor de carbon, temperatura băii metalice scade (a matricei metalice și a fazei 2). Micșorarea temperaturii matricei metalice determină mărirea coeficientului de activitate al carbonului și, astfel, și mărirea activității carbonului.

În momentul în care, în aglomerările de carbon, activitatea carbonului ajunge la valoarea unu, se formează germeii de grafit.

Particulele de carbon pot fi atomi sau ioni. Dacă particulele de carbon reprezintă ioni (cationi,  $C^{4+}$ ), în zona interfeței matricei metalică-fază 2, ionii de carbon,  $C^{4+}$ , primesc de la elementele chimice modificatoare sau de la alte tipuri de elemente chimice care se află în faza 2 electroni, transformându-se în atomi.

Germeii de grafit sunt formați din atomi de carbon.

Germeii de grafit cresc conform mecanismelor prezentate la paragrafele 2.8.1.1., 2.8.1.2. și 2.8.1.3.

Temperatura de început de formare a germeilor de grafit este cea corespunzătoare punctului  $T_2$ .

Germeii de grafit sunt de grafit hexagonal.

Terminarea formării nodulilor de grafit are loc la temperatura corespunzătoare punctului  $T_3$ .

În tot timpul difuziei particulelor de carbon prin matricea metalică spre faza 2, faza 2 are o mișcare ascensională dacă are densitatea mai mică decât densitatea matricei metalice sau o mișcare descendentă dacă are densitatea mai mare decât densitatea matricei metalice, aceste două tipuri de mișcări schimbându-și în mod continuu regimul (vitezele ascendentă și descendentă), deoarece creșterea grafitului nodular determină și schimbarea densității fazei 2.

După terminarea creșterii nodulilor de grafit, ia naștere o nouă fază, codificată cu 3 – faza 3. Faza 3 reprezintă agregatul

policristalin de grafit.

În faza 3 activitatea carbonului este egală cu unu, în timp ce în matricea metalică, activitatea carbonului este subunitară, mult mai mică decât unu. Prin urmare, la temperatura corespunzătoare punctului  $T_3$ , gradientul de activitate al carbonului între fazele matrice metalică și nodulii de grafit (între fazele 1 și 3) are o valoare mare, apropiată de valoarea 1 deoarece în matricea metalică conținutul de carbon a scăzut considerabil. Gradientul de activitate al carbonului, la temperatura corespunzătoare punctului  $T_3$  este mult mai mare decât gradientul de activitate al carbonului la temperatura  $T_1$ .

Nodulii de grafit finalizați la temperatura corespunzătoare punctului  $T_3$  sunt în afara echilibrului termodinamic și sunt în continuă mișcare ascensională din cauză că densitatea grafitului ( $2,25 \text{ g/cm}^3$ ) este mult mai mică decât densitatea matricei metalice ( $6,9 \text{ g/cm}^3$  – valoare de referință).

Dacă modificatorul are densitatea mai mare decât densitatea matricei metalice, există situația ca, în timpul creșterii grafitului nodular, la un moment dat, densitatea ansamblului fază 2-fază 3 (modificator-agregat policristalin de grafit) să scadă sub densitatea matricei metalice, ceea ce înseamnă că ansamblul fază 2-fază 3 capătă o traiectorie ascendentă. Din acest punct de vedere, modificatorii care au densitatea mai mare decât densitatea matricei metalice, sunt cei mai buni, fiindcă, astfel, se evită accentuarea fenomenului de flotare (fenomenul de separare la suprafața băii metalice a nodulilor de grafit de dimensiuni mari). Dacă modificarea se face în formă, fenomenul de flotare este nesemnificativ în cazul pereților amplasați orizontal și trebuie considerat în cazul pereților amplasați vertical, prin raportare la poziția din timpul solidificării.

Deoarece gradientul de activitate al carbonului, la temperatura corespunzătoare punctului  $T_3$  este foarte mare (se apropie de valoarea unu în unele cazuri), fenomenul de dizolvare a

nodulilor de grafit are o viteză mare. Fenomenul de dizolvare înseamnă difuzia particulelor de carbon din nodulul de grafit înspre matricea metalică.

Dacă nodulii de grafit se formează, așa cum s-a arătat în această monografie, într-un interval de temperaturi de 30°C, de exemplu, între temperaturile de 1350°C și 1320°C, se estimează că, relativ în același interval de temperatură sau puțin mai mult, având în vedere că odată cu scăderea temperaturii scade și coeficientul de difuzie al carbonului, are loc și dizolvarea nodulilor de grafit în matricea metalică. Mai mult, după formarea nodulilor de grafit, activitatea carbonului în noduli este 1 iar activitatea carbonului din matricea metalică din jurul nodulilor de grafit a scăzut sub valoarea pe care o avea la temperatura  $T_0$ . Așadar, gradientul de activitate al carbonului se mărește. Această situație determină mărirea vitezei de difuziune a carbonului și, astfel, scurtarea duratei de dizolvare a nodulilor de grafit. O asemenea situație se întâmplă în cazul în care modificatorul este în stare solidă la temperatura de modificare și în cazul în care modificatorul este în stare lichidă la temperatura de modificare iar densitatea picăturilor de modificator este mai mare decât densitatea matricei metalice. Din această cauză, se apreciază că este puțin probabil ca nodulii de grafit să se obțină în aceste două situații de stare a modificatorului. În aceste două situații, pe suprafața nodulilor de grafit nu se află adsorbite elemente chimice modificatoare care ar fi împiedicat dizolvarea nodulilor de grafit.

În cazul în care modificatorul conține elemente chimice modificatoare și nu este în stare solidă la temperatura de modificare – dacă este în stare lichidă la temperatura de modificare, densitatea lui nu trebuie să fie mai mare decât densitatea matricei metalice –, elementele chimice modificatoare nu trebuie să se dizolve în matricea metalică și trebuie să se adsorbă la nodulii de grafit cu forțe mari de adsorbție. Elementele chimice modificatoare trebuie introduse într-o cantitate care să

determine adsorbția pe toată suprafața nodurilor de grafit.

Elementele chimice modificatoare (Mg, Ce, Ca, Y, E.P.R. etc.) trebuie să rămână în faza 2 după ce au interacționat cu elementele chimice superficial active din matricea metalică, față de care au afinitate chimică foarte mare, într-o așa cantitate, încât să rămână adsorbite pe toată suprafața nodurilor de grafit. De aceea, fonta care este propusă să fie modificată trebuie să nu conțină elemente chimice superficial active. Dacă modificatorul este în stare lichidă (picături), cu atât mai mult cu cât conține cantități mai mari de fier și siliciu – aceste două elemente chimice fiind foarte necesare (paragraful 2.8.1.2.) –, nu trebuie nici el să conțină elemente chimice superficiale active din cauza micșorării alarmante a gradului de cvasisfericitate al picăturilor de modificator. În cazul fontelor, elementele sulf, oxigen, dar mai ales sulf, sunt elementele care se află în cantități mari și pot compromite modificarea fontei în vederea obținerii grafitului nodular.

În funcție de aderența elementelor modificatoare la suprafața nodurilor de grafit, durata de dizolvare a nodurilor de grafit în matricea metalică este mai mare sau mai mică.

Odată cu micșorarea temperaturii matricei metalice, viteza de difuzie a particulelor de carbon se micșorează, ceea ce înseamnă că și viteza de dizolvare a nodurilor de grafit se micșorează.

Dizolvarea nodurilor de grafit în matricea metalică impune ca fonta să fie turnată în forme imediat după formarea nodurilor de grafit, adică la temperaturi mai mici decât  $T_3$ , în intervalul de temperaturi  $T_3 - T_4$ , însă, cât mai apropiate de  $T_3$ . Dacă fonta nu se toarnă în forme imediat după formarea nodurilor și se păstrează în oala de turnare, menținerea în oala de turnare este echivalentă cu menținerea fontei în stare lichidă. Sursa [94], susține că dacă fonta este păstrată în stare lichidă, după modificare, la temperaturi de  $1250^\circ\text{C}$ , pierderea medie de magneziu este de  $0,0005\%/min$  în

timp ce la temperatura de 1400°C pierderea este de 0,0027%/min, pentru o fontă dată.

Deoarece nodulii de grafit sunt în mișcare ascendentă în mod continuu la temperaturi cuprinse în intervalul  $T_3-T_4$  dar și în intervalul de temperaturi  $T_4-T_5$ , însă la o scară mai mică, particulele de elemente modificatoare adsorbite la grafitul nodular vin în contact cu elemente chimice din matricea metalică față de care au afinitate chimică foarte mare. În felul acesta, iau naștere compuși chimici care se pot separa la suprafața băii metalice, în anumite condiții, în felul acesta nodulii de grafit devenind cu zone de suprafață fără particule de elemente modificatoare. În zonele fără elemente de modificare adsorbite, fenomenul de dizolvare devine intens, gradul de sfericitate al nodulilor de grafit fiind micșorat accentuat.

Durata de dizolvare a nodulilor de grafit depinde de compoziția chimică a fontei modificate (a matricei metalice), sursa [95] sesizând că în cazul unei fonte aliate cu 20% Ni, menținerea fontei, după modificare, în stare lichidă, la temperatura de 1450°C, s-a caracterizat prin pierderi de magneziu de 0,0004%/min, în timp ce o fontă nealiată, menținută după modificare, în stare lichidă, la aceeași temperatură, s-a caracterizat prin pierderi de magneziu de 0,0018%/min, adică viteza de micșorare a conținutului de magneziu remanent este mai mare de 4,5 ori în cazul fontei nealiate.

În cazul fontei aliate cu 20% Ni, deoarece nichelul mărește activitatea carbonului, gradientul de activitate al carbonului este mai mic, ceea ce atrage după sine o viteză de dizolvare a nodulilor de grafit mai mică.

Se apreciază, prin comparație cu bulele, că, din cauza curenților de convecție din baia metalică, în timpul drumului ascensional, nodulii de grafit își schimbă poziția, ceea ce înseamnă, cu atât mai mult, că suprafața de reacție a elementelor modificatoare adsorbite la nodulii de grafit cu elemente chimice

din matricea metalică, se mărește (nu trebuie să se neglijeze rolul important al mișcării haotice a particulelor din matricea metalică lichidă).

Dacă fonta modificată nu este pură – este de compoziție “industrială” (fontă tehnică) – ea conține și incluziuni, cum ar fi  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{BaC}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{AlN}$  etc., [3]. La aceste incluziuni nemetalice endogene se adaugă incluziuni nemetalice exogene. Din figura 44 se observă afinitatea chimică foarte mare a elementelor chimice modificatoare față de  $\text{O}_2$ , din figura 40 se observă afinitatea chimică foarte mare a elementelor chimice modificatoare față de sulf iar din figura 62 se observă afinitatea chimică față de carbon a unor elemente chimice, inclusiv modificatoare. Un pericol aparte îl prezintă afinitatea mare a calciului adsorbit la nodulii de grafit față de particulele de carbon care se mișcă haotic în matricea metalică, în cazul în care cantitatea de modificator este mică și conține ca element modificator calciul. În acest caz dizolvarea nodulilor de grafit în matricea metalică se realizează într-o perioadă mică de timp. Din figurile 44, 40 și 62 rezultă că particulele de elemente modificatoare își vor exercita rolul de reducător pentru incluziunile nemetalice, pierzând treptat calitatea de elemente adsorbite la nodulii de grafit.

Trebuie să se țină seama și de contactul nodulilor de grafit care au elementele modificatoare adsorbite, cu căptușeala refractară a oalelor de turnare, contact însoțit de procese chimice de reducere a oxizilor din compoziția chimică a căptușelii refractare. Din acest punct de vedere, se recomandă utilizarea oalelor de turnare căptușite cu cărămizi și mortar pe bază de  $\text{MgO}$ , cu proveniență din magnezită.

Sursa [3] afirmă că în condiții industriale, pierderile de magneziu remanent din fonta modificată sunt de 0,001–0,002%/min, în timpul menținerii fontei modificate în stare lichidă în oala de turnare.

În timpul formării nodurilor de grafit, din cauza difuziei particulelor de carbon dinspre matricea metalică înspre faza 2 și ansamblul fază 2-fază 3, conținutul de carbon din matricea metalică se micșorează. Micșorarea conținutului de carbon din matricea metalică are loc într-o măsură mai avansată în jurul fazei 2 și al ansamblului fază 2-fază 3, iar în final în jurul fazei 3 – în jurul nodului de grafit – ceea ce este consemnat și de sursa [96].

Dacă fonta este supramodificată, adică dacă se introduce în baia metalică o cantitate mai mare de modificador sau dacă randamentul de asimilare al modificadorului este mai mare, se formează o cantitate mai mare de noduli de grafit. Astfel, cantitatea de carbon din matricea metalică scade foarte mult.

Din momentul în care se formează nodulii de grafit, deoarece aceștia reprezintă o fază în afara echilibrului termodinamic, practic există două materiale. Un material este matricea metalică iar celălalt este reprezentat de nodulii de grafit. Finalizarea nodurilor de grafit înseamnă, de fapt, apariția unui material compozit. Deși a fost combătut, profesorul american, de origine română, D.M. Ștefănescu, a afirmat și afirmă că fonta cenușie este primul material compozit creat de om, [141].

Deoarece nodulii de grafit sunt în afara echilibrului termodinamic, ei trebuie considerați ca atare și trebuie subliniat că, de fapt, deoarece o mare cantitate de carbon „a trecut” din matricea metalică în faza 2 și a format nodulii de grafit, ei au creat o nouă matrice metalică lichidă cu un conținut mai mic de carbon față de matricea metalică dinainte de modificare.

Noua matrice metalică se solidifică ca atare, independent de nodulii de grafit, însă, în funcție și de cantitatea de carbon ce provine din dizolvarea nodurilor de grafit. Dacă nodulii de grafit se dizolvă în matricea metalică, matricea metalică se îmbogățește în mod continuu în carbon și suferă transformările structurale în consens cu conținutul de carbon curent.

Temperatura care are o importanță mare, este  $T_2$ , adică



temperatura la care încep să se formeze nodulii de grafit (la care se formează germenii de grafit). Temperatura  $T_2$  este cu atât mai mare cu cât presiunea de deasupra băii metalice este mai mică, cu cât conținutul de carbon din matricea metalică este mai mare și cu cât în matricea metalică se află cantități mai mari de elemente chimice care măresc activitatea carbonului. Dacă fonta este nealiată, se poate mări conținutul de siliciu până la circa 3%, siliciul fiind elementul chimic care mărește semnificativ activitatea carbonului. Dacă presiunea de deasupra băii metalice este cea atmosferică și dacă fonta este nealiată, pentru ca temperatura  $T_2$  să fie cât mai mare, se mărește conținutul de carbon din fontă, adică se supun modificării fontele cu gradul de hipoeutecticitate cât mai mic, adică fontele cu compoziția chimică apropiată de cea eutectică.

În exemplul din figura 63, fonta I are gradul de hipoeutecticitate mic.

Fie, de exemplu, o analiză în sistemul Fe-C, sistem care se apropie structural de o fontă tehnică, nealiată. La o fontă tehnică un procent de Si mărește temperatura eutectică cu  $5^\circ\text{C}$  și pe cea eutectoidă cu  $15\text{--}30^\circ\text{C}$ .

Fonta I conține 4,1% carbon, de exemplu.

Se consideră că în exemplul ex.1, cantitatea de carbon sub formă de grafit nodular este de  $4,1 - 2,7 = 1,4\%$ , ceea ce înseamnă că la temperatura  $T_3$ , matricea metalică are 2,7% carbon, respectiv  $C_0$ . Așadar, matricea metalică este o fontă hipoeutectică ce are 2,7% carbon.

Răcirea fontei ex.1 arată că la temperatura 1 apar primii germeni de austenită primară. Germeții de austenită primară preferă să se formeze pe suprafața nodulilor de grafit, de exemplu, din cauza coeficientului de conductivitate termică care este mai mare pentru grafit decât cel al matricei metalice. Așa, austenita primară crește în jurul nodulilor de grafit, formând un halou în jurul acestora. Odată cu scăderea temperaturii, grosimea haloului

de austenită primară crește, crescând și concentrația de carbon din austenita primară odată cu mărirea distanței de la nodulul de grafit.

Punctul 2 de la fonta corespunzătoare exemplului ex.1 reprezintă temperatura eutectică.

La temperatura eutectică, înainte de începerea transformării eutectice, proporția de matrice metalică lichidă este de  $\frac{2,70-2,08}{4,26-2,08} \cdot 100 = 29\%$ .

La temperatura eutectică activitatea carbonului în matricea metalică lichidă are valoarea 1, ceea ce înseamnă că se formează germeni de grafit.

Germinarea grafitului poate fi omogenă sau eterogenă.

Germinarea omogenă are loc datorită intensificării fluctuației atomilor de carbon.

În absența incluziunilor nemetalice din matricea metalică, germinarea grafitului eutectic are loc pe cale omogenă, în acest caz grafitul crescând sub formă de foițe în celule eutectice. Pe aceste foițe se va depune, după caz, grafitul secundar, grafitul eutectoid și grafitul terțiar în timpul răcirii la temperaturi subeutectice. Particulele de carbon nu au timpul necesar să difuzeze prin haloul de austenită, spre nodulii de grafit (conform sursei [2], de-abia după 10 zile atomii de carbon, difuzând prin austenită, la temperatura de 1050 °C, au determinat ca în zona de contact dintre probele de oțel, activitatea carbonului să fie aceeași pentru ambele probe). În plus, atomii de elemente chimice modificatoare sunt adsorbiți la suprafața nodulilor de grafit și, astfel, slăbesc considerabil forțele de atracție ale atomilor de carbon din rețeaua cristalografică a nodulilor de grafit. Absența incluziunilor nemetalice din matricea metalică poate fi susținută și de utilizarea de cantități mai mici de modificator sau de randamente de asimilare a modificatorului în matricea metalică, mai mici.

Concentrația de carbon de la partea exterioară a haloului

de austenita primară din jurul nodulilor de grafit este de 2,08 % iar concentrația de carbon din matricea metalică lichidă, la temperatura eutectică este de 4,26 % (se precizează că ansamblul fier, carbon și grafit nu formează un sistem ternar, acest ansamblu formând un compozit, matricea metalică răcindu-se în sistemul binar fier-carbon; faza grafit nodular, prin dizolvare în matricea metalică lichidă, nu face decât să mărească conținutul de carbon din matrice iar prin formarea ei nu face decât să micșoreze conținutul de carbon din matrice). Haloul de austenită primară din jurul nodulilor de grafit reprezintă o fază termodinamică. Intre matricea metalică lichidă și haloul de austenită primară există un gradient mare de activitate termodinamică al carbonului, respectiv activitatea termodinamică a carbonului din matricea metalică lichidă este mult mai mare decât activitatea termodinamică a carbonului din partea exterioară a haloului de austenită primară. În consecință, ca urmare a tendinței spre echilibrul chimic a carbonului între matricea metalică și haloul de austenită primară, particulele de carbon difuzează dinspre matricea metalică înspre haloul de austenită primară și apoi difuzează în halou, suprasaturând austenita primară. Celelalte particule de carbon din matricea metalică lichidă urmează calea formării celulelor eutectice.

Majoritatea elementelor chimice modificatoare au afinitatea chimică mare față de oxigen, sulf etc.

Oxizii se formează în mod exoterm, reacțiile de formare a oxizilor având loc la temperaturi mici. Scăderea temperaturii accelerează procesele de oxidare. Procesele exoterme de formare a oxizilor sau a altor compuși chimici au condiții termodinamice să se formeze în timpul transformării eutectice, în matricea metalică lichidă eutectică. În timpul formării compușilor chimici în mod exoterm, se degajă căldură care mărește agitația termică a particulelor din jurul respectivilor compuși chimici, adică mărește agitația termică și a particulelor de carbon din jurul incluziunilor

nemetalice. Și în aceste circumstanțe dar, mai ales datorită valorii 1 a activității carbonului și a altor proprietăți ale incluziunilor nemetalice față de proprietățile matricei metalice lichide de compoziție eutectică, iau naștere germeni de grafit în jurul incluziunilor nemetalice.

Fonta care se supune modificării trebuie să fie o fontă pură. Circumstanțele industriale de elaborare permit ca în fontă să existe cantități apreciabile de oxigen, azot dar și de sulf, siliciu etc., adică elemente chimice care au potențialul de interacțiune chimică cu elementele chimice modificatoare. În cazul modificării fontei cu magneziu, iau naștere oxizi, sulfuri, siliciuri, nitruri etc., ce se află în stare de suspensie în fonta modificată. Germenii de grafit iau naștere la interfața matricei metalice lichide – incluziuni nemetalice, indiferent de natura, forma și momentul formării incluziunilor nemetalice, în timpul transformării eutectice.

Incluziunile nemetalice trebuie să fie în stare solidă. Se apreciază că forma incluziunilor nemetalice depinde semnificativ de mărimea tensiunii interfazice matrice metalice lichide - incluziune nemetalică, respectiv de compoziția chimică a fontei – conținutul de elemente chimice superficiale active.

Dacă s-a format o cantitate mai mică de noduli de grafit, cantitatea de lichid eutectic este mai mare, ceea ce înseamnă că și cantitatea de grafit eutectic este mai mare.

Odată formați, germenii de grafit încep să crească prin atracția de particule de carbon. Creșterea se face cu viteză mai mare de-a lungul axei (a) și cu viteză mai mică de-a lungul axei (c). Din germenii de grafit se formează monocristale de grafit.

De-a lungul axei (a), creșterea monocristalului de grafit se termină în momentul când acesta întâlnește monocristalele de grafit vecine.

De-a lungul axei (c) – figura 23.a) – creșterea monocristalului de grafit este continuă. Așa iau naștere monocristalele de grafit tronconice, neregulate. În Anexa 1 se

prezintă imaginea unui nodul de grafit, la o mărire de circa 1500 de ori, în care se observă limitele monocristalelor tronconice.

Având în vedere că matricea metalică, în timpul transformării eutectice, este de fontă hipoeutectică, conform exemplului 1, mecanismul prezentat anterior este posibil numai în timpul transformării eutectice, nu și la temperaturi mai mari decât temperatura eutectică. Pentru matricea de fontă hipoeutectică lichidă, activitatea termodinamică a carbonului este egală cu 1 numai la temperatura eutectică.

Creșterea nodulului de grafit se finalizează în momentul în care, în matricea lichidă, conținutul de carbon capătă valoarea celui din austenita eutectică. Așa se solidifică haloul de austenită eutectică, finalizându-se o celulă eutectică.

Dacă în matricea lichidă de fontă hipoeutectică nu există incluziuni nemetalice sau există incluziuni nemetalice cu rețeaua cristalografică necompactă, are loc transformarea eutectică normală, formându-se celule eutectice în care grafitul eutectic s-a dezvoltat morfologic – lamelar.

Se pare că o cantitate mai mare de siliciu în fonta care se supune modificării, se impune și cu scopul de a forma, de exemplu,  $Mg_2Si$ , care, în timpul transformării eutectice, să constituie suportul pentru creșterea nodulilor de grafit, precum cel prezentat în Anexa 1. Dacă siliciul este în cantitate mai mică și dacă fonta care se supune modificării este de înaltă puritate, în final, la temperatura mediului ambiant, fonta va conține pe lângă grafitul nodular format la temperaturi mai mari decât temperatura liniei lichidus, și grafit lamelar. O cantitate mică de incluziuni nemetalice, atrage după sine și formarea de celule eutectice în care grafitul a crescut morfologic – lamelar.

Dacă incluziunile nemetalice au altă geometrie decât sferică, forma finală a incluziunii de grafit va fi cea a incluziunii nemetalice.

În paralel cu acest fenomen, se declanșează și tendința

spre echilibrul chimic a particulelor de carbon, având loc procesul de formare a nodurilor de grafit conform paragrafului 1.2.3.3., respectiv figurile 16 și 17. Prin urmare, se formează noduli de grafit sub impulsul a două fenomene, respectiv tendința spre echilibrul chimic a carbonului și creșterea germenilor de grafit prin transformarea eutectică. După formarea haloului de monocristale de grafit în jurul incluziunilor nemetalice, urmează cristalizarea austenitei eutectice, astfel luând naștere celulele eutectice cu grafit nodular. Așa cum se va prezenta la paragraful 2.8.13., incluziunile nemetalice reprezentând compuși chimici cum ar fi  $MgO$ ,  $MgS$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Mg_3N_2$  etc, determină formarea grafitului nodular. Odată format haloul de austenită eutectică nu mai este posibil, practic, ca nodulii de grafit să se dizolve în matricea metalică eutectică lichidă în curs de transformare. Așa se explică de ce în unii noduli de grafit se întâlnesc în zona centrală incluziuni nemetalice iar în ceilalți noduli de grafit nu se întâlnește nici un fel de incluziune nemetalică sau se întâlnesc în zona periferică (fig.55 și 56).

Se apreciază că, practic, formarea nodurilor de grafit, la temperatura eutectică, în jurul incluziunilor cu rețea cristalografică, respectiv, compactă, este mai puțin probabilă, din cauza vitezei mici de difuzie a particulelor de carbon și a distanțelor mai mari de difuziune. În schimb, la temperaturi mai mari de temperatura liniei lichidus legea echilibrului chimic acționează și dacă fonta modificată se răcește cu viteză mare, există posibilitatea ca să se obțină noduli de grafit în jurul incluziunilor nemetalice sferice și cu rețeaua cristalografică, respectiv, compactă. În condiții de răcire normală, se apreciază că nodulii de grafit formați în jurul incluziunilor nemetalice cu rețeaua cristalografică, respectiv, compactă, se dizolvă în matricea metalică lichidă. Aceste incluziuni metalice, sferice, în schimb vor constitui suportul pentru formarea grafitului nodular eutectic în timpul transformării eutectice.

Așa cum se va prezenta ulterior, chiar se intervine asupra matricei metalice, prin modificare grafitizantă, cu scopul ca aceasta să se transforme din oțel hipereutectoid, de exemplu, în fontă hipoeutectică, în așa fel încât să dispară din structură cementita liberă și, în locul ei, să apară noduli de grafit noi, în jurul incluziunilor nemetalice sferice, în timpul transformării eutectice.

În cazul în care se formează compuși chimici în mod exoterm, este puțin probabil să se formeze și germeni de grafit omogeni, care ar crește ca foițe – ca niște celule eutectice, în mod morfologic. Doar în cazul fontelor modificate neomogen, ar fi posibil să se formeze și germeni omogeni de grafit eutectic etc.

Se precizează că și formarea de incluziuni nemetalice fără participarea elementelor chimice modificatoare, dacă îndeplinesc condițiile de formare a grafitului nodular, conduce la formarea nodulilor de grafit în timpul transformării eutectice.

Deoarece nodulii de grafit formați în jurul incluziunilor nemetalice nu au atomi de de elemente superficial active adsorbiți, vor suporta depunerea atomilor de carbon sub formă de grafit secundar, grafit eutectoid și grafit terțiar, după caz, în timpul răcirii subeutectice. După cum se observă în secvența a VII-a din figura de 16, monocristale de grafit au posibilitatea să crească și de-a lungul planelor hexagonale de bază, alături de direcția perpendiculară pe aceste plane. Prin urmare, monocristalele de grafit de la suprafața acestor noduli se obțin cu dimensiuni mai mari.

În cazul în care cantitatea de carbon sub formă de grafit nodular este mai mare decât cea corespunzătoare exemplului ex.1, adică  $4,1-C_1 = 4,1-2,6 = 1,5\%$ , matricea metalică lichidă este, de asemenea, fontă, și are conținutul de carbon de  $C_1$ , respectiv de 2,6%.

Fonta corespunzătoare exemplului ex.2 are transformările structurale calitative ca fonta corespunzătoare exemplului ex.1.

Fie o cantitate de grafit sub formă de noduli mai mare, respectiv  $4,1 - C_1 + Q_{C_{L3}} = 4,1 - 2,6 + Q_{C_{L3}}$ , în care  $Q_{C_{L3}}$  reprezintă cantitatea de carbon care a difuzat din matricea metalică lichidă, aflată în intervalul de solidificare, în faza 2 aflată în curs de transformare, corespunzătoare exemplului ex.3. Conținutul de carbon a scăzut din matricea metalică lichidă după curba  $T_2C_{E'}$ , în care punctul  $T_2$  este situat pe fonta I iar punctul  $C_{E'}$  este situat pe exemplul ex.3. Dacă se face referință la exemplul ex.3, matricea metalică corespunzătoare exemplului ex.3 trebuie să se răcească precum un oțel hipereutectoid (sursa [19] consideră că o fontă în sistemul Fe-C conține mai mult de 2,18% carbon) la temperaturi mai mici decât cea corespunzătoare punctului  $C_{E'}$ . Concret, matricea metalică corespunzătoare exemplului ex.3 are în structură, la temperatura mediului ambiant, cementită secundară și cementită terțiară în stare brut turnată, după caz.

Pentru fonta I, se apreciază că este posibil ca, sub formă de grafit nodular, să existe o cantitate și mai mare de carbon decât cele corespunzătoare exemplurilor ex.1, ex.2 și ex.3. Așa, fie o cantitate de grafit sub formă de noduli de  $4,1 - C_1 + Q_{C_{L4}} = 4,1 - 2,6 + Q_{C_{L4}}$ , în care  $Q_{C_{L4}}$  reprezintă cantitatea de carbon care a difuzat din matricea metalică lichidă, aflată în intervalul de solidificare, în faza 2 aflată în curs de transformare, corespunzătoare exemplului ex.4. După formarea nodulilor de grafit, matricea metalică lichidă care este în curs de solidificare reprezintă oțel hipereutectoid. Între temperaturile corespunzătoare punctelor 2 și 3, în jurul nodulilor de grafit se fixează halouri de austenită primară. Așadar, oțelul hipereutectoid corespunzător exemplului ex.4, suportă, în timpul răcirii, la temperatura corespunzătoare punctului 3 apariția austenitei granulare din austenită primară iar în intervalul de temperaturi 4-5 apariția cementitei secundare sub formă de rețea sau aciculară (Widmannstätten), în funcție de mărirea vitezei de răcire etc.,[97],



[98], [99] .

Pentru fonta I, cantitatea maximă de carbon care se poate transforma în noduli de grafit este  $4,1 - C_1 + Q_{C_{LC_3}} = 4,1 - 2,6 + Q_{C_{LC_3}}$ , în care  $Q_{C_{LC_3}}$  reprezintă cantitatea de carbon care a difuzat din matricea metalică lichidă, aflată în intervalul de solidificare, în faza 2 aflată în curs de transformare, corespunzătoare oțelului hipereutectoid ce conține carbon în cantitate de  $C_3$ .

Deoarece fazele 2 au mărimi diferite, se poate accepta situația potrivit căreia un nodul de grafit are o mărime mai mare. În acest caz, în jurul nodulului, în matricea metalică lichidă, conținutul de carbon este mai mic, matricea metalică lichidă respectivă devenind oțel, cum ar fi de exemplu oțelul hipereutectoid cu conținutul de carbon de  $C_3$ , figura 63. În acest caz, nodulul mare de grafit nu mai are haloul de austenită primară în intervalul de solidificare care se sesizează în urma unei căliri a fontei modificate – figura 64 – a), [3] – ci este amplasat într-o masă de austenită granulară – ca în figura 64 – b), de exemplu.

Cu cât temperatura de finalizare a nodulilor de grafit  $T_3$  este mai mică, cu atât probabilitatea de formare a nodulilor de grafit cu halou de austenită în jurul lor este mai mică (punctul  $C_3$  se deplasează pe curba  $JE'$  spre temperaturi mai mici; o cantitate mai mare de grafit nodular mărește probabilitatea ca matricea metalică să se transforme din fontă în oțel).

Temperatura de finalizare a nodulilor de grafit ( $T_3$ ) devine mai mare și dacă fonta conține o cantitate de carbon mai mare, ceea ce înseamnă că, la aceeași cantitate de grafit sub formă de noduli, se mărește probabilitatea ca în intervalul de solidificare să existe o cantitate mai mare de noduli cu halou de austenită primară.

Fie că se consideră fonta IV, în figura 63, o fontă cu grad de hipoeutecticitate mare și care conține circa 2,4% carbon (semnificațiile temperaturilor  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ ,  $T_5$  și  $T_6$  sunt

aceleași cu cele întâlnite la fonta I). Ținând seama de figura 31, la temperatura  $T_4$ , activitatea carbonului are valoarea de circa 0,3. Pentru această fontă, cantitatea maximă de carbon sub formă de noduli de grafit este  $C_{IV} - C_5 + Q_{C_{LC_4}} = 2,4 - 1,7 + Q_{C_{LC_4}} = 0,7 + Q_{C_{LC_4}}$ , în care  $C_{IV}$  reprezintă cantitatea de carbon din fonta IV,  $C_5$  este cantitatea de carbon corespunzătoare punctului  $C_5$  de pe linia lichidus iar  $Q_{C_{LC_4}}$

are semnificația cantității de carbon care a difuzat din matricea metalică lichidă, aflată în intervalul de solidificare, în faza 2 aflată în curs de transformare, corespunzătoare oțelului hipoeutectoid ce conține carbon în cantitatea de  $C_4$  (exemplul ex.5). La temperatura  $T_1$ , activitatea carbonului, conform figurii 31, are valoarea de circa 0,2, adică foarte mică. Prin urmare, este nevoie de o cantitate mare de carbon care să difuzeze spre faza 2 cu scopul ca activitatea carbonului să ajungă la valoarea 1 și astfel să se formeze germeni de grafit. Concluzia este că modificarea fontei IV nu este posibilă dacă modificatorul nu conține elemente chimice care să mărească activitatea carbonului – de exemplu, siliciul. De asemenea, rezultă că activitatea carbonului la temperatura  $T_1$ , adică în momentul în care se introduce modificatorul în baia metalică, să aibă valoarea în apropiere de 1, ceea ce este specific fontelor eutectice sau fontelor a căror compoziție chimică este în jurul celei eutectice. Dacă în sistemul Fe-C se introduce siliciu – în fontele nealiate, siliciul poate să fie în cantitate de până la 3% - acesta mărește activitatea carbonului, ceea ce înseamnă că se pot modifica și fonte cu un grad de hipoeutecticitate mai mare față de compoziția eutectică.

Fonta IV din figura 63 poate genera prin modificare grafit nodular doar în cazul în care modificatorul conține minimum un element chimic care mărește semnificativ activitatea carbonului și care se dizolvă în matricea metalică. Astfel, este mărită activitatea carbonului în matricea metalică din apropierea fazei 2, ceea ce

face posibilă formarea germenilor de grafit la interfața matrice metalică – fază 2.

În cazul în care matricea metalică, după finalizarea nodulilor de grafit, este oțel, este exclusă transformarea eutectică și, astfel, este exclusă și formarea celulelor eutectice cu grafit lamelar.

Deoarece după finalizarea nodulilor de grafit matricea metalică poate fi fontă sau oțel, materialul metalic obținut în final trebuie să aibă denumirile de fontă cu grafit nodular, respectiv, oțel cu grafit nodular.

Dacă modificatorul conține un element sau mai multe elemente cu proprietăți de a mări semnificativ activitatea carbonului și de a se dizolva în matricea metalică, în plus, în cazul unei compoziții chimice favorabile a fontei dar și în cazul unei atmosfere depresurizate deasupra băii metalice, dacă temperatura de modificare este mare, temperatura de finalizare a nodulilor de grafit crește semnificativ, ceea ce determină ca matricea metalică să fie chiar de oțel hipoeutectoid. În această situație nu mai există în structura metalografică cementita secundară (eliminarea cementitei secundare se face prin recoacerea de grafitizare, adică prin consum suplimentar de energie), ci matricea metalică ferito-perlitică. În asemenea situație, trebuie avută în vedere și scăderea temperaturii băii metalice din cauza evacuării modificatorului sub formă de bule sau picături, din baia metalică.

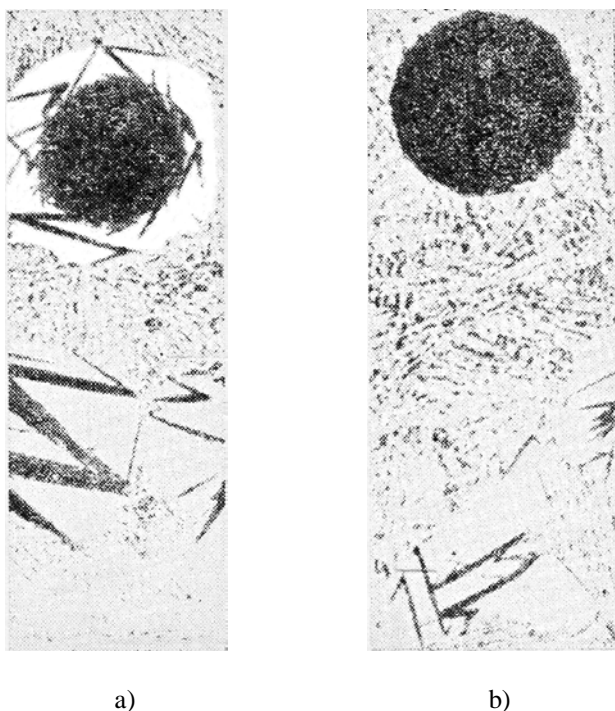
În cazul temperaturilor mai mici decât cea corespunzătoare punctului 3, fenomenul de dizolvare a nodulilor de grafit în austenita granulară continuă, însă, cu viteză mult mai mică decât în matricea metalică lichidă cu viteză foarte mică. Dizolvarea în austenita granulară are loc deoarece nodulii de grafit se află în afara echilibrului termodinamic, așa cum se observă din figura 63. În timpul răcirii matricei metalice între temperaturile corespunzătoare punctelor 3 și 4, nu au loc transformări structurale în ceea ce privește natura matricei metalice – aceasta rămâne de

austenită granulară. În timpul răcirii matricei metalice, între temperaturile corespunzătoare punctelor 3 și 4, austenita se suprasaturează în carbon, respectiv cu carbonul care provine de la nodulii de grafit care continuă să se dizolve în matricea metalică solidă, în circumstanțele în care viteza de răcire este mică iar nodulii de grafit nu au adsorbite la suprafața lor elemente chimice modificatoare. În cazul în care nodulii de grafit au pe toată suprafața lor elemente modificatoare adsorbite, în intervalul de temperaturi corespunzătoare punctelor 3 și 4, conținutul de carbon rămâne constant în austenită. În timpul răcirii matricei metalice în intervalul corespunzător punctelor 4 și 5 (temperatura corespunzătoare punctului 5 reprezintă temperatura eutectoidă), austenita granulară începe să se transforme în cementită secundară după curba ES, existând următoarele două tipuri de transformări structurale, [97], [98], [99];

– în cazul în care viteza de răcire este mică (maximum  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), datorită micșorării solubilității carbonului în austenită (solubilitatea scade de la 2,11%, atât cât este la temperatura de  $1148^{\circ}\text{C}$  în sistemul binar Fe-C, la 0,77% atât cât este la temperatura de  $727^{\circ}\text{C}$ ), la limita grăunților metalografici de austenită, carbonul ieșit din soluție interacționează chimic cu fierul și formează  $\text{Fe}_3\text{C}$ , compus numit cementită secundară (K"). Această cementită se mai numește normală sau obișnuită. Germanii de cementită secundară se formează doar la limita grăunților de austenită, crescând în intervalul de temperaturi corespunzător punctelor 4-5 și formând o rețea de cementită secundară în jurul grăunților de austenită. Dacă în primele trei exemple, la temperatura eutectoidă, austenita se putea transforma în mod diferit, în funcție de mărimea vitezei de răcire (în ferită și grafit eutectoid, în cazul vitezei mici de răcire, în ferită, perlită și grafit eutectoid, în cazul vitezei moderate de răcire și în perlită, în cazul vitezei mari de răcire), în cazul acestui al patrulea exemplu, ex.4, austenita se transformă la temperatura eutectoidă doar în

perlită, ceea ce înseamnă că într-un ochi de rețea de cementită secundară se află mai mulți grăunți de perlită. Concluzia este că, în acest al patrulea exemplu, nu se poate obține matrice metalică feritică;

– în cazul în care viteza de răcire este de ordinul de mărime  $50\text{--}100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sau chiar mai mare, iar conținutul de carbon are, în principiu, valori cuprinse în intervalul  $0,9\text{--}2,11\%$ , viteza de răcire mare determină un număr mare de germeni de cristalizare pentru cementita secundară, germeni ce nu se pot forma în totalitate la limita grăunților de austenită, formându-se și în interiorul grăunților de austenită. În consecință, la limita grăunților de austenită iau naștere monocristale de cementită secundară iar în interiorul grăunților de austenită iau naștere lamele de cementită care în plan au geometrie aciculară, purtând denumirea și de cementită Widmannstätten. Și în acest caz, austenita se transformă la temperatura eutectoidă doar în perlită.



**Fig. 64. Noduli de grafit înveliți în halou de martensită a) și fără înveliș de martensită b), [3].**

Scăderea temperaturii băii metalice este în funcție de natura modifierului și cantitatea de fontă care se modifică. De exemplu, presiunea vaporilor de magneziu poate ajunge până la 7 atmosfere. Conform [101], adaosul de Fe-Si-Mg ce conține 5–7% Mg, în cantitate de 2,6–3,1%, într-o oală cu capacitatea de 170 kg, a determinat scăderea temperaturii fontei lichide cu 50-80°C, în timp ce într-o oală cu capacitatea de 5 tone, scăderea temperaturii a fost de 20-40°C. Conform [3], la scară industrială, temperatura băii metalice poate scădea, din cauza evacuării parțiale a modifierului, cu până la 100°C. Scăderea temperaturii băii

metalice are loc și în timpul transportului fontei cu oala de turnare-modificare, de la agregatul de elaborare la platforma de modificare-turnare.

Temperatura de supraîncălzire a fontei în stare lichidă, în agregatul de elaborare, trebuie să asigure și eliminarea grafitului remanent din fonta lichidă, deoarece grafitul remanent, după caz, poate rămâne ca atare, în fontă, având același regim ca nodulii de grafit sau dă naștere la incluziuni de grafit grosolane prin depunerea peste el a grafitului eutectic și grafitului secundar, de exemplu. De aici rezultă că dacă agregatul de elaborare nu poate asigura un grad de supraîncălzire a fontei în stare lichidă, de exemplu, de 1550°C, nu poate fi utilizat pentru obținerea fontei cu grafit nodular.

#### **2.8.1.4.2. În matricea metalică lichidă se află clasteri iar modificatorul conține siliciu sau alte elemente care măresc activitatea carbonului din matricea metalică lichidă**

În circumstanțele în care în matricea metalică lichidă se află clasteri – paragrafele 1.2.2. și 1.2.3.2. –, o parte din atomii de carbon nu mai sunt liberi, aflându-se în zona centrală a clasterului, cu un regim de ordine apropiată, ca în starea solidă. Altă parte de atomi de carbon pătrund în clasteri, în zona periferică a lor, în timp ce altă parte de atomi de carbon părăsesc zona periferică a clasterilor și capătă statutul de particule care se mișcă în mod haotic.

Teoria clasterilor pentru metalele și aliajele în stare lichidă este foarte probabilă, având în vedere că, prin analiză spectrometrică, s-au pus în evidență, în vaporii de germaniu, staniu și plumb, ioni formați din 1-7 atomi, la temperaturi de 1300 - 1700 °C, ceea ce constituie o dovadă că grupările de atomi – clusterii – au existat deja în starea lichidă a respectivelor elemente chimice, [42].

“Umplerea” bulelor și picăturilor cu monocristale de grafit trebuie să se facă într-o perioadă mică de timp și, în plus, este nevoie de un flux de difuzie mare al particulelor de carbon înspre faza 2, cu scopul de formare a germenilor de grafit în jurul fazei 2. Din aceste motive, prezența clusterilor în matricea metalică nu este acceptată. Prin urmare, temperature  $T_3$  de finalizare a nodulilor de grafit trebuie să fie mai mare decât temperature de dispariție a clusterilor din matricea metalică lichidă.

Temperature la care clusterii dispar – se reamintește că în cazul în care matricea metalică este un aliaj mărimea unui cluster este de ordinul micronilor – este de 100-300 °C peste temperatura de topire, [13], [11], [42]. Prin urmare, iată un motiv suplimentar de necesitate a supraîncălzirii fontei în stare lichidă, în vederea modificării. Din acest raționament, rezultă că temperatura  $T_3$  (figura 63) trebuie să fie mai mare decât temperatura liniei lichidus cu 100-300 °C. Unele date practice, [53], confirmă, pentru o fontă dată, că temperatura de finalizare a formării nodulilor de grafit de 1320 °C este mai mare decât temperatura liniei lichidus cu 100-300 °C.

Luându-se în considerație precizările anterioare, în cazul fontei I din figura 63, pentru ca să crească respectiva cantitate de grafit nodular, trebuie ca această fontă să aibă un grad de supraîncălzire mai mare în cazul în care modificatorul nu conține siliciu sau alte elemente chimice care măresc activitatea carbonului în fonta lichidă. De exemplu, cantitățile de grafit nodular obținute în exemplele ex. 2, ex. 3, ex. 4 și ex. 5 – paragraful 2.8.1.4.1. –, în cazul în care  $T_3$  este temperatura de finalizare a formării nodulilor de grafit, nu mai sunt posibile de obținut dacă se ia în considerație existența clusterilor. În plus, pentru ca să fie realizată cantitatea de grafit nodular de la exemplul ex. 1, se impune ca temperatura  $T_3$  să fie mai mare decât temperatura la care dispar clusterii.

Pe de altă parte, trebuie să se considere și faptul că există



particule, în afara clasterilor, ce se mișcă haotic și care pot contribui la formarea nodulilor de grafit. Nu trebuie neglijat aspectul potrivit căruia, în condiții de existență a clasterilor, cantitatea de grafit nodular este mai mică, așa încât matricea metalică este preponderent fontă. Supraîncălzirile mari în stare lichidă ale fontei propuse spre modificare, elimină clasterii și grafitul remanent și fac posibilă natura de oțel a matricei metalice după formarea nodulilor de grafit.

În cazul în care modificatorul conține siliciu în cantitate mare sau alte elemente chimice care măresc activitatea carbonului în fonta lichidă, în cantități mari, temperatura de finalizare a formării nodulilor de grafit,  $T_3$ , trebuie să fie, de asemenea, mai mare decât temperatura de dispariție a clasterilor, iar conținutul de carbon din matricea metalică are importanță mai mică. Conform celor prezentate la paragrafele 2.8.1.2. și 1.3.2.2.1., siliciul sau elementele din modificator care măresc semnificativ activitatea carbonului în fonta lichidă – de exemplu, nichelul –, se dizolvă în matricea metalică din jurul fazei 2 și, astfel, măresc activitatea carbonului în această zonă, determinând formarea germenilor de grafit. După formarea germenilor de grafit, particulele de carbon difuzează înspre faza 2, conform tendinței spre echilibrul chimic, la temperaturi mari, în absența clasterilor în matricea metalică

lichidă. În felul acesta se pot modifica toate categoriile de fontă cenușie hipoeutectică, inclusiv oțelurile hipereutectoide, de exemplu. Dacă acestea conțin și siliciu, se mărește carbonul echivalent nemaifiind nevoie de grade mari de supraîncălzire în stare lichidă.

### **2.8.1.5. Modificarea fontei eutectice**

Fie fonta II o fontă eutectică – figura 63.

Analiza efectuată la paragraful 2.8.1.4., dacă se exclude formarea nodulilor de grafit în intervalul de solidificare, este valabilă și pentru fontele eutectice.

La fontele eutectice se obțin cu efort energetic minim grade mari de supraîncălzire a fontei în stare lichidă. La o temperatură dată a matricei metalice, comparativ, față de fontele hipoeutectice, fonta eutectică are cel mai mare grad de supraîncălzire în stare lichidă. Această particularitate determină ca gradul de dizolvare al grafitului remanent să fie mai mare. Din acest punct de vedere, fonta eutectică este cea mai indicată pentru modificare. Se precizează că grafitul remanent suportă depuneri de grafit eutectic și, după caz, grafit secundar și grafit eutectoid, transformându-se în incluziuni de grafit grosolane, cu efect de tensionare a pieselor.

Cel mai mare avantaj al fontei eutectice este conținutul mare de carbon ce generează activitate mare a carbonului în matricea metalică lichidă, ceea ce conduce la apariția primilor germeni de grafit, la interfața matrice metalică-faze 2, într-o perioadă mică de timp după introducerea modificatorului în baia metalică. În acest fel, pierderile de faze 2 sunt minime.

Și la fontele eutectice sunt valabile aspectele în legătură cu luarea în considerație sau nu a clasterilor din matricea metalică lichidă și a prezenței sau nu a siliciului sau a altor elemente chimice, în cantități mari, care măresc puternic activitatea

carbonului în fonta lichidă, prezentate la paragraful 2.8.1.4.

### **2.8.1.6. Modificarea fontei hipereutectice**

Fontele hipereutectice au particularitatea că activitatea carbonului capătă valoarea egală cu unitatea la temperaturi mai mari de temperatura eutectică, mai precis, în tot intervalul de solidificare și de-a lungul curbei C'D' din diagrama de echilibru Fe-C. În figura 31 se observă curbele de izoactivități la fontele hipereutectice.

De-a lungul curbei C'D', ce reprezintă o curbă de echilibru, practic, activitatea carbonului din fonta lichidă coincide cu activitatea carbonului din matricea metalică lichidă și este egală cu unitatea.

Fontele hipereutectice se caracterizează printr-un interval de solidificare mare – fontele care cristalizează în sistemul stabil Fe-C –, ceea ce înseamnă că odată cu mărirea gradului de hipereutecticitate, se mărește și cantitatea de grafit primar. Grafitul primar are dimensiuni mari, ceea ce înseamnă că dizolvarea grafitului primar se face mai dificil, adică finalizarea dizolvării grafitului remanent se realizează la temperaturi mai mari, adică la grade de supraîncălzire în stare lichidă mai mari.

Dacă se consideră, de exemplu, temperatura de dizolvare a grafitului remanent, pentru o fontă hipoeutectică, de 1400°C, unei fonte hipoeutectice cu conținutul de carbon de 3%, îi corespunde un grad de supraîncălzire de circa 100 °C. În cazul unei fonte hipereutectice cu un conținut de carbon de 5%, pentru realizarea unui grad de supraîncălzire de 100°C, se impune o supraîncălzire a fontei la temperatura de circa 1700°C. O asemenea temperatură de supraîncălzire în stare lichidă determină suprasolicitarea termică a cuptoarelor (a căptușelii refractare) și un consum mare de energie, ceea ce ar mări costul de producție al fontei cu grafit nodular. Costul producerii fontei cu grafit nodular ar fi de același ordin de

mărime cu cel de producere al oțelului. Din acest punct de vedere nu se recomandă modificarea fontelor hipereutectice cu grad de hipereutecticitate mare.

În figura 31, curbele de izoactivități din intervalul de solidificare, se referă la amestecul matrice metalică lichidă-grafit (în cazul fontelor hipoeutectice, curbele de izoactivități din intervalul de solidificare se referă la amestecul austenită primară-matrice metalică lichidă).

Pentru toate fontele (hipoeutectice, eutectice și hipereutectice), activitatea carbonului în matricea metalică lichidă, la temperatura eutectică este egală cu unitatea. Pentru fontele hipereutectice activitatea carbonului în matricea metalică lichidă, de-a lungul curbei de echilibru C'D', este, de asemenea, egală cu unitatea, această particularitate fiind avantajul care conferă fontelor hipereutectice statutul de fontele cele mai corespunzătoare pentru modificare, în vederea obținerii grafitului nodular.

Din figura 31 se observă că, în fonta lichidă, la o temperatură dată, activitatea carbonului are valorile cele mai mari în cazul fontelor hipereutectice. De exemplu, activitatea carbonului are valoarea 0,2 în cazul unei fonte hipoeutectice care conține circa 2,2% C, are valoarea 0,4 în cazul unei fonte hipoeutectice care conține 3,4% C, are valoarea 0,8 în cazul unei fonte eutectice și are valoarea 0,9 în cazul unei fonte hipereutectice care conține circa 4,8% C, la temperatura de circa 1400°C.

După introducerea modificadorului în baia metalică și formarea fazelor 2, este nevoie de o cantitate mică de carbon pentru formarea germenilor de grafit în zona interfeței matrice metalică-faze 2.

Introducerea modificadorului se face în mod obligatoriu în fonta supraîncălzită în stare lichidă, din următoarele motive:

– trebuie să se compenseze scăderea temperaturii cauzată de eliminarea fazelor 2 din matricea metalică;

- trebuie să se dizolve grafitul remanent;
- trebuie să se evite germinarea și creșterea grafitului morfologic, adică a grafitului care se formează conform diagramei de echilibru termodinamic Fe-C, respectiv a grafitului lamelar. Grafitul lamelar se separă după curba C'D'.

În cazul tuturor fontelor (hipoeutectice, eutectice și hipereutectice), dacă există grafit remanent, fontele respective se vor solidifica corespunzător unor conținuturi de carbon mai mici decât conținuturile de carbon care au fost în fontele solide. Prin urmare, o fontă hipoeutectică ce conține grafit remanent se va solidifica, respectiv, ca o fontă cu gradul de hipoeutecticitate mai mare. Prezența grafitului remanent într-o fontă care se supune modificării, determină ca, după formarea nodulilor de grafit, matricea metalică să se solidifice conform unor aliaje (fonte sau oțeluri) cu conținuturile de carbon mai mici.

Activitatea carbonului mai mare în fonta lichidă, determină ca temperatura de finalizare a formării nodulilor de grafit ( $T_3$ ) să fie mai mare decât cea constatată la fontele hipoeutectice și eutectice (figura 63).

Activitatea carbonului mai mare în fonta lichidă, determină ca și temperatura de formare a germenilor de grafit ( $T_2$ ) să fie mai mare.

Și la fontele hipereutectice sunt valabile aspectele în legătură cu luarea în considerație sau nu a clusterilor din matricea metalică lichidă și a prezenței sau nu a siliciului sau a altor elemente chimice, în cantități mari, care măresc puternic activitatea termodinamică a carbonului în fonta lichidă, prezentate la paragraful 2.8.1.4.

Se apreciază că, practic, nu se întâlnesc fonte hipereutectice care să dea naștere, prin modificare, la matrice de fontă hipereutectică sau de fontă eutectică, nodulii de grafit având, după transformarea eutectică, halou de austenită primară sau halou de austenită eutectică, după caz – dacă matricea metalică este de

fontă.

### **2.8.1.7. Influența vitezei de răcire asupra fenomenului de modificare**

Dacă modificarea se realizează în oala de turnare, practic, nu se poate accepta că matricea metalică s-ar putea răci cu viteză mare în aceasta.

Dacă modificarea se realizează în formă, cu atât mai mult în cazul formelor mici, din cauza dimensiunilor mici ale camerelor de reacție, viteza de răcire capătă valori mari care influențează procesul de modificare al fontelor, fie pure fie de compoziție tehnică.

În condiții de răcire cu viteze mari, fazele 2 de dimensiuni mari nu mai au timpul necesar să suporte „umplerea” cu monocristale de grafit, ceea ce înseamnă că și cantitatea de elemente chimice modificatoare de la interfața matrice metalică-ansamblul faza 2/faza 3, este mai mică iar procesul de dizolvare a ansamblului fază 2-fază 3 este intens.

Viteza mare de răcire acționează asupra micșorării intensității procesului de difuzie al particulelor de carbon prin matricea metalică, ceea ce înseamnă că înspre complexul fază 2-fază 3 nu mai difuzează carbonul din zonele mai îndepărtate de complexele fază 2-fază 3. În aceste circumstanțe, fazele 2 de dimensiuni mai mari nu mai suportă „umplerea” cu monocristale de grafit, dizolvându-se în matricea metalică lichidă. Astfel, în pereții subțiri, rămân doar nodulii de grafit de dimensiuni mai mici, [103], [104].

Deoarece în cazul modificării în formă, înălțimea băii metalice este foarte mică, în cazul în care modificatorul este sub formă de bule, bulele de modificador nu-și mai măresc dimensiunile datorită micșorării presiunii metalostatice, fonta cu grafit nodular obținându-se cu noduli de dimensiuni mai mici. Se apreciază că datorită presiunii metalostatice mici, din granulele de

modificator se desprinde un număr foarte mare de bule și picături, ceea ce face ca numărul de noduli de grafit, în cazul modificării în formă, să ajungă la 200-600 de noduli pe un  $\text{mm}^2$ . La modul general, viteza mare de răcire, după formarea agregatelor policristaline de  $E_2$ , inhibă dizolvarea lor în matricea metalică prin apariția fenomenului de solidificare.

#### **2.8.1.8. Grafitul degenerat chunky**

La paragraful 1.2.3.1.1. sau analizat bazele formării blocurilor de monocristale de  $E_2$  (formațiuni de policristale de  $E_2$ ) care se desprind din agregatele policristaline de  $E_2$ , în zona axei termice a pereților groși. Exemplificarea s-a făcut la modul general, luându-se în considerație un sistem binar  $E_1$ - $E_2$  dar și sistemul Fe-C, la care s-au analizat factorii implicați în obținerea grafitului chunky.

În axa termică a pereților cu grosimea mai mare de 100 mm, se reeditează influența menținerii în stare lichidă a fontei modificate. În cazul în care fonta a fost modificată în mod corespunzător, adică nodulii de grafit, de exemplu, au avut pe toată suprafața elemente modificatoare adsorbite dar și elemente superficiale active, forțele de adsorbție fiind puternice, nodulii de grafit sunt stabili și în axa termică a pereților groși. De exemplu, conform [140], în cazul elaborării fontei cu grafit nodular cu matricea metalică feritică, se apreciază că dacă modificatorul de FeSiMg conține și calciu, în prezența staniului și stibiului, grafitul chunky este eliminat.

Grafitul chunky reprezintă blocuri de monocristale de grafit ce se desprind din agregatul policristalin de grafit – ce rezultă din dezagregarea acestuia.

Se apreciază că elementele chimice Si, Ce, Ni, Ca și Sr accentuează obținerea grafitului chunky, [81].

Dezagregarea agregatelor policristaline de grafit poate da

naștere la geometrii de grafit chunky foarte variate, cum ar fi varianta b) din figura 12, varianta interdendritică din figura 15 dar și geometrii aleatoare.

Există situații în care formațiunile de grafit chunky, din cauză că au dimensiuni mici iar pereții au grosimi mari, se dizolvă în matricea metalică, urmând ca în zona axei termice, fonta să se solidifice morfologic, adică lamelar.

Grafitul tip chunky poate fi acceptat și ca având dimensiunile de tip D – ASTM.

Grafitul chunky apare în axa termică a pereților groși în special atunci când cantitatea de elemente modificatoare este mică, în acest caz fenomenul de dezagregare fiind accentuat.

Grafitul chunky se formează numai în cazul în care tensiunea interfazică matrice metalică- faza 2,  $\sigma_{12}$ , este mare, adică în cazul în care suprafața agregatului policristalin de grafit este mică iar masa grafitului din agregatul policristalin este mare, respectiv în cazul grafitului nodular.

Dezagregarea grafitului compactizat, coral și lamelar nu determină obținerea de grafit chunky din cauza grosimii mici a respectivelor incluziuni de grafit, aceasta determinând dizolvarea formațiunilor de policristale de grafit rezultate într-o perioadă mică de timp.

### **2.8.2. Obținerea fontei cu grafit nodular fără modificare**

Obținerea valorii egale cu unitatea pentru activitatea carbonului în matricea metalică lichidă, în afara echilibrului termodinamic, se poate realiza și fără modificare.

Cercetările științifice au sesizat situații potrivit cărora se obține grafit nodular fără modificare.



### 2.8.2.1. Sistemul Fe-C-Si-Al

La paragrafele 2.8.1.4. și 2.8.1.6. s-a subliniat că apariția germenilor de grafit are loc numai în volumele de matrice metalică lichidă în care activitatea carbonului are valoarea 1. În același timp, obținerea nodurilor de grafit se bazează și pe un coeficient mare de difuzie al particulelor de carbon.

Coeficientul mare de difuzie al particulelor de carbon se obține numai în sistemele metalice foarte pure, cum ar fi Fe-C, Fe-C-Si etc.

Activitatea mare a carbonului se obține dacă sunt îndeplinite următoarele condiții:

- conținutul de carbon din matricea metalică este mare, această situație obținându-se în cazul fontelor hipoeutectice cu gradul de hipoeutecticitate mic, al fontelor eutectice și al fontelor hipereutectice;

- conținutul mare de elemente chimice, în matricea metalică, care măresc activitatea carbonului – Al, Cu, Ni, Si etc. (tabelul 6). Din tabelul 6 rezultă că hidrogenul se detașează față de elementele care măresc activitatea carbonului, ca având o influență foarte mare – de 8,48 ori mai mare decât a siliciului. Sursa [105] susține utilizarea pentru modificare a Ce, La, Y etc. care au proprietatea de a absorbi hidrogen și al elibera la temperaturi mari, hidrogenul eliberat în matricea metalică având și rolul de a mări activitatea carbonului. Pe de altă parte, sursa [3] afirmă că hidrogenul se adsoarbe pe suprafața incluziunilor de grafit, ceea ce creează suspiciuni că hidrogenul ar fi un modificador foarte bun, mai ales că se dizolvă foarte puțin în fonte –  $(0,5-4,0) \cdot 100^{-4}\%$ ;

- conținutul mic sau absența elementelor chimice din matricea metalică, care au capacitatea de a micșora activitatea carbonului – Cr, Mn, O, V, W etc. (tabelul 6);

- atmosferă depresurizată deasupra băii metalice, această situație determinând mărirea activității carbonului din matricea

metalică, dar și a celorlalte elemente chimice din aceasta.

În sistemul Fe-C-Si, siliciul mărește activitatea carbonului, însă nu suficient, adică nu determină mărirea activității carbonului până la valoarea 1.

Introducerea de granule de aluminiu electrolitic în matricea metalică lichidă, determină obținerea de picături care se dizolvă în matricea metalică, creând microvolumen în care activitatea carbonului ajunge la valoarea 1. Analiza figurii 31, arată că în cazul unei fonte cu gradul de hipereutecticitate mic, activitatea carbonului din matricea metalică lichidă are valori apropiate de 1 ceea ce conduce la concluzia că în prezența siliciului și a aluminiului, activitatea carbonului are posibilitatea să atingă valoarea 1. Așa iau naștere germenii de grafit la temperaturi foarte mari, temperaturi foarte mari la care agitația termică a particulelor din matricea metalică este mare.

Agitația termică este cu atât mai mare cu cât particulele au dimensiuni mai mici. Din tabelul 3 rezultă că atomii de carbon au cele mai mici dimensiuni, respectiv 0,71-0,77 Å față de 1,24 Å fierul, 1,17 Å siliciul și 1,43 Å aluminiul, valorile reprezentând razele atomice. Dacă se ia în considerație că elementul chimic carbon se află într-o matrice metalică feroasă sub formă de cationi –  $C^{4+}$  –, și în acest caz, raza ionică a carbonului este cea mai mică, respectiv 0,16 Å față de 0,74 Å la  $Fe^{2+}$ , 0,64 Å la  $Fe^{3+}$ , 0,42 Å la  $Si^{4+}$  și 0,51 Å la  $Al^{3+}$ .

Condiția ca particulele de Fe, C, Si și Al să se miște haotic este ca temperatura matricei metalice să fie cât mai mare, în caz contrar, în matricea metalică lichidă existând clasteri de elemente chimice, în interiorul cărora există ordine apropiată. Deși în tot timpul există particule care părăsesc clasterii și particule care pătrund în clasteri, se apreciază că forțele de interacțiune dintre particule sunt puternice, de același ordin cu cele din starea solidă.

În microvolumenul în care conținuturile de siliciu și aluminiu sunt mai mari, este micșorată solubilitatea particulelor de

carbon în solventul Fe, activitatea carbonului ajunge la valoarea 1 și, astfel, iau naștere germeni de grafit.

Mobilitatea foarte mare a particulelor de carbon mărește probabilitatea ca particulele de carbon să se apropie de germenii de grafit din toate direcțiile, așa încât germenii de grafit cresc în egală măsură de-a lungul ambelor direcții – a și c (fig.23-a)). Astfel, se apreciază, că se formează monocristale de grafit care, la început, urmează, prin creștere, conturul incluziunilor nemetalice, din cauză că în jurul incluziunilor nemetalice se află particule de carbon în cantitate mai mare, ca urmare a tendinței spre echilibrul chimic al carbonului, între matricea metalică lichidă și incluziunile nemetalice. de formă relativ sferică. Creșterea nodulilor de grafit va fi inhibată la temperaturi mai mici deoarece și mobilitatea particulelor de carbon se micșorează.

În prezența siliciului, forțele de legătură dintre atomii de fier, și cei de carbon slăbesc, atomii de carbon devenind mai mobili, [3].

Deoarece nodulii de grafit formați sunt în afara echilibrului termodinamic, au tendința de dizolvare și se dizolvă într-o perioadă mică de timp.

Odată cu scăderea temperaturii scade și agitația termică a particulelor de carbon, apreciindu-se că există o temperatură de echilibru între procesele de creștere a nodulilor de grafit și de dizolvare a nodulilor de grafit.

Condiția ca nodulii de grafit să nu se dizolve în matricea metalică lichidă este ca aceasta să se răcească cu viteză mare. Viteza mare de răcire determină surprinderea nodulilor de grafit de către frontul de solidificare.

Solidificarea matricei metalice lichide din jurul nodulilor de grafit, cu un conținut de carbon mai mic, se face în mod similar cu cazurile analizate la paragrafele 2.8.1.4., 2.8.1.5. și 2.8.1.6.

În figura 65 se prezintă mecanismul formării nodulilor de grafit. În secvența I este prezentată celula elementară ce se

„întinde” pe două straturi. În secvența a II-a, primele două straturi de atomi de carbon cresc de-a lungul axei „a” dar cresc și de-a lungul axei „c”, formându-se două straturi noi de atomi de carbon. Primele patru straturi de atomi de carbon cresc, în același timp luând naștere alte două straturi de atomi de carbon – secvența a III-a. În secvența a IV-a cele șase straturi de atomi cresc, în exemplul din figură, de-a lungul axei „a”, adică morfologic, respectiv în direcția în care forțele de atracție sunt puternice (covalente). În secvența a V-a, primele șase straturi de atomi de carbon au crescut și au mai apărut încă două straturi. În secvența a VI-a se prezintă un monocristal de grafit, sub formă de nodul, la dimensiunea maximă, înainte de dizolvare.

Dacă matricea metalică ar conține și alte elemente chimice – mangan, gaze (N, H, O), sulf, fosfor, elemente chimice de aliene, după caz, interacțiunea particulelor de carbon cu aceste elemente chimice nu ar mai face posibilă agitarea termică întâlnită în cazul unei matrice metalice pure.

### **2.8.2.2. Sistemul Fe-C-Si**

Absența aluminiului care mărea semnificativ activitatea carbonului în cazul analizat la paragraful 2.8.2.1., este compensată de atmosfera depresurizată de deasupra matricei metalice care are același rol, ca și aluminiul – mărirea coeficientului de activitate al carbonului și, indirect, mărirea activității carbonului.

În acest caz se apreciază că agitația termică a particulelor de carbon este mai mare decât în cazul sistemului Fe-C-Si-Al, ceea ce înseamnă că nodulii de grafit vor avea o geometrie mai sferică și se vor forma într-o perioadă de timp mai mică.

Formarea nodulilor de grafit se face conform schemei prezentate în figura 65.

Grafitul nodular în sistemul Fe-C-Si a fost analizat de către sursa [106].

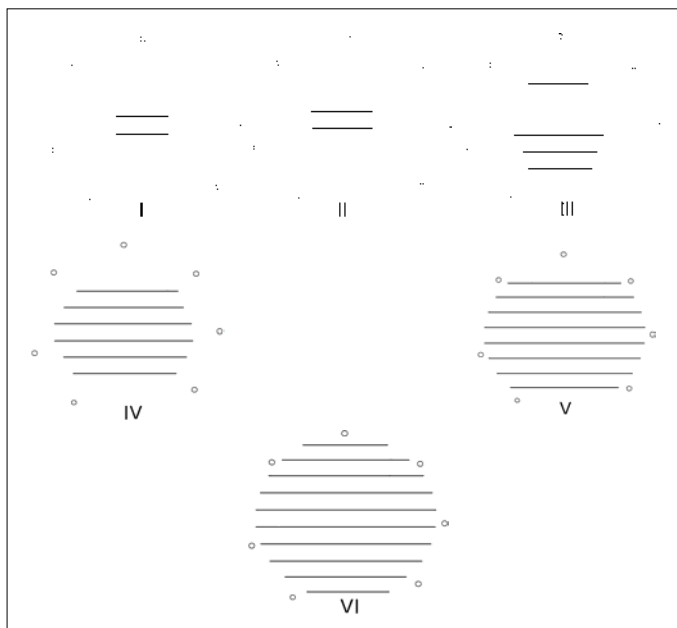
Și în cazul sistemului Fe-C-Si, viteza mare de răcire a matricei metalice este obligatorie, în caz contrar, nodulii de grafit dizolvându-se în matricea metalică într-o perioadă mică de timp.

Nodulii de grafit se dizolvă cu viteză mare în matricea metalică deoarece nu există elemente chimice adsorbite pe ei, iar gradientul de activitate al carbonului este foarte mare – aproape de valoarea 1.

Creșterea nodulilor de grafit, în ambele sisteme – Fe-C-Si-Al și Fe-C-Si – nu ar fi posibilă dacă în matricea metalică ar exista elemente chimice care s-ar adsorbi la nodulii de grafit – la grafit, în general. De exemplu, prezența sulfului în matricea metalică nu ar mai face posibilă creșterea grafitului nodular din cauză că sulful se adsoarbe la grafit, nemaifăcând posibilă creșterea lui. La fel stau lucrurile în cazul oxigenului, hidrogenului etc.

Sursa [107] susține că în cazul pereților subțiri, deci în cazul vitezelor mari de răcire, în cazul fontelor sintetice elaborate în atmosferă depresurizată, grafitul se obține nodular. În acest caz, fonta s-a elaborat din încărcătură metalică constituită exclusiv din deșeuri de oțel, oțel care a suportat în timpul elaborării operații de desulfurare, defosforare, dezoxidare, fierbere (degazare, micșorarea conținutului de incluziuni nemetalice etc.). Așa, fonta obținută prin carburare, are un comportament de fontă cvasipură, asemănător sistemului Fe-C-Si.

În matricea metalică lichidă ce conține Fe, C și Si se pot introduce granule de ferosiliciu care determină mărirea conținutului de siliciu în microvolume, și, astfel, mărirea activității carbonului până la valoarea 1.



**Fig.65. Mecanismul formării nodurilor de grafit într-o matrice de Fe-C-Si-Al. ○ – particule de carbon ; — – celula elementară de grafit; — — straturi de atomi de carbon; fondul alb reprezintă matricea metalică lichidă.**

## **2.9. Obținerea fontei cu grafit compactizat prin modificare**

Mecanismul de formare a grafitului compactizat este identic cu mecanismul de formare a grafitului nodular în cazul în care modificatorul este în stare lichidă la temperatura de modificare a fontei – paragraful 2.8.1.2. – și în cazul în care modificatorul este în stare solidă și cu grad de compactitate mic – paragraful 2.8.1.3. Toate analizele efectuate la paragrafele 2.8.1.4.,

2.8.1.5., 2.8.1.6. și 2.8.1.7., sunt valabile și pentru obținerea fontei cu grafit compactizat.

Factorul hotărâtor al geometriei picăturilor este mărimea tensiunii interfațice matrice metalică-picături de modificador,  $\sigma_{12}$ , exprimată de relația (50).

Toate considerațiile făcute la paragrafele 1.2.1.2., 1.2.3.2. și 1.3.2.2. sunt valabile și pentru obținerea fontei cu grafit compactizat.

Grafitul compactizat, de exemplu, este caracterizat de sursa [108], în figura 66, pentru valori ale unui factor de forma  $E_r$  cuprins în intervalul 0,6-0,9 și pentru valori ale unui factor de formă  $F$  cuprins în intervalul 0,1-0,4. În figura 66 se regăsesc geometriile de grafit prezentate în figurile 28 și 29.

Particularitatea obținerii grafitului compactizat rezidă în obținerea geometriei compactizate a picăturilor de modificador.

Reglarea valorii tensiunii interfațice  $\sigma_{12}$  se realizează în următoarele două moduri:

- intervenții asupra compoziției chimice a matricei metalice;
- intervenții asupra compoziției chimice a modificadorului.

Dacă obținerea picăturilor sferice era condiționată de absența elementelor chimice superficial active din matricea metalică și din modificador, obținerea picăturilor cu geometria compactizată este condiționată de prezența controlată a elementelor superficial active în matricea metalică și modificador.

În general, matricea metalică trebuie să aibă aceeași compoziție chimică ca în cazul modificării în vederea obținerii grafitului nodular.

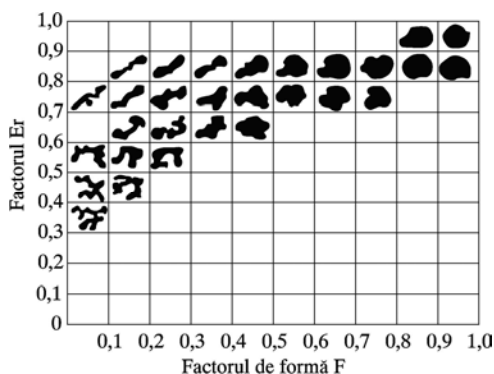


Fig. 66. Scara etalon pentru diverse geometrii ale grafitului, [26].

Procesarea fontei în stare lichidă în vederea reglării conținutului elementelor superficial active este laborioasă, în practică preferându-se procesarea modificadorului.

În tabelul 11 se prezintă compoziția chimică a fontei cu grafit compactizat, respectiv, conținutul, în %, între limite largi și conținutul, în %, între limite tipice.

Tabelul 11

**Compoziția chimică a fontei cu grafit compactizat**

| <b>Elementul chimic</b> | <b>Conținutul, în %, între limite largi</b> | <b>Conținutul, în %, între limite tipice</b> |
|-------------------------|---------------------------------------------|----------------------------------------------|
| C                       | 3,000-4,400                                 | 3,400-3,800                                  |
| Si                      | 0,900-3,500                                 | 2,400-3,000                                  |
| Mn                      | 0,050-1,200                                 | 0,100-0,600                                  |
| P                       | 0,010-0,120                                 | 0,010-0,080                                  |
| S                       | 0,005-0,120                                 | 0,005-0,030                                  |

Se revine și se subliniază că, elementele superficial active care se concentrează în zona interfeței matricei metalică-picături de modificador sunt următoarele: Te, As, Sb, Sn, Al, In, Cd, Ag, Ti, Pb, Bi, Ga, B, N, O, H, S, Se, Cu. În mod curent, elementele



superficial active care se utilizează în modificador, sunt Ti, [114], [115], [116], [117], [118], [119], recomandat pentru modificarea în formă, [120], Al, [124], [125],[126], Sb, [109], [111], Zr, [123], (Al+Zr), [127], (Ti+Al), [128], Te, [109], în fontă, Sb, [109], [111], As, [112], în fontă și în modificador, Sb, [110] etc.

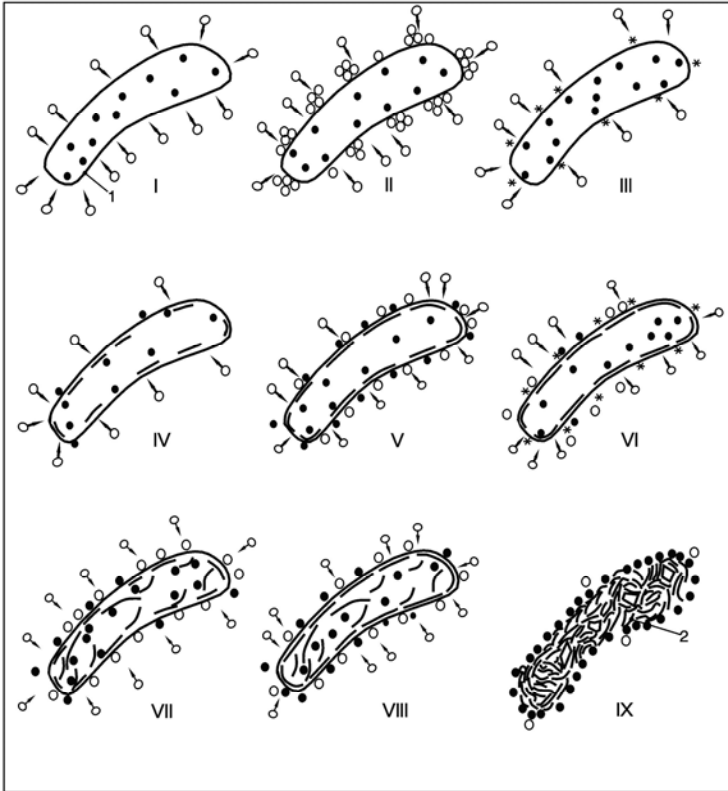
Modificatorii au compoziții chimice foarte variate, cum ar fi cei prezentați în tabelul 9, de exemplu.

Grafitul compactizat are suprafața mai mare decât grafitul nodular, ceea ce înseamnă că susceptibilitatea de dizolvare în matricea metalică este mai mare. În plus, grosimea grafitului compactizat este mai mică decât diametrul nodulilor de grafit, ceea ce înseamnă, de asemenea, o durată de dizolvare mai mică în matricea metalică. Prin urmare, se impune la grafitul compactizat ca elementele modificatoare să se adsoarbă alături de elementul sau elementele superficial active, și, astfel, să împiedice dizolvarea rapidă a grafitului compactizat.

Elementele superficial active trebuie să îndeplinească și condiția de adsorbție la grafit, forțele de adsorbție trebuind să fie de același ordin de mărime ca și cel al elementelor modificatoare.

În figura 67 se prezintă schema mecanismului formării grafitului compactizat. Denumirea de compactizat este relativă, sursa [26] prezentând și alte denumiri cum ar fi următoarele: vermicular, lamelar compactizat, semi-ductil, unic, vermicular compactizat, compactizat vermicular. Conform figurii 67, particulele de carbon difuzează din matricea metalică înspre picături datorită existenței gradientului mare de activitate al carbonului între matricea metalică și picăturile de modificador – secvența I.

Cel mai întâlnit caz în practică este cel al modificadorilor care au densitatea, la temperatura de modificare, mai mică decât a matricei metalice în stare lichidă. Prin urmare, germenii de grafit vor crește în picături.



**Fig. 67. Schema mecanismului de formare a grafitului compactizat în picături de modificador: · – atomi de modificador și elemente superficial active; ° – particule de carbon; (, □ – monocristale de grafit; 1 – picături de modificador; 2 – agregat policristalin de grafit compactizat; \* – germeni de grafit; fondul alb din jurul picăturilor reprezintă matricea metalică.**

Difuzia particulelor de carbon este continuă și generează aglomerarea particulelor de carbon în zona interfeței matrice

metalică-picături de modificador (secvența a II-a).

În secvențele cu codurile I, II și III, există o suprafață maximă de contact între matricea metalică și picături, suprafața de contact fiind chiar suprafața picăturilor.

Mărirea concentrației particulelor de carbon în jurul picăturilor înseamnă mărirea fracției molare a carbonului și, astfel, mărirea activității carbonului.

Compoziția chimică a matricei metalice trebuie să asigure o activitate a carbonului cât mai mare, cât mai apropiată de valoarea 1, ceea ce în practică se obține, de exemplu, în cazul fontelor hipoeutectice cu grade de hipoeutecticitate mic, eutectice și hipereutectice.

Mărirea concentrației de carbon coroborată cu mărirea coeficientului de activitate al carbonului cauzată de micșorarea temperaturii matricei metalice, determină valoarea 1 pentru activitatea carbonului, și, astfel, formarea germenilor de grafit hexagonal în zona interfeței – secvența a III-a –, germenii de grafit fiind notați cu asteriscuri.

Germenii de grafit încep să crească deoarece difuzia particulelor de carbon este continuă, creșterea având loc în picături, conform mecanismului prezentat la paragraful 1.3.2.2.

Odată cu creșterea monocristalelor de grafit, se micșorează suprafața de contact matrice metalică-picături (secvența a IV-a), această suprafață fiind minimă în momentul în care se face joncțiunea între monocristalele de grafit – secvența a V-a.

Un monocristal de grafit reprezintă o fază, ceea ce înseamnă că în zona lui, contactul direct matrice metalică-picături nu mai există, ceea ce semnifică absența gradientului de activitate al carbonului între cele două faze (matrice metalică și picături), așa încât difuzia particulelor de carbon se întrerupe. În schimb, există contact direct matrice metalică-picături în zona joncțiunilor dintre monocristalele de grafit, în această zonă, procesul de difuzie

al particulelor de carbon continuând și generând germeni noi de grafit-secvența a VI-a.

Odată cu creșterea monocristalelor de grafit, particulele de modificador și cele de elemente superficial active difuzează în exteriorul picăturilor, în zona interfeței.

Prin excelență, particulele de elemente superficial active au capacitatea de a se concentra în zona interfeței, însă, în același timp, unele elemente superficial active au și capacitate de dizolvare în matricea metalică, capacitatea de dizolvare mai mare sau mai mică. De exemplu, din figura 47 se observă că elementele chimice Ni, Cu, Si, V etc., deși sunt elemente superficial active se dizolvă și în matricea metalică. De aici se desprinde concluzia că elementele superficial active din compoziția chimică a modifcatorilor, nu trebuie să se dizolve în matricea metalică, adică în Fe. În cazul în care există o asemenea dizolvare, limita de saturație trebuie să fie foarte mică. Această condiție este justificată de obligativitatea ca elementele superficial active să rămână în interfața matrice metalică-picături, pentru ca, în final, după finalizarea agregatelor policristaline de grafit, elementele superficial active din interfață, alături de particulele de modificador, să se adsoarbă la agregatele policristaline de grafit și să le întârzie semnificativ dizolvarea în matricea metalică.

Se subliniază și în cazul formării grafitului compactizat, ca și în cazul formării nodulilor de grafit, rolul major al siliciului din modificador care difuzează în matricea metalică, în zona din jurul picăturilor de modificador cu rolul de a mări activitatea carbonului. De asemenea, se apreciază rolul important și al fierului din modificador care determină mărirea densității picăturilor și care nu difuzează în matricea metalică datorită gradientului de activitate negativ (activitatea fierului din matricea metalică este mai mare decât activitatea fierului din picăturile de modificador).

Germenii noi de grafit formați în spațiile dintre monocristalele de grafit din primul strat de monocristale, încep să

crească în picăturile de modificador, fenomen ce determină impactul mecanic dintre monocristalele de grafit în creștere și monocristalele de grafit din primul strat. Impactul mecanic respectiv se materializează prin dislocarea monocristalelor de grafit din primul strat de monocristale de grafit și dirijarea acestora spre zona centrală a picăturilor. În timpul dislocării monocristalelor de grafit, particulele de modificador vor difuza înspre exteriorul picăturilor, în timp ce suprafața de contact matrice metalică-picături de modificador se mărește – secvența a VII-a. În felul acesta se mărește fluxul de difuzie al particulelor de carbon dinspre matricea metalică înspre picăturile de modificador, crescând în intensitate fenomenul de creștere al monocristalelor de grafit din al doilea strat de monocristale de grafit. Urmează joncțiunea dintre monocristalele de grafit – secvența a VII-a –, fenomenul de formare al altor germeni de grafit și de creștere a acestora sub formă de monocristale repetându-se până la „umplerea” picăturilor de modificador cu monocristale de grafit – secvența a IX-a. Din secvența a IX-a se observă că toate particulele de modificador (elementele chimice de modificador și elemente chimice superficial active) sunt în interfața matrice metalică-grafit compactizat.

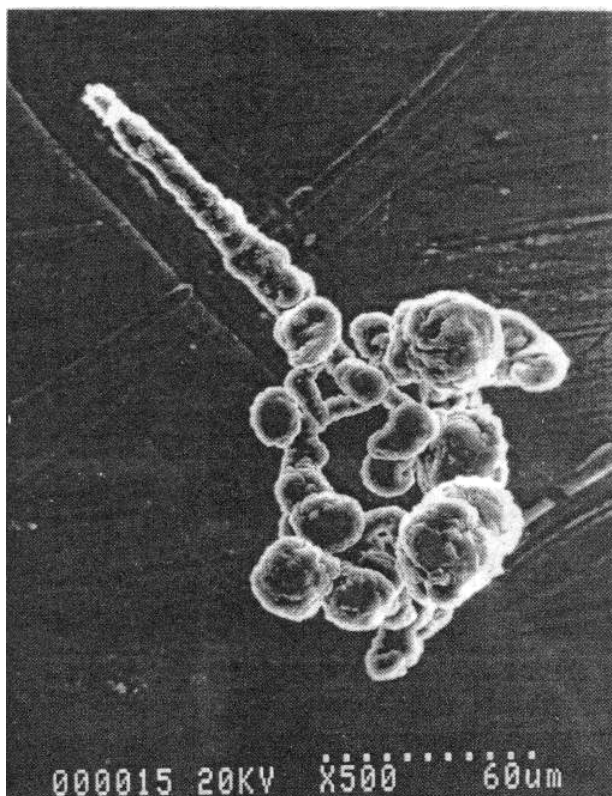
Între elementele chimice modificatoare și elementele chimice superficial active, pe de o parte, și incluziunile de grafit compactizat, pe de altă parte, se stabilesc legături de adsorbție, legături care au calitatea de a întârzia fenomenul de dizolvare al incluziunilor de grafit compactizat în matricea metalică lichidă.

Dacă în matricea metalică nu există elemente chimice care să interacționeze cu elementele chimice modificatoare și elementele chimice superficial active, elemente chimice ce sunt în stare de adsorbție la incluziunile de grafit compactizat, stabilitatea incluziunilor de grafit compactizat este foarte mare, fenomenul de dizolvare a lor în matricea metalică fiind inhibat. În practica industrială, matricea metalică este, în general, eterogenă,

interacțiunea chimică a unor elemente din aceasta cu elementele chimice modificatoare și elementele chimice superficial active, adsorbite la incluziunile de grafit compactizat, fiind inevitabilă. Astfel, după o perioadă de timp scursă de la formarea incluziunilor de grafit, începe fenomenul de desorbție al particulelor de elemente chimice modificatoare și elemente chimice superficial active și, astfel, începe să se desfășoare și fenomenul de dizolvare al incluziunilor de grafit compactizat în matricea metalică.

Ca și în cazul nodulilor de grafit, după finalizarea incluziunilor de grafit compactizat, gradientul de activitate al carbonului dintre matricea metalică și incluziunile de grafit compactizat (faza 3) devine mult mai mare față de același gradient de activitate la începutul difuziei particulelor de carbon în momentul introducerii modificadorului în baia metalică. De aceea, fenomenul de dizolvare al incluziunilor de grafit compactizat are loc cu o viteză foarte mare în zonele în care nu mai există, sau nu au existat, particule de elemente de modificador sau elemente chimice superficial active la suprafața incluziunilor de grafit compactizat. Dacă toate incluziunile de grafit compactizat s-au dizolvat în matricea metalică, fonta se va solidifica morfologic, adică cu grafit lamelar.

Structura incluziunilor de grafit compactizat este ca aceea a nodulilor de grafit. Dacă la nodulii de grafit, monocristalele de grafit au mărimi diferite, însă, raza de curbură este relativ aceeași pentru toate monocristalele (figura 52), în cazul incluziunilor de grafit compactizat, mărimea monocristalelor de grafit este, de asemenea, variată, însă raza de curbură a monocristalelor este variată din cauza configurației picăturilor (figura 68), [4].



**Fig. 68. Structura unei incluziuni de grafit compactizat, [4].**

În această monografie s-a ales denumirea de grafit compactizat și nu aceea de grafit compactizat/vermicular sau de grafit vermicular, fiindcă geometria agregatului policristalin de grafit este dictată de geometria picăturilor de modificador, geometrie care este foarte variată în spațiu și este în funcție de mărimea tensiunii interfazice matrice metalică-picături de

modificator,  $\sigma_{12}$ . Se apreciază că geometria prezentată în figura 20c sau în figura 22b este cea care corespunde grafitului compactizat. În cazul în care tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  are valori mai mici decât o valoare critică, geometria grafitului capătă denumirea de geometrie bifurcată multiplă – figura 21 – categorie în care se încadrează și grafitul coral.

În figura 69 se prezintă o incluziune de grafit compactizat, a cărei geometrie este stabilită de o anumită valoare a tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  [4] (se observă monocristalele de grafit). Figura 68 este o reprezentare axonometrică a unei incluziuni de grafit compactizat, mărimea tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$  generând o geometrie ce implică și existența unui orificiu semnificativ ca mărime în incluziunea de grafit. O asemenea geometrie nu justifică denumirea de vermiculară a incluziunilor de grafit compactizat, decât dacă se face referință la aspectul grafitului într-o secțiune.

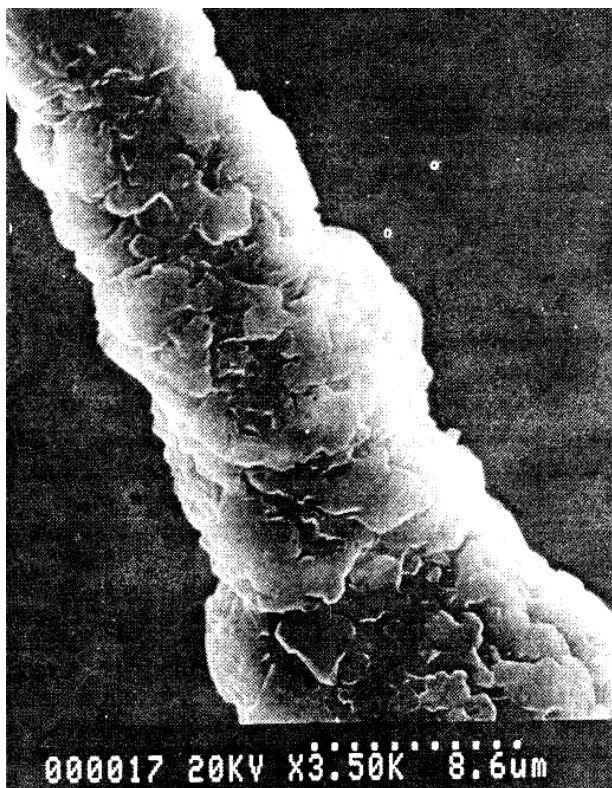
În figura 67 s-a prezentat mecanismul formării unei incluziuni de grafit compactizat în cazul în care densitatea picăturii de modificator este mai mică decât densitatea matricei metalice.

În cazul în care densitatea picăturii de modificator este mai mare decât densitatea matricei metalice, mecanismul de formare a incluziunilor de grafit compactizat este identic cu cel analizat la paragraful 2.8.1.2., în situația în care densitatea picăturii de modificator este mai mare decât densitatea matricei metalice – figura 61.

Grafitul compactizat se poate obține și în cazul dizolvării parțiale a nodurilor de grafit, fie din cauza perioadei de menținere prea mari, după creșterea nodurilor de grafit, a fontei modificate în stare lichidă, fie din cauza cantității prea mici de modificator care generează o cantitate prea mică de element chimic modificator. Dacă este prea mică respectiva cantitate de modificator, rămân suprafețe ale nodurilor de grafit fără elemente modificatoare



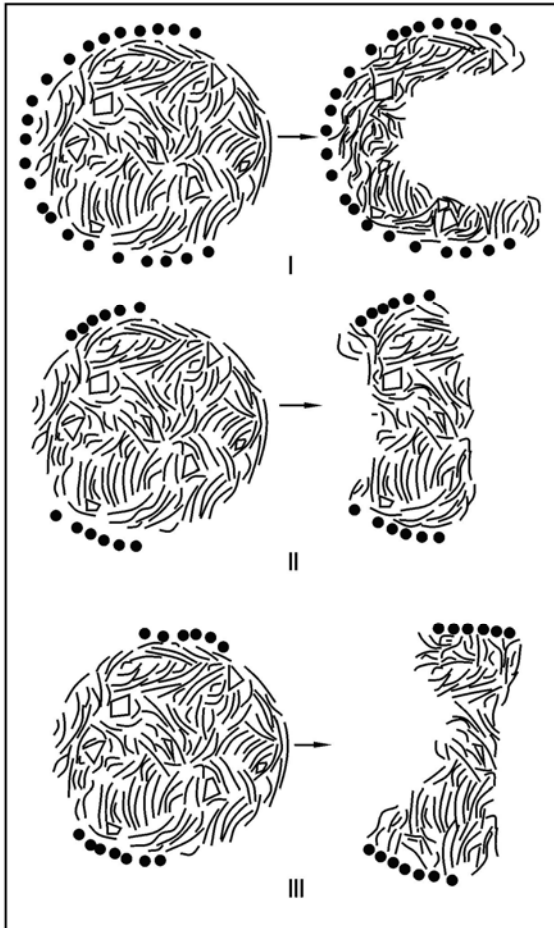
adsorbite, ceea ce conduce la dizolvarea monocristalelor de grafit din zona suprafețelor respective, în matricea metalică.



**Fig. 69.** Structura unei incluziuni de grafit compactizat, la o scară de circa 7 ori mai mare decât reprezentarea din figura 68, [4].

Această situație se întâlnește, în special, în cazul în care modificatorul este în stare gazoasă la temperatura de modificare a fontei, dar și în cazul dizolvării neregulate a nodurilor de grafit,

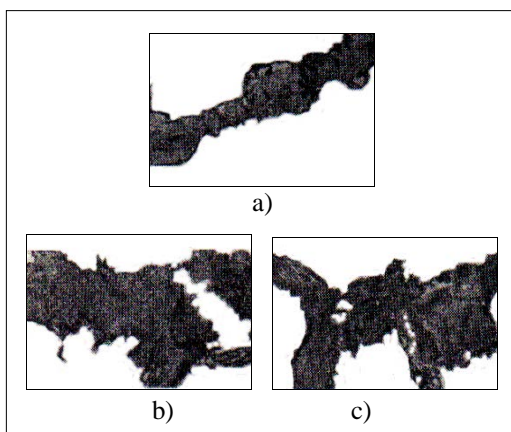
dizolvare cauzată de neomogenitatea compoziției chimice a matricei metalice și de neomogenitatea termică a matricei metalice, în special, în zona axei termice a pereților groși ai pieselor turnate – figura 70. În figura 70 sunt prezentate trei variante de dizolvare a nodulilor de grafit. Astfel, în secvența I există o cantitate mai mare de elemente modificatoare, amplasată pe suprafața tip calotă a nodulului de grafit. În secvențele a II-a și a III-a, cantitatea de elemente modificatoare este mică, însă, modalitățile de dizolvare a monocristalelor de grafit sunt diferite. În toate cele trei secvențe cu codurile I, II și III, curenții de convecție, geometria amplasării în spațiu a monocristalelor de grafit, dar și mărimea monocristalelor împreună cu compoziția chimică a matricei metalice și gradul de neomogenitate al acesteia, determină surprinderea de către frontul de solidificare, a trei tipuri de incluziuni de grafit compactizat. În figura 71 se prezintă imaginea a trei incluziuni de grafit compactizat, obținută prin bombardament ionic, la mărirea de  $\times 100$ , [130]. Se observă din figura 71 că geometria incluziunilor de grafit compactizat este conformă cu geometria picăturilor de modificador în cazul în care tensiunea interfazică matrice metalică-picături de modificador,  $\sigma_{12}$ , are valori mici (suprafață mare de contact a interfeței matrice metalică-picături de modificador). Figura 71 sugerează și geometrii de incluziuni de grafit compactizat, foarte complexe, care pot fi obținute și prin dizolvarea parțială a nodulilor de grafit. Comparativ, incluziunea de grafit compactizat din secvența (a) are suprafața mică iar incluziunile de grafit compactizat din secvențele (b) și (c) au suprafețele mari.



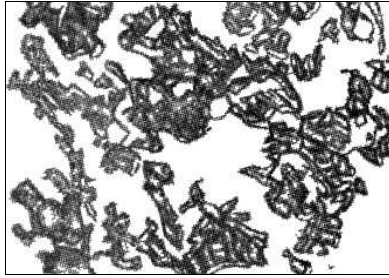
**Fig.70. Schema obținerii incluziunilor de grafit compactizat prin dizolvarea neregulată a nodurilor de grafit. Reprezentarea în secțiune.  $\curvearrowright$ ,  $\diamond$  – monocristale de grafit;  $\cdot$  – particule de elemente modificatoare adsorbite la nodulii de grafit; fondul alb din jurul incluziunilor de grafit este matricea metalică.**

Dizolvarea parțială a incluziunilor de grafit compactizat, în matricea metalică, generează obținerea de incluziuni de grafit de tip lamelar. Dizolvarea incluziunilor de grafit compactizat în matricea metalică conduce la mărirea conținutului de carbon din matricea metalică – în toată matricea metalică sau numai în anumite volume de matrice metalică, după caz –, ceea ce înseamnă că matricea metalică se va răci și solidifica conform unor compoziții care determină, de exemplu, transformarea eutectică și obținerea de celule eutectice clasice (cu austenită eutectică și grafit eutectic lamelar).

O dovadă a justificării denumirii de grafit compactizat cauzată de valorile mai mici ale tensiunii interfazice matrice metalică-picătură de modificador, este aspectul incluziunilor de grafit compactizat obținut prin lustruiri succesive ale incluziunilor de grafit compactizat – figura 72, [129].



**Fig. 71. Structura incluziunilor de grafit compactizat, după un bombardament ionic. Mărirea  $\times 1000$ . a – suprafață a interfeței matrice metalică- grafit compactizat, mică; b, c – suprafață a interfeței matrice metalică-grafit compactizat, mare, [26].**



**Fig. 72. Geometria incluziunilor grafit compactizat obținută în urma unor șlefuiuri succesive, [26].**

Grafitul compactizat se poate obține și prin creșterea monocristalelor de grafit în jurul incluziunilor nemetalice, în cazul în care acestea au geometrie alungită și îndeplinesc condițiile prezentate la paragrafele 1.2.3.3., 1.3.2.3.2. și 2.8.1.3.

Mecanismul de formare a incluziunilor de grafit compactizat în jurul incluziunilor nemetalice este cel prezentat în figura 61, considerându-se în loc de picătura sferică o incluziune nemetalică alungită și colțuroasă, așa cum este, de exemplu, cea prezentată în figura 17, b. În practică nu se apelează la această metodă de obținere a fontei cu grafit compactizat.

Toate comentariile de la paragraful 2.8.1.4., în legătură cu cantitatea de grafit obținut prin modificare, transformările pe care le suportă matricea metalică și figura 63 sunt valabile și pentru fonta cu grafit compactizat. În plus, trebuie să se ia în considerație cantitatea mai mică de grafit compactizat în raport cu cea de grafit nodular, în principiu.

## **2.10. Obținerea fontei cu grafit coral**

Mecanismul de formare a grafitului coral este identic cu mecanismul prezentat în figura 67.

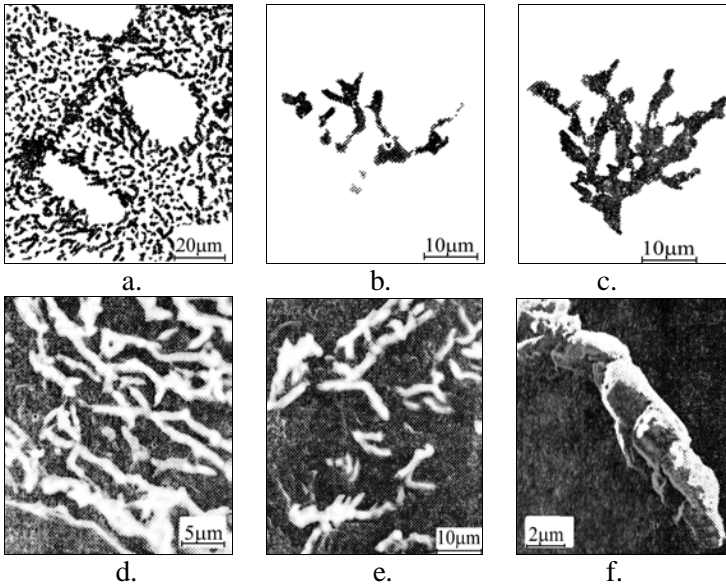
Fonta cu grafit coral reprezintă un caz particular de fontă

cu grafit compactizat.

În figura 73 se prezintă diverse tipuri de grafit coral, [131]. Factorul principal care determină obținerea grafitului coral este tensiunea interfațială matrice metalică-picături de modificador.

Grafitul coral este grafitul compactizat care are suprafața cea mai mare. Grafitul prezentat în figura 21 poate fi acceptat ca fiind etalonul pentru grafitul coral și poate fi caracterizat ca un grafit tip bifurcat multiplu.

Grafitul coral se obține numai în cazul în care tensiunea interfațială matrice metalică-picături de modificador,  $\sigma_{12}$ , are valori mici, respectiv mai mici decât o valoare critică. În cazul mărimilor  $\sigma_{12}$  mai mari decât o valoare critică, grafitul se obține compactizat.



**Fig.73. Diverse tipuri de grafit coral. a, b, c – microstructuri analizate la microscopul optic; d, e și f – microstructuri analizate la scanning microscop, [26].**

Grafitul coral se obține prin modificarea fontei cu modificatori care se află în stare lichidă la temperatura de modificare a fontei.

Grafitul de tip bifurcat multiplu – cel prezentat în figura 21 – are grosimea ramurilor mică, ceea ce atrage după sine o perioadă de dizolvare în matricea metalică foarte mică.

Particularitatea de bază a grafitului coral este cea a prezenței elementului modificador sau a elementelor modificatoare precum și a elementului superficial activ sau a elementelor superficial active, pe toată suprafața grafitului coral.

Prezența elementelor superficial active în picăturile de modificador este esențială deoarece acestea determină valoarea mică a tensiunii interfazice  $\sigma_{12}$ .

Elementele superficial active trebuie să se adsoarbă la grafit, în așa fel încât grafitul coral să nu se dizolve în matricea metalică într-o perioadă de timp mică.

La fel de important, ca observațiile făcute la ultimele două aliniate, este ca elementul sau elementele superficial active să nu fie foarte reactive chimic, adică să nu interacționeze chimic cu elementele din matricea metalică, circumstanțe în care s-ar realiza fenomenul de desorbție a elementului sau a elementelor superficial active iar grafitul coral s-ar dizolva într-un timp foarte mic.

Perioada de formare a agregatelor policristaline de grafit coral este foarte mică deoarece grosimea ramificațiilor de grafit coral este mică. Având în vedere că gradientul de activitate al carbonului este foarte mare în momentul finalizării incluziunilor de grafit coral – mult mai mare decât gradientul de activitate al carbonului, din momentul formării picăturilor de modificador –, viteza de difuzie a carbonului este foarte mare, respectiv viteza de dizolvare a agregatelor policristaline de grafit este foarte mare, dacă nu există particule adsorbite pe suprafața grafitului.

A doua condiție importantă ce trebuie realizată este ca

fonta cu grafit coral să se răcească cu viteză mare, în așa fel încât grafitul coral să fie surprins de către frontul de solidificare, adică procesul de dizolvare să fie sistat.

Dacă, inițial, picăturile de modificador arătau ca în figura 21 iar agregatele policristaline erau de grafit coral – grafit bifurcat multiplu –, chiar dacă viteza de răcire ar fi fost mare, din cauza unor cantități mari de elemente superficial active dar care se dizolvă relativ ușor în matricea metalică la temperaturi mari ale acesteia, ramuri întregi din grafitul bifurcat multiplu ar fi fost dizolvate în matricea metalică iar grafitul coral ar fi arătat ca în figura 73.a. Un astfel de grafit mai poartă și denumirea de grafit chunky și se întâlnește în special în axa termică a pereților groși, la fonta cu grafit nodular. Acest fenomen se întâmplă în cazul majorității elementelor superficial active, excepția constituind-o zirconiu (în principal, este vorba despre elementele superficial active prezente în modificador, dar se are în vedere și prezența acestora în fonte). Grafitul coral și grafitul chunky cu aspect slab ramificat sau chiar neramificat, au dimensiunile de tip D-ASTM și este considerat de sursa [26] ca fiind grafitul de tipul I.

Zirconiu în modificador, [133], conform [41] este considerat un element superficial activ cu efect slab nodulizant și, se apreciază, că este un element superficial activ care are reactivitate chimică mică și se caracterizează prin forțe de adsorbție la grafit, mari. De aceea, introdus în modificador, zirconiu va fi întâlnit, la finalul creșterii agregatelor policristaline de grafit, în stare adsorbită la grafit.

Prezența zirconiuului adsorbit la grafitul coral, determină stabilitatea grafitului coral și, astfel, obținerea lui ca atare. În acest caz se pot obține piese din fontă cu grafit coral și în cazul vitezelor mici de răcire, adică și în cazul pieselor cu pereți groși, respectiv și în cazul pieselor obținute prin turnarea în forme din amestec de formare.

Grafitul coral se aseamănă și cu grafitul din celulele



eutectice – figura 33 –, “agentul de asemănare” fiind ramificațiile foițelor de grafit. Dacă viteza de răcire, în timpul transformării eutectice, de exemplu, la o fontă hipoeutectică nealiată, este mare, o parte din ramificațiile scheletului de grafit eutectic, dintr-o celulă eutectică, dispar, grafitul eutectic căpătând o geometrie de grafit coral. Viteza mare de răcire în timpul transformării eutectice se obține, de exemplu, prin turnarea fontei în forme metalice sau de grafit. La fontele industriale, nealiate, obișnuite, conținutul de sulf este mare, depășind chiar valoarea de 0,1%. Odată cu creșterea lamelelor (foițelor) de grafit, sulful, care este un element superficial activ puternic pentru fier, se separă în zona interfețelor adică și la interfața matrice metalică-grafit. Din acest punct de vedere sulful din fontă este un element superficial care micșorează semnificativ tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$ . În același timp, însă, sulful mărește foarte mult coeficientul de activitate al carbonului, din figura 34 reieșind că sulful are cea mai mare influență față de elementele chimice luate în considerație în respectiva figură (Si, Cu, Ni, Co și Sn). De asemenea, sulful micșorează solubilitatea carbonului în fierul lichid chiar mai mult decât siliciul, aluminiul și fosforul. De exemplu, la temperatura de 1600°C, un procent de sulf micșorează solubilitatea carbonului în fierul lichid cu 0,4%, în timp ce un procent de siliciu cu 0,3%, un procent de aluminiu cu 0,25% iar un procent de fosfor cu 0,35%, [12]. Prin urmare, sulful mărește intens activitatea carbonului, ceea ce înseamnă că în cazul fontei cu grafit lamelar, chiar s-ar recomanda ca proporția de sulf să fie mai mare (de ordinul a 0,1%) cu scopul de a se evita separarea cementitei libere în pereții subțiri ai pieselor turnate, dar și pentru obținerea de grafit lamelar fin datorită apariției de germeni suplimentari de grafit la transformarea eutectică, de exemplu, pentru o fontă hipoeutectică. Dacă, în fontă, cantitatea de sulf este foarte mică, adică maximum 0,002%, în fontă nu mai există nici măcar microvolume în care să apară germeni suplimentari de grafit, grafitul fiind obligat să crească morfologic,

interconectat în celule eutectice (figura 33). Rolul sulfului de a se evita separarea cementitei libere în pereții subțiri este preluat de siliciu care trebuie mărit în fontă și trebuie să fie situat în intervalul (2,25 – 4)%. Gradul de interconectare a foițelor de grafit în celulele eutectice se micșorează semnificativ dacă viteza de răcire în timpul transformării eutectice este mare, adică dacă fonta se toarnă în forme metalice sau în forme de grafit, în acest caz grafitul obținându-se de tip coral. În cazul vitezelor de răcire foarte mari în timpul transformării eutectice, austenita eutectică se contopește cu austenita primară, grafitul obținându-se interdendritic, cu aspect chunky sau chiar punctiform în cazul unor compoziții chimice favorabile (fonte care conțin elemente chimice care măresc intens gradul de subrăcire al fontei la temperatura eutectică) – figura 15.

Prezența ramificațiilor la grafitul coral fac din fonta cu grafit coral o fontă cu proprietăți aparte, o fontă care beneficiază de scurtarea distanțelor de difuzie și care este procesată prin tratamente termice speciale (austempering) cu implicarea constituenților metalografic ausferita. În practică, procesarea fontei cu grafit coral are în vedere doar fonta cu grafit coral obținută prin modificare – nu cea obținută prin mărirea vitezei de răcire și cea care are conținut foarte mic de sulf.

Grafitul coral obținut prin modificare are, în principiu, la finalul transformării eutectice, halou de austenită primară și halou de austenită eutectică, după caz.

### **2.11. Obținerea fontei cu grafit lamelar prin modificare**

Grafitul lamelar este geometria de grafit care se obține prin creșterea morfologică a acestuia, într-o matrice metalică lichidă ce se răcește conform sistemului binar Fe-C stabil. Matricea metalică – fonta lichidă – dispune de o compoziție

chimică corespunzătoare care să determine răcirea conform sistemului Fe-C stabil. În principal, în cazul unei fonte nealiate, se asigură conținuturi mai mari de carbon și siliciu și mai mici de mangan, știut fiind faptul că manganul este un element puternic antigrafitizant iar carbonul și siliciul fiind cunoscute ca elemente puternic grafitizante (siliciul are caracter grafitizant mai puternic decât carbonul).

Obținerea fontei cu grafit lamelar, prin modificare, înseamnă modificarea fontei, adică schimbarea condițiilor de cristalizare primară prin introducerea de modificador în fonta lichidă.

Introducerea modificadorului în fonta lichidă determină crearea în fontă a unei faze noi.

Matricea metalică reprezintă o fontă care cristalizează în sistemul metastabil, adică reprezintă o fontă albă. Există și cazuri în care matricea metalică poate cristaliza ca fontă pestriță.

Dacă fonta este nealiată, cristalizarea în sistem metastabil se asigură dacă matricea metalică are un conținut de carbon mai mic (gradul de saturație în carbon este de 0,70-0,85), conținut mai mic de siliciu și mai mare de mangan. Se modifică și fonta albă la care gradul de saturație în carbon este mai mare decât 1.

Modificadorul trebuie să determine crearea unei faze (faza 2) în matricea metalică (faza 1).

Faza 2 trebuie să aibă geometria lamelară.

Geometria lamelară poate fi asigurată numai de modificali care se află în stare lichidă la temperatura de modificare.

Modificali trebuie să conțină elemente chimice cu puternic efect grafitizant, un asemenea element reprezentativ fiind siliciul.

Matricea metalică are conținutul de siliciu mic, însă în practică, acesta este corelat cu grosimea de perete a pieselor, [22], și cu conținutul celorlalte elemente chimice din matricea metalică.

De exemplu, pentru o fontă care conține 3,0-3,3% C, 0,6-0,9% Mn și 0,4-0,8% P, tabelul 12 prezintă corelația grosimea medie de perete-conținutul de siliciu din matricea metalică.

Tabelul 12

**Corelația grosime de perete-conținut de siliciu, din fonta care conține 3,0-3,3% C, 0,6-0,9% Mn și 0,4-0,8% P.**

| Grosimea medie de perete, în mm | Conținutul de siliciu din fontă, în % |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| 10                              | 2,0-2,1                               |
| 20                              | 1,8                                   |
| 30                              | 1,6-1,7                               |
| 50                              | 1,4-1,5                               |
| 75                              | 1,3                                   |

De exemplu, o fontă care se supune modificării conține 2,82% C, 1,35% Si, 0,77% Mn, 0,088% P, 0,039% S și în rest Fe iar o fontă după modificare, conține maximum 3,5% C, 1,5-1,85% Si, 0,8-1,1% Mn, maximum 0,25% P, maximum 0,1% S și în rest Fe.

Elementul siliciu mărește semnificativ activitatea carbonului și se află și în compoziția chimică a fontei cenușii ca element reprezentativ pentru a asigura, alături de carbon, absența din structură a cementitei libere. De aceea, este recomandat să fie prezent în modificador în cantitate mare, în practică, de la 30% la 75%.

Se recomandă ca siliciul să fie însoțit în modificador de către fier, de asemenea, în cantitate mare, cu scopul de a mări densitatea picăturilor de modificador, și, astfel, de a se micșora pierderile de modificador din baia metalică. Rolul siliciului și al fierului din modificador a fost prezentat la paragraful 2.8.1.2.

Așa cum s-a prezentat la paragraful 2.8.1.2., siliciul din modificador difuzează din modificador în matricea metalică sub influența tendinței spre echilibrul chimic. În cazul matricei

metalice care se solidifică în sistemul Fe-C metastabil, conținutul de siliciu este mic, ceea ce determină ca gradientul activității siliciului dintre matricea metalică și picăturile de modificador, să fie mai mare decât în cazul matricei metalice care se modifică în vederea obținerii nodulilor de grafit. În felul acesta, particulele de siliciu difuzează cu viteză mare din modificador în matricea metalică și se distribuie în jurul picăturilor unde măresc foarte mult activitatea carbonului și, astfel, accelerează difuzia particulelor de carbon dinspre matricea metalică înspre picăturile de modificador.

Dacă modificadorul conține doar fier și siliciu, cum ar fi, de exemplu, feroaliajul FeSi75, siliciul s-ar dizolva în matricea metalică, în picături ar rămâne doar particule de fier, ceea ce ar genera situația ca densitatea picăturilor să fie mai mare decât densitatea matricei metalice. În acest caz, mecanismul de formare a agregatului policristalin de grafit ar fi ca acela prezentat în figura 61, situație în care agregatul policristalin format s-ar dizolva într-o perioadă mică de timp.

Densitatea modificadorului trebuie să fie mai mică decât densitatea matricei metalice, în acest caz, mecanismul de formare a grafitului lamelar fiind ca acela prezentat în figura 67.

În realitate, nu tot conținutul de siliciu din modificador difuzează în matricea metalică, deoarece activitatea carbonului ajunge la valoarea 1 datorită aglomerării particulelor de carbon în jurul picăturilor și datorită micșorării temperaturii matricei metalice iar germeii de grafit formați încep să crească sub formă de monocristale în interiorul picăturilor.

Oricum, dacă modificadorul conține doar fier și siliciu, grafitul care se obține (admițându-se că s-ar obține) s-ar dizolva foarte repede în matricea metalică, adică n-ar exista modificador.

Conținutul de siliciu din fontă, prin modificador, prin intermediul modificadorului, crește cu 0,2-0,5%.

Modificadorul trebuie să conțină pe lângă siliciu și fier,

elemente modificatoare și elemente superficial active care să determine geometria de lamelă pentru picături.

Ca și la grafitul compactizat, factorul care asigură geometria lamelară a picăturilor este tensiunea interfazică matrice metalică-picături de modifikator,  $\sigma_{12}$ .

Tensiunea interfazică  $\sigma_{12}$  are valori mai mari în cazul geometriei de lamelă a picăturilor decât în cazul geometriilor compactizat și coral.

Volumul ocupat de picăturile sub formă de lamelă este cel mai mic dintre volumele tuturor geometriilor de picături.

Între lamelele de grafit obținute prin modificare și lamelele de grafit care se obțin morfologic în cazul fontelor nemodificate există deosebiri esențiale.

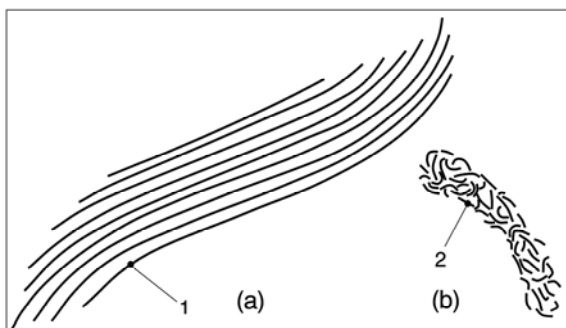
În principiu, grafitul lamelar obținut prin modificare are lungimea mai mică, are grosimea mai mică, are vârfurile rotunjite, crește într-o matrice metalică lichidă fără ca să impună solidificarea matricei metalice din cauza sărăcirii acesteia în carbon, după formare se află în afara echilibrului termodinamic, reprezintă un agregat policristalin de grafit, respectiv este format din mai multe monocristale de grafit, nu se află în stare interconectată etc.

În principiu, grafitul lamelar obținut prin creștere morfologică are o geometrie în funcție de conținutul de carbon al fontei, de temperatura la care se formează germenii de grafit și intervalul de temperatura în care aceștia cresc, mărimea vitezei de răcire, compoziția chimică a fontei etc. Astfel, grafitul lamelar poate fi interconectat în celulele eutectice, pentru toate categoriile de fontă (hipoeutectice, eutectice și hipereutectice), însă, de asemenea, în timpul transformării eutectice, se pot forma lamele de grafit singulare care cresc prin formarea germenilor de grafit în lichidul de compoziție eutectică datorită avansării frontului de solidificare în jurul centrului celulelor eutectice, [48]. Grafitul lamelar morfologic reprezintă monocristale sub formă de lamele în

plan și foițe în spațiu. În cazul fontelor hipereutectice, lamelele de grafit primar morfologic sunt singulare, nu depind de un front de solidificare deoarece chiar ele reprezintă partea solidă din intervalul de solidificare și au lungimea și grosimea mari.

Existența grafitului interconectat, [41], și a fenomenului de tensionare accentuat din cauza vârfurilor ascuțite ale lamelilor de grafit și a caracterului grosolan al acestora (lungimea și grosimea mari), stau la baza caracteristicilor mecanice de rezistență slabe și, foarte important, la baza absenței proprietăților de plasticitate.

În figura 74 se prezintă schița a două lamele de grafit, în plan, una, (a), obținută fără modificare și cealaltă (b), obținută prin modificare.



**Fig.74. Schița a două lamele de grafit, în plan, obținute fără modificare – (a) – și prin modificare – (b). 1 – straturi de atomi de carbon; 2 – monocristale de grafit.**

Lamelă din figura 74, (a), poate fi incluziune de grafit primar de la o fontă hipereutectică sau o incluziune de grafit eutectic formată în zone mai îndepărtate de centrele celulelor eutectice, de la toate categoriile de fontă.

Grafitul lamelar obținut prin modificare reprezintă grafitul compactizat cu suprafața cea mai mică.

Datorită faptului că picăturile nu pot avea forme cu proeminențe ascuțite, grafitul lamelar obținut prin modificare nu determină stări de tensiune accentuate în piesele turnate. În practică se mai întâlnește și noțiunea de fontă cu grafit lamelar care are vârfurile rotunjite. Deoarece grafitul lamelar obținut prin modificare nu este interconectat, gradul de izolare al matricei metalice este foarte mic. Concret, aceste două particularități, alături de amplasarea izolată, singulară, a lamelelor de grafit obținute prin modificare în matricea metalică și de aspectul fin al lamelor de grafit obținute prin modificare, determină pentru fonta cu grafit lamelar obținută prin modificare caracteristici mecanice de rezistență superioare fontei cu grafit lamelar obținute fără modificare.

În tabelul 13 se prezintă câteva compoziții de modificador pentru obținerea fontei cu grafit lamelar prin modificare, [22].

Tabelul 13

**Compoziții chimice de modificador utilizați pentru obținerea fontei cu grafit lamelar prin modificare.**

| Tipul de modificador | Compoziția chimică, în % |         |         |     |       |         |                       |
|----------------------|--------------------------|---------|---------|-----|-------|---------|-----------------------|
|                      | Si                       | Ca      | Al      | Ba  | Zr    | Sr      | Alte elemente         |
| 0                    | 1                        | 2       | 3       | 4   | 5     | 6       | 7                     |
| FeSi75               | 75                       | 0,5-1,0 | 0,1-2,5 | –   | –     | –       | rest Fe               |
| FeSiSr               | 75                       | max.0,1 | 0,1-2,5 | –   | –     | 0,6-1,0 | rest Fe               |
| FeSiMn               | 60-65                    | 1,0-2,5 | 0,5-1,0 | –   | –     | –       | 4,6 Mn;restFe         |
| FeSiMnZr             | 60-65                    | –       | –       | –   | 5-7   | –       | 5-7Mn;restFe          |
| FeSiZr               | 60-80                    | 2,0-2,5 | 1,5     | –   | 1,5   | –       | rest Fe               |
| FeSiMnZrTi           | 60-65                    | 1,5-2,5 | 1,0-1,5 | –   | 5,5   | –       | 6,5Mn; 0,2Ti; rest Fe |
| FeSiMnBa             | 60-65                    | 1,5-3,0 | 1,0-1,5 | 4-6 | –     | –       | 9-12Mn; rest Fe       |
| SiCa                 | 70                       | 30      | –       | –   | urme  | –       | urme Ti               |
| SiCaFe               | 30-55                    | 25-3,0  | –       | –   | 12-15 | –       | rest Fe               |



Tabelul 13 – continuare

| 0          | 1     | 2     | 3       | 4       | 5  | 6 | 7                                |
|------------|-------|-------|---------|---------|----|---|----------------------------------|
| SiCaAl     | 30-50 | 20-25 | 5-15    | –       | –  | – | max.1,5Mn                        |
| SiCaZr     | 30    | 25    | –       | –       | –  | – | –                                |
| SiCaMn     | 25-35 | 15-25 | –       | –       | –  | – | –                                |
| SiCaTiCe   | 36    | 18    | 2,5     | –       | –  | – | 4,5Ti;8Ce;4La                    |
| SiCaZrCe   | 30    | 24-26 | –       | –       | –  | – | 14-16Ce                          |
| SiCaBMg    | 38    | 28    | 2       | –       | –  | – | 2,6B;5Mg etc.                    |
| SiCaBaAlMg | 62-66 | 10-14 | 7-12    | 1-3     | –  | – | 1-2 Mg                           |
| SiCaBa     | 60-65 | 18-25 | max.1,5 | 3-7     | –  | – | –                                |
| SiCaC1     | 48-52 | 6-9   | 3-6,5   | 2-5     | –  | – | 1,5-1,7Mg;<br>24-26C;<br>rest Fe |
| SiCaC2     | 30-90 | 9-15  | urme    | 1,5-4,0 | –  | – | 40-50C;<br>rest Fe               |
| SiZr       | 47    | –     | –       | –       | 44 | – | 5Fe                              |
| CuSiCaAlSn | 28    | 14    | 0,5     | –       | –  | – | 52,5Cu;5Sn                       |
| AlZrTi     | –     | –     | 60      | –       | 20 | – | 20Ti                             |

Siliciul și fierul trebuie să fie însoțite de elemente superficial active care au capacitate mai mică de concentrare la interfața matrice metalică-picături de modificador, adică de Ca, [60],  $Ce^{4+}$ , La, Na, Sr, [135], [136], Ba, K, Rb, Zr și Jb (sursa [26] estimează și Eu, Np, Hf, Pa, Pu și Ac).

Siliciul poate fi înlocuit din modificador și cu elementul cupru deoarece cuprul are caracter puternic grafitizant, respectiv un procent de cupru micșorează solubilitatea carbonului în fierul lichid cu 0,2%. Cuprul se dizolvă în fierul lichid. Un exemplu în acest sens este modificadorul CuSiCaAlSn din tabelul 13.

Și aluminiul poate prelua rolul siliciului din modificador, adică acela de puternic caracter grafitizant și de mărire a activității carbonului. Ca exemplu, poate fi dat modificadorul AlZrTi din tabelul 13, [134].

În modifictorii din tabelul 13 se întâlnesc ca elemente

însoțitoare ale elementelor puternic grafitizante (Si, Cu, Al etc.) și elemente care au puternic caracter superficial activ, cum ar fi Al, Ti, Sn, etc., însă, în proporții mici. Aceste elemente chimice au rolul de a micșora tensiunea interfațială  $\sigma_{12}$ , dar, foarte important, de a se adsorbi la grafitul lamelar cu scopul de a întârzia dizolvarea lamelelor de grafit în matricea metalică. Deoarece grafitul lamelar obținut prin modificare are cea mai mică suprafață – picăturile de modificador au cea mai mică suprafață dintre toate categoriile de picături –, și necesarul de elemente modificatoare și elemente superficial active care se adsorb la lamelele de grafit, este mai mic. Se apreciază că fenomenul de dizolvare al lamelelor de grafit obținute prin modificare este mai puțin accentuat față de celelalte categorii de fonte modificate deoarece suprafața mai mică a lamelelor de grafit determină ca toată suprafața acestora să fie „acoperită” cu particule de elemente modificatoare și elemente superficial active. Proporția în care se află, în modificador, elementele modificatoare și elementele superficial active care se adsorb puternic la grafitul lamelar este de același ordin de mărime ca în cazul grafitului nodular și compactizat, de exemplu.

Caracterul reactiv al elementelor modificatoare și superficial active adsorbite la grafitul lamelar, determină interacțiunea acestora cu elemente chimice din matricea metalică față de care au afinitate chimică foarte mare și, astfel, desorbția de la suprafața grafitului lamelar, ceea ce conduce la accelerarea fenomenului de dizolvare a lamelelor obținute prin modificare, în matricea metalică, lamelele obținute prin modificare, în matricea metalică la temperaturi mai mari de temperatura liniei lichidus fiind în afara echilibrului termodinamic.

În cazul fontelor cu grad de saturație mai mare de 0,77 se recomandă ca modificadorul să conțină o cantitate mare de carbon (modificatori SiCaC1 și SiCaC2 din tabelul 13, de exemplu), – carbon sub formă de grafit. Grafitul granulat se amestecă cu granulele de modificador. Carbonul din grafit mărește mai mult

decât celelalte elemente chimice puternic grafitizante activitatea carbonului din fontă prin mărirea locală a fracției molare și prin mărirea coeficientului de activitate al carbonului.

Particularitățile de modificare ale fontelor sunt cele prezentate, în special, la paragraful 2.8.1.4., dar și la paragrafele 2.8.1.5. și 2.8.1.6.

Ca și la celelalte categorii de fontă modificată, se punctează că după transformarea eutectică, incluziunile de grafit lamelar obținute prin modificare au un halou de austenită primară, în principiu.

## **2.12. Inocularea fontei (modificarea grafitizantă – postmodificarea)**

Compoziția chimică necorespunzătoare a fontei alături de viteza de răcire mare conduc la mărirea gradului de subrăcire al fontei la transformarea eutectică și la apariția în structură, din lichid, a cementitei, fie în colonii eutectice (la toate categoriile de fontă), fie liberă (cementita primară de la fontele hipereutectice).

Dacă la transformarea eutectică, în timpul răcirii, figura 31, la fontele hipoeutectice și eutectice activitatea carbonului din lichidul de compoziție eutectică, nu are valoarea 1, nu se formează germeni de grafit, atomii de carbon interacționând chimic cu atomii de fier și formând cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) – fonta se obține albă. Același lucru se întâmplă dacă activitatea carbonului nu are valoarea 1 de-a lungul curbei C'D' din diagrama binară Fe-C, stabilă.

Pentru a se evita cristalizarea fontei în sistemul Fe-C metastabil se realizează modificarea grafitizantă, care, în limba română, mai poartă denumirea de inoculare.

Inocularea se realizează cu modifikatori grafitizanți ce conțin elemente chimice care au capacitatea de a mări semnificativ activitatea carbonului. Aceste elemente chimice, însă, trebuie să

fie compatibile și cu tipul de fontă care este tratată. Concret, în cazul fontelor nealiate, nu se pot utiliza, de exemplu, elementele puternic grafitizante Cu și Al.

Pentru fontele nealiate se poate utiliza siliciul, siliciul fiind și un element chimic însoțitor de bază al fierului și carbonului.

Dacă siliciul s-ar introduce ca atare, din cauza densității mici ( $2,33 \text{ g/cm}^3$ ) asimilarea lui ar fi mai mică, viteza de ascensiune a granulelor de siliciu sau a picăturilor, prin matricea metalică, fiind mare. În plus, temperatura de topire a siliciului este de circa  $1410^\circ\text{C}$ , adică este un element greu fuzibil. Dacă temperatura matricei metalice este mai mică decât temperatura de topire a siliciului, dizolvarea siliciului se realizează mai dificil deoarece siliciul este în stare solidă (granulară).

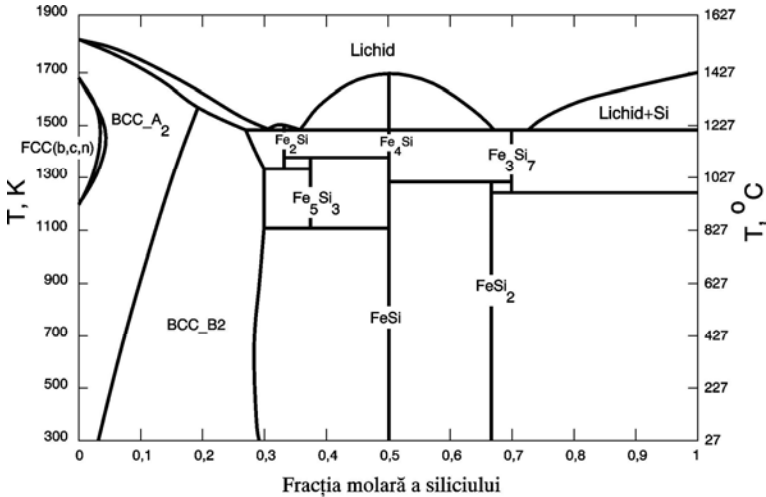
Dacă siliciul se utilizează sub formă de ferosiliciu, densitatea se mărește, ceea ce înseamnă că și gradul de asimilare se mărește. În diagrama de echilibru Fe-Si, siliciul formează compusul chimic FeSi la concentrația de 50% Si, temperatura de topire a acestuia fiind de circa  $1422^\circ\text{C}$ .

Temperatura liniei lichidus, în sistemul binar Fe-Si, cea mai mică, este de  $1207^\circ\text{C}$  și corespunde intervalului de 67-73% siliciu. Prin urmare, ferosiliciul cu 67-73% siliciu, este cel mai recomandat modificator grafitizant, deoarece se află în stare lichidă supraîncălzită la temperatura de modificare a fontei, atomii de siliciu având o mișcare haotică, iar difuzia lor în matricea metalică făcându-se cu viteză mare (diagrama Fe-Si este prelucrată din SGTE alloy databases – figura 75).

Temperatura liniei lichidus pentru ferosiliciu cu 75% Si – foarte utilizat în practică – este de circa  $1257^\circ\text{C}$ , temperatura curbei solidus fiind de circa  $1207^\circ\text{C}$ .

Ferosiliciul cu cel mai mare conținut de siliciu folosit în practică este FeSi85, [53], care are temperatura liniei lichidus de circa  $1327^\circ\text{C}$ , în timp ce ferosiliciul cu cel mai mic conținut de

siliciu folosit în practică este FeSi60, care are temperatura liniei lichidus de circa 1337°C. Toate compozițiile FeSi60-FeSi85 au temperatura liniei solidus de 1207°C, adică dispun de capacitate mare de difuzie în matricea metalică.



**Fig.75. Diagrama binară Fe-Si.**

Dacă siliciul s-ar introduce ca atare, s-ar dizolva uniform în matricea metalică și n-ar face altceva decât să o alieze, acționând în principal asupra structurii secundare.

Dacă siliciul se introduce sub formă de ferosiliciu, ferosiliciul formează o fază în matricea metalică, conform tendinței spre echilibrul chimic, atomii de siliciu difuzând dinspre picătura de ferosiliciu înspre matricea metalică, datorită existenței unui gradient mare de activitate al siliciului între matricea metalică și picăturile de ferosiliciu. De asemenea, și particulele de carbon difuzează dinspre matricea metalică înspre picăturile de ferosiliciu, apreciindu-se că o parte din atomii de carbon difuzează

și în picăturile de ferosiliciu. Astfel, se creează în jurul picăturilor de ferosiliciu microvolume în care activitatea carbonului crește până la valoarea 1 de formare a germenilor de grafit. În zonele mai îndepărtate de picăturile de ferosiliciu, conținutul de siliciu din matricea metalică este relativ cel din matricea metalică inițială (de exemplu, 1 – 2,5% la o fontă cenușie nealiată).

Ferosiliciul cu 27-37% siliciu are, de asemenea, temperatura liniei solidus de circa 1207°C iar temperatura liniilor lichidus este de maximum 1220°C, însă, având conținut mic de siliciu nu se recomandă să se utilizeze pentru modificare.

Dizolvarea siliciului în matricea metalică se realizează mai ușor dacă modificatorul grafitizant este în stare lichidă la temperatura de modificare.

În final, picăturile de ferosiliciu dispar.

Dacă siliciul se asociază cu calciul în modificator, se micșorează densitatea modificatorului dar se micșorează și temperatura de topire. În acest caz calciul își manifestă caracterul reactiv față de unele elemente chimice din fontă, cum ar fi oxigenul și sulful, de exemplu, și nu se dizolvă în fontă. Dacă silicocalciul se introduce în fontă pe jgheabul agregatului de elaborare sau în jetul de fontă în momentul turnării din oală, adică atunci când temperatura scade, calciul își manifestă rolul de agent dezoxidant puternic iar siliciul se dizolvă în matricea metalică, creând microvolume cu un conținut de siliciu mai mare în care și activitatea carbonului devine mai mare. Consecința este că la temperatura eutectică, de exemplu, apar germeni de cristalizare suplimentari, obținându-se un număr mai mare de celule eutectice.

Dacă ferosiliciul este în stare solidă – dacă ferosiliciul se introduce sub formă de granule în oala de turnare în timpul turnării fontei în ea, la fundul oalei de turnare, înainte de turnarea fontei în ea dar și în bazinul de turnare al formelor sau în jetul de fontă în timpul turnării în forme – există fenomenul de dizolvare a siliciului în matricea metalică și, astfel, există și fenomenul de

creștere a activității carbonului în microvolumele din jurul granulelor de ferossiliciu.

Consecința este, de asemenea, apariția de noi germeni de grafit la transformarea eutectică.

Consecința generală este că în microvolumele în care conținutul de siliciu este mai mare, și activitatea carbonului este mai mare, ceea ce atrage după sine mărirea numărului de germeni omogeni de grafit, germeni cauzați de mărirea activității carbonului. Astfel, se mărește și numărul de celule eutectice, grafitul devine mai fin iar fonta se obține cu caracteristici mecanice de rezistență mai mari.

Modificarea grafitizantă este foarte importantă în cazul obținerii pieselor cu pereți subțiri, unde viteza de răcire mai mare determină mărirea gradului de subrăcire și, astfel, mărirea riscului de solidificare a fontei ca pestriță sau chiar albă, circumstanțe în care apar dificultăți la prelucrarea mecanică. Mărirea activității carbonului de către siliciu determină anularea influenței negative a mării gradului de subrăcire la transformarea eutectică și, astfel, solidificarea fontei în sistemul Fe-C stabil, și în pereții subțiri. Așadar, modificarea grafitizantă evită albirea fontei.

În practică, se elaborează fonta cu un conținut mai mic de siliciu, urmând ca prin modificarea grafitizantă siliciul să ajungă la conținutul corespunzător fontei propuse să fie elaborate.

În cazul fontei modificate, modificarea grafitizantă este foarte importantă în eliminarea riscului de separare în structură a cementitei libere. Astfel, siliciul, sau alte elemente puternic grafitizante, măresc carbonul echivalent din matricea metalică, ceea ce face ca matricea metalică să nu se mai solidifice ca un oțel hipereutectoid ci ca o fontă hipoeutectică. Astfel, este eliminată cementita secundară din fontele modificate. Și în acest caz, siliciul se dizolvă din faza creată de modificador, în matricea metalică.

Modificarea grafitizantă în cazul fontelor modificate se poate face în următoarele două maniere:

– elementul chimic puternic grafitizant se introduce în modificador;

– elementul chimic puternic grafitizant se introduce în matricea metalică după modificarea fontei.

În cazul fontelor modificate pentru obținerea grafitului nodular, elementele grafitizante ce se dizolvă în baia metalică prin inoculare pun în valoare incluziunile nemetalice formate de elementele chimice modificatoare. Incluziunile nemetalice pot avea rețeaua cristalografică compactă sau necompactă iar forma poate varia de la sferică la lamelară. La transformarea eutectică, fosta matrice metalică lichidă de oțel hipereutectoid transformată în matrice metalică lichidă de fontă hipoeutectică, determină, după caz, obținerea de grafit eutectic de diverse forme. Ca regulă generală, elementele chimice modificatoare formează și compuși chimici deoarece fonta care este supusă modificării are compoziția chimică tehnică. Deoarece nodulii de grafit formați în jurul incluziunilor nemetalice cu rețea cristalografică, respectiv, compactă și la temperaturi mai mari de temperatura liniei lichidus, în condiții normale de răcire se dizolvă în matricea metalică lichidă, la transformarea eutectică, respectivele incluziuni nemetalice de formă sferică, vor constitui suportul pentru creșterea grafitului nodular eutectic. La baza acestei explicații stă faptul că în jurul incluziunilor nemetalice cu rețeaua cristalografică compactă se află o cantitate mai mare de particule de carbon, datorita tendinței spre echilibrul chimic al particulelor de carbon, între matricea metalică și incluziunile nemetalice, ceea ce determină ca creșterea monocristalelor de grafit să urmeze configurația respectivelor incluziuni nemetalice și să formeze un agregat policristalin de grafit. Așa, este evident că o incluziune nemetalică mai puțin compactă va genera o incluziune de grafit mai puțin compactă și formată din monocristale de grafit.

În cazul în care există în fonta lichidă incluziuni nemetalice cu rețeaua cristalografică necompactă, la temperatura



eutectică, se vor forma celule eutectice cu grafit lamelar în contact cu acestea.

### **2.13. Utilizarea fontei brute modificate pentru elaborarea fontei modificate**

În practică se utilizează în încărcătura agregatelor de elaborare și fontă brută modificată, cum ar fi fonta brută cu grafit nodular, [137], [138]. De exemplu, conform SR EN 10.001, există standardizată fonta brută de turnătorie, simbolizată cu Pig-Nod, care este o fontă cu grafit nodular ce conține 3,5-4,6%C, max. 3%Si, max. 0,1%Mn, max. 0,08%P, max. 0,03%S, 0,03% alte elemente și în rest Fe.

Fonta veche cu grafit nodular reprezentând piese ieșite din uz, este echivalentă cu fonta brută cu grafit nodular.

Fonta brută cu grafit nodular se utilizează în stare brut turnată, fără tratamente termice.

Deșeurile de fontă cu grafit nodular, după caz, au suportat tratamente termice de diverse naturi, ceea ce înseamnă că matricea metalică poate să conțină atât constituenți metalografici de echilibru cât și constituenți metalografici din afara echilibrului termodinamic.

Fonta brută cu grafit nodular are structura matricei metalice în funcție de natura matricei metalice din momentul finalizării nodulilor de grafit.

În cazul în care matricea metalică este un oțel hipereutectoid, matricea metalică este perlitică, grăunții de perlită fiind amplasați într-o rețea de cementită secundară sau fiind amplasată într-o rețea de cementită secundară Widmannstätten dar având intercalate în ei și formațiuni de cementită Widmannstätten, după caz.

Grafitul nodular arată ca în figura 76a), împreună cu variantele e) sau d) dacă matricea metalică este feritică și ca în

figura 76 a), împreună cu variantele f) sau c), dacă matricea metalică este perlitică, de exemplu. Varianta de grafit b) reprezintă grafitul lamelar eutectic. Varianta c) a suportat creșterea variantei b) cu grafit secundar iar varianta d) a suportat creșterea variantei b) cu grafit secundar și grafit eutectoid (s-a neglijat grafitul terțiar). În figura 76 se observă rezultatul separării grafitului secundar peste nodulul de grafit format în jurul unor incluziuni nemetalice și al separărilor grafitului secundar și grafitului eutectoid peste nodulul de grafit format în jurul unei incluziuni nemetalice.

Analiza structurii anterioare se întâlnește în cazul fontelor brute nealiate.

În cazul deșeurilor de fontă cu grafit nodular, de exemplu, matricea metalică poate fi foarte diferită, cu atât mai mult cu cât deșeurile de fontă cu grafit nodular sunt aliate, intervenind constituienții metalografici rezultați în urma tratamentelor termice secundare complexe dar și schimbarea radicală a formei diagramei de echilibru Fe-C, ceea ce conduce la matrice metalice foarte diferite. În această monografie s-a analizat, relativ în detaliu, doar fonta nealiată, luându-se ca referință sistemul binar Fe-C, și incidența conținutului de siliciu asupra acestui sistem.

În cazul în care matricea metalică este un oțel, figura 76a), toți nodulii de grafit, la temperatura mediului ambiant au la suprafață atomi de modificator și de elemente superficiale active, după caz, iar în interior sunt formați din monocristale de grafit 2.

În timpul încălzirii în cuptor, în vederea topirii, la fontele brute cu grafit nodular au loc transformările structurale în ordinea inversă celor care au avut loc în timpul răcirii.

Matricea metalică de oțel este convenabilă deoarece nodulii de grafit se dizolvă greu în matricea metalică lichidă atunci când temperatura de încălzire a depășit temperatura liniei solidus datorită atomilor adsorbiți, menționați anterior. Dacă există zone pe suprafața nodulilor lipsiți de atomii respectivi adsorbiți,

fenomenul de dizolvare a nodurilor în matricea metalică lichidă este avansat, dizolvarea având loc cu atât mai intens cu cât temperatura este mai mare decât temperatura liniei lichidus.

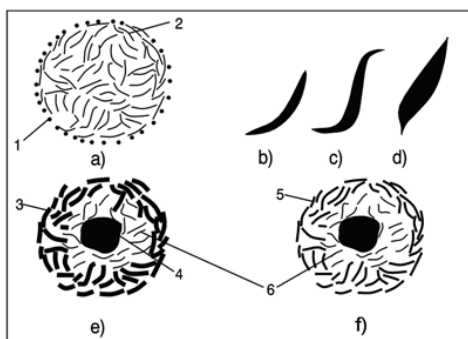
Dacă fonta brută cu grafit nodular are noduli de grafit formați în jurul incluziunilor nemetalice și grafit lamelar, după caz, dizolvarea acestora se realizează cu viteză mai mare.

În cazul matricelor metalice de oțel se impune realizarea de temperaturi foarte mari pentru realizarea de temperaturi de supraîncălzire în stare lichidă mari. Din acest punct de vedere, fonta brută cu grafit nodular cu matrice de oțel nu se recomandă în încărcătura agregatelor de elaborare. De fapt, conform acestei monografii, dacă matricea metalică este de oțel, fonta brută cu grafit nodular trebuie să poarte denumirea de oțel brut cu grafit nodular.

Considerentele practice impun ca fonta brută cu grafit nodular să fie într-adevăr fontă brută, adică să aibă matricea metalică de fontă hipoeutectică. SR EN 10.001 reglementează pentru fonta brută cu grafit nodular conținuturi mari de carbon (3,5-4,6%) dar și mari de siliciu (max.4%), tocmai pentru ca matricea metalică să fie de fontă hipoeutectică, chiar cu grad de hipoeutecticitate mai mic.

În cazul matricei metalice de fontă hipoeutectică, la temperatura mediului ambiant, nodulii de grafit pot fi ca în figura 76a), în toate cazurile și în cea mai mare parte, formați în matricea metalică lichidă la temperaturi mai mari decât temperatura liniei lichidus, dar și ca în figura 76e), atunci când matricea metalică solidă este feritică sau ca în figura 76f), atunci când matricea metalică solidă este perlitică, de exemplu, și ca în figura 76b), c) și d), după caz, (variantele b) și c) este pentru cazul când matricea metalică solidă este din afara echilibrului, varianta d) este pentru cazul când matricea metalică solidă este perlitică iar varianta e) este pentru cazul când matricea metalică solidă este feritică, de exemplu). Se observă în figura 76e) că este vorba despre noduli de grafit formați

în jurul unei incluziuni nemetalice pe bază de element chimic modificador, în principal, la temperatura eutectică, unde, probabilitatea de formare de compuși chimici cu rețeaua cristalografică este mai mare (există timpul necesar). De asemenea, se observă că monocristalele de grafit de la suprafața nodulului de grafit au lungimea și grosimea mai mari, mai mari cu cantitățile de grafit secundar, eutectoid și terțiar. Monocristalele de grafit, 6, din jurul incluziunilor nemetalice, 4) au configurația curburii incluziunii nemetalice, 4), în timp ce monocristalele de grafit 2) au configurația curburii bulelor sau picăturilor de modificador.



**Fig. 76. Formele de grafit dintr-o fontă brută cu grafit nodular. a) – nodulul format în matricea metalică lichidă la temperaturi mai mari de cea a liniei lichidus; 1 – atomi de elemente chimice modificatoare sau elemente chimice superficiale active; 2 – monocristale de grafit mari; b) – grafit lamelar eutectic; c) – grafit lamelar eutectic, secundar și terțiar; d) – grafit lamelar eutectic, secundar, eutectoid și terțiar; e) – nodul de grafit format în jurul unei incluziuni nemetalice; 3 – monocristale de grafit eutectic, secundar, eutectoid și terțiar; 4 – incluziune nemetalică pe bază de element chimic modificador, cu rețeaua cristalografică, respectiv, compactă, de exemplu; 5 – monocristale de grafit eutectic, secundar și terțiar; 6 – monocristale de grafit mici.**

În timpul încălzirii fontei brute în cuptor, până la temperatura eutectoidă se dizolvă grafitul terțiar, la temperatura eutectoidă se dizolvă grafitul eutectoid, dacă acesta există, între temperaturile eutectoidă și eutectică se dizolvă grafitul secundar iar la temperatura eutectică se dizolvă grafitul eutectic, în condiții de viteză mică de încălzire. Dacă viteza de încălzire este mare va exista o inerție mare în ceea ce privește dizolvarea grafitului, atât în matricea metalică solidă cât și în matricea metalică lichidă. Prin urmare, dacă încărcătura metalică este formată din fontă brută cu grafit nodular, se impun viteze mari de încălzire în vederea topirii acesteia, vitezele mari de încălzire transformând toate categoriile de grafit în grafit remanent veritabil, astfel făcând posibilă obținerea fontei cu grafit nodular de a doua fuziune, conform ipotezelor din această monografie.

Analiza efectuată pentru fonta brută cu grafit nodular este valabilă și pentru deșeurile de fontă cu grafit nodular.

#### **2.14. Modificarea fontei prin amestecare cu fonta lichidă supramodificată**

Prin fontă supramodificată se înțelege o fontă în stare lichidă, la care o mare cantitate de carbon este sub formă de agregate policristaline de grafit (incluziuni de grafit nodular, compactizat, coral și lamelar, după caz), în fonta lichidă existând și faze de modificador (bule sau picături de fază 2).

În momentul în care o fontă lichidă nemodificată se introduce într-o baie metalică ce reprezintă fontă supramodificată, sau invers, fonta supramodificată se introduce într-o baie metalică reprezentând o fontă lichidă nemodificată (se recomandă ca fonta lichidă nemodificată să se introducă în fonta lichidă modificată, deoarece se apreciază că fonta lichidă modificată are densitatea mai mică decât densitatea fontei lichide nemodificate), practic, se creează un disponibil de particule de carbon care vor începe să

difuzeze dinspre matricea metalică înspre fazele create de modificador – înspre fazele 2.

Așa, prin mecanismele prezentate în această monografie se formează agregate policristaline de grafit de diverse geometrii, după caz (în funcție de geometria fazelor create de modificador în fonta lichidă supramodificată).

### **2.15. Schema modificării fontei cu modificador care conține siliciu, fier și magneziu și care este sub formă de picături circulare la temperatură de modificare a fontei**

Modificadorul este în stare lichidă la temperatura de modificare a fontei, sub formă de picături circulare.

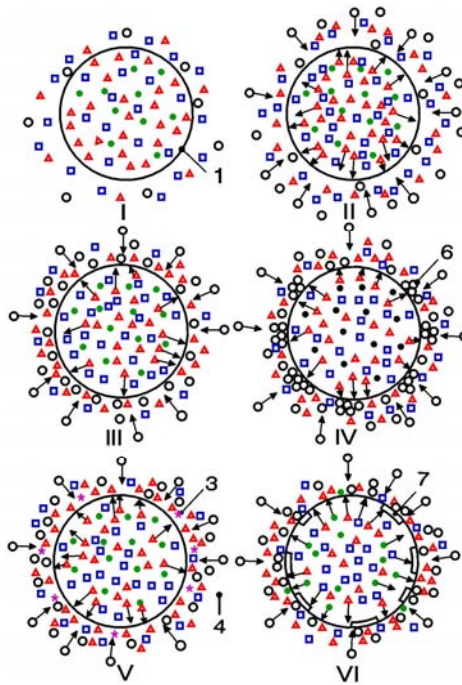
Secvența I reprezintă picătura de modificador imediat după introducerea modificadorului (FeSiMg) în fonta lichidă și topirea acestuia.

În secvența a II-a, se declanșează procesele de difuzie ale particulelor de carbon, dinspre matricea metalică înspre picăturile de modificador, și ale particulelor de siliciu, dinspre picături înspre matricea metalică.

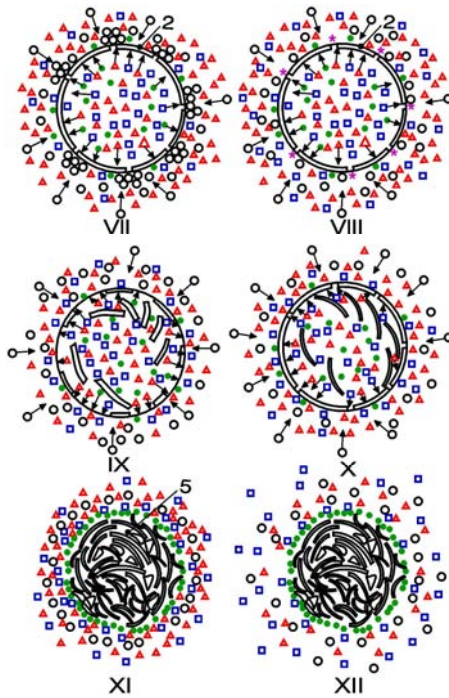
În secvența a III-a, se observă începutul aglomerării particulelor de siliciu și carbon în jurul picăturilor, în matricea metalică.

Secvența a IV-a, redă aglomerările de particule de carbon (6) din matricea metalică.

Germenii de grafit hexagonal sunt reprezentați în secvența a V-a.



**Fig.77. Schema modificării fontei cu modificator care conține siliciu, fier și magneziu și care este sub formă de picături circulare.**  
 ○-particule de carbon ;△ -particule de siliciu;□ -particule de fier;● -  
 particule de magneziu;1-picătură de fază 2;2-monocristale de  
 grafit;3-germeni de grafit;4-matrice metalică lichidă;5-agregat  
 policristalin de grafit(nodul de grafit) -faza 3;6-aglomerări de  
 particule de carbon;7-monocristale de grafit în creștere;8-interștii;  
 \*- germeni de grafit hexagonal.



**Figura 77 – continuare**

Monocristalele de grafit aflate în creștere (7), în picăturile de modificador, sunt surprinse în secvența a VI-a. În timpul creșterii monocristalelor de grafit, particulele de fier și magneziu din picăturile de modificador încep să fie expulzate în exteriorul picăturilor, în matricea metalică, în apropierea picăturilor. Primul strat de monocristale de grafit (2) este arătat în secvența a VII-a.

Procesul de difuzie continuu al particulelor de carbon dinspre matricea metalică înspre picături, determină formarea de noi germeni de grafit, din în zona interstițiilor(8) dintre



monocristalele de grafit, din primul strat de monocristale – secvența a VIII-a .

Monocristalele de grafit ce iau naștere din germeni de grafit prezentați în secvența a VIII-a încep să crească, astfel, impactul acestora cu monocristalele de grafit din primul strat, determinând dislocarea monocristalelor de grafit din primul strat și deplasarea lor înspre interiorul picăturilor – secvența a IX-a .

În secvența a X-a se observă cel de al doilea strat de monocristale de grafit.

Fenomenul se repetă până când tot volumul picăturilor este “umplut” cu monocristale de grafit și toate particulele de siliciu, fier și magneziu fie că au difuzat (siliciul) în matricea metalică , în apropierea picăturilor , fie că au fost expulzate (fierul) în matricea metalică, în apropierea picăturilor, fie că au fost expulzate (magneziul) în exteriorul picăturilor în stare adsorbită la monocristalele de grafit aflate la exteriorul fazei 3. Secvența a XI-a arată agregatul policristalin de grafit (5) care are adsorbite pe suprafața lui particule de magneziu și în jurul lui, în matricea metalică, particule de siliciu și fier.

Matricea metalică se omogenizează ulterior în ceea ce privește conținuturile de siliciu și fier sau rămîne cvasiomogenă în ceea ce privește aceste două elemente chimice –secvența a XII-a .

Particulele de Si, Fe și Mg “părăsesc” picăturile în timpul umplerii acestora cu monocristale de grafit , în mare parte, datorită tendinței spre echilibrul mecanic ce se stabilește între faza 3, în curs de formare, și matricea metalică lichidă.

Dacă picăturile de modificador, de exemplu, se dorește a fi compactizate, modificadorul trebuie să conțină pe lângă Si, Fe și Mg, un element (sau mai multe) tensioactiv care să micșoreze tensiunea interfațială matrice metalică-picături și care să aibă și proprietatea de a se adsorbi la grafit dacă magneziul nu este în cantitate suficientă.

### **3. Distribuirea modificadorului într-o topitură metalică**

În sursa [17] sunt analizate 74 de tehnici de introducere a modificadorului în baia metalică (în fonta lichidă), atât în oala de turnare cât și în formă. Comparații între modificarea în oala de turnare sau în utilaje speciale și modificarea în formă au fost efectuate în această monografie.

În continuare, se prezintă o tehnică de introducere a modificadorului în baia de fontă, care, se apreciază, îndeplinește foarte multe condiții, apropiindu-se de o tehnică ideală, [139], [17], figura 78.

Modificadorul este introdus într-o țevă de oțel (1), cu diametrul exterior 5, 9, 13 și 16 mm.

Modificadorul conține magneziu până la 100% (Mg 97, SiCaMgCe, MgC<sub>2</sub>Ca etc.).

Grosimea țevii poate fi de 0,25 mm, 0,35 mm, 0,40 mm și 0,50 mm.

O instalație de injectare (2) antrenează țeava cu modificador (1) ce este înfășurată pe o bobină (24), prin intermediul unei conducte de dirijare (3) în baia de fontă (5) dintr-o oală de turnare (6) care are un grad de zveltețe mare. Viteza de injectare este situată între limitele 20-50 m/min.

Oala de turnare (6) este amplasată pe o platformă metalică (7), care, la rândul ei este amplasată pe un suport metalic (9) prin intermediul unor bile de oțel (8).

Platforma metalică (7) execută mișcare de rotație prin intermediul unui ax (20) asamblat rigid cu platforma metalică (7) prin intermediul unei pene (10).

Mișcarea de rotație a platformei metalice este asigurată de un motor electric (13) și un reductor (19), ce sunt montate pe un cadru de susținere (18).

Cadrul de susținere (18) poate efectua o mișcare de translație prin intermediul unui sistem de glisare (17), sistem ce

asigură stabilitatea motorului electric și reductorului pentru ca să fie îndeplinită funcția de rotație.

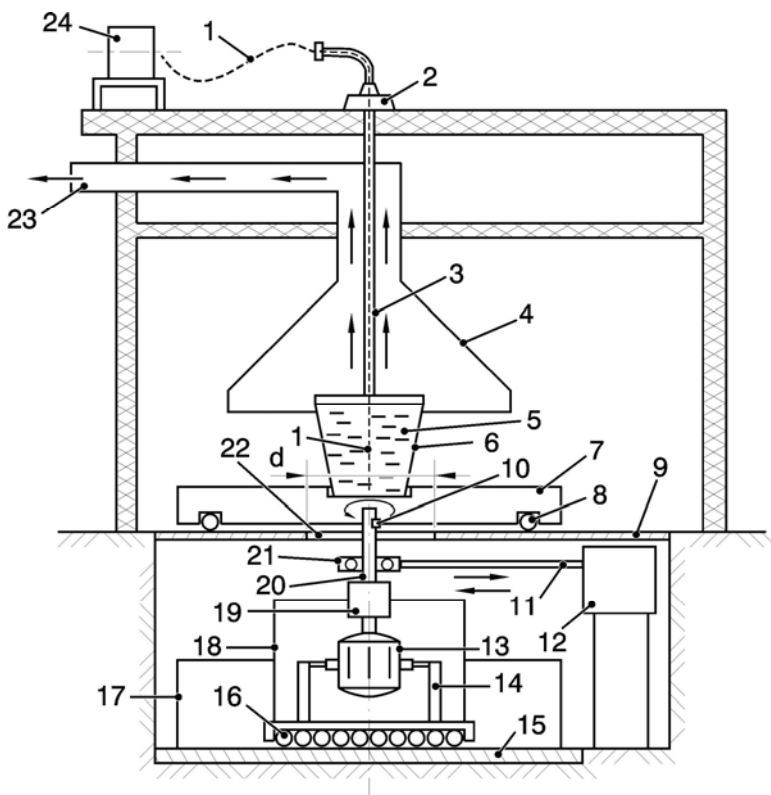
Cadrul de susținere (18) efectuează mișcare de translație prin intermediul bilelor de oțel (16), a plăcii de oțel (15) și al sistemului de glisare (17).

În suportul metalic (9) se află o fantă (22) în care efectuează mișcare de translație axul (20). Lungimea fantei (22) – d – este mai mare sau egală cu diametrul interior al oalei de turnare (6), de la partea inferioară a ei, în așa fel încât o cursă a pistonului (11) să fie egală cu jumătate din diametrul interior al oalei de turnare (6).

Mișcarea de translație a sistemului rigidizat format din platforma metalică (7), axul (29), reductorul (19), motorul electric (13) și cadrul de susținere (18), este asigurată de un sistem pneumatic sau hidraulic de antrenare (12).

Sistemul de glisare (17) asigură glisarea ansamblului format din cadrul de susținere (18), motorul electric (13) și axul (20).

Joncțiunea dintre tija pistonului (11) și axul (20) se face prin intermediul unui sistem de cuplare (21).

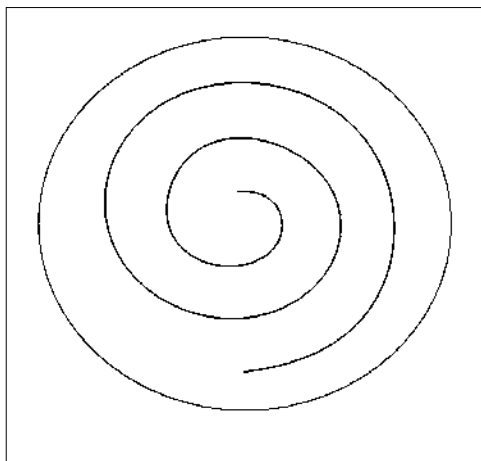


**Fig. 78. Schema instalației de injecție de țevă de oțel cu modificator în baia de fontă din oala de turnare care efectuează o mișcare de rotație în spirală.**

Sistemul de cuplare (21) ghidează axul (20) pentru ai asigura rotirea în jurul axei de simetrie longitudinală și în paralel, pentru ai asigura și mișcarea de translație a acestuia prin intermediul tijei pistonului (11).

Modul de lucru constă în injecția țevii cu modificator

(1) prin intermediul unei conducte de dirijare (3), în paralel cu rotirea oalei de turnare (7) ce efectuează o mișcare de translație. Consecința este efectuarea de către țeava cu modificador a unei mișcări relative spiralate față de baia metalică. În figura 79 se prezintă mișcarea relativă spiralată a țevii cu modificador în timpul injectării acesteia în baia de fontă.



**Fig.79. Schema mișcării relative spiralate a țevii cu modificador în timpul injectării acesteia în baia metalică.**

Sistemul de introducere a modificadorului în baia de fontă, prezentat în figura 78, asigură o distribuție a bulelor de modificador pe toată înălțimea băii metalice și pe toată secțiunea transversală a băii de fontă din oala de turnare.

Gazele și praful care se degajă în timpul modificării sunt captate de o hotă de aspirație (4) și eliminate de o conductă de refulare (23).

Cursa tijei pistonului (11) poate fi programată în așa fel încât țeava cu modificador, în timpul injectării ei în baia de fontă, să efectueze mișcarea relativă spiralată care să conducă la o distribuție foarte uniformă a modificadorului în baia metalică și în cantitatea corespunzătoare.

## BIBLIOGRAFIE

- [1]. Șerban Țițeica. Termodinamica. București. Editura Academiei Republicii Socialiste România. 1982;
- [2]. Vermeșan, E., Ionescu, I. și Urseanu, A. Chimie metalurgică. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1981;
- [3]. Sofroni, L. Elaborarea și turnarea aliajelor. Fonte. Oțeluri. Aliaje neferoase. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1975;
- [4]. Itofuji, H. Proposal of Site Theory. AFS Transactions; 1996. ref. 96-131, p. 79-87. Translated by Sofroni, L. Cu privire la teoria formării grafitului nodular. București. Revista de Turnătorie. 2004. nr. 5, 6. p. 5-14;
- [5]. Tripșa, I. și Pumnea, C. Dezoxidarea oțelurilor. București. Editura tehnică. 1981.
- [6]. Million, A. și Million, C. L'hydrogène dans les aciers et dans les joints soudés. Paris. Dunod. 1971;
- [7]. Florea, J. și Panaitescu, V. Mecanica fluidelor. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1979;
- [8]. Baum, B.A. Topituri metalice. Probleme și sinteze. Moscova. Editura Nauka. 1979. Traducere de Dragomir, I. București. Editura Tehnică. 1982;
- [9]. Ripoșan, I. și Chișamera, M. Tehnologia elaborării și turnării fontei. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1981;
- [10]. Sofroni, L., Ripoșan, I., Brabie, V. și Chișamera, M. Turnarea fontei. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1985;
- [11]. Dragomir, I. Teoria proceselor siderurgice. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1985;
- [12]. Cojocar-Filipiuc, V. Nodulizarea grafitului în fonte – aspecte teoretice. Iași. Editura „Politehniun”. 2007;
- [13]. Oprea, F., Taloi, D., Constantin, I. și Roman, R. Teoria proceselor metalurgice. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1978;

- [14]. Vacu, S. ș.a. Elaborarea oțelurilor aliate. Vol. I. București. Editura Tehnică. 1980;
- [15]. Bednar, V. și Bednar, H. Chimie fizică generală. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1978;
- [16]. Cojocaru-Filipiuc, V. Contribuții privind îmbunătățirea tehnologiei de obținere a fontei modificate cu grafit nodular. Teză de doctorat. Iași. Institutul Politehnic Iași. 1988;
- [17]. Cojocaru-Filipiuc, V. Tehnici de modificare a fontei în vederea obținerii grafitului nodular. Iași. Editura Universitas XXI. 2009;
- [18]. Rău, A. Incluziuni nemetalice în oțeluri. București. Editura Tehnică. 1973;
- [19]. Geru, N. Metalurgie fizică. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1981;
- [20]. Borobocev, A.P. Vliianie skorosti ohlajdeniia na formu i razmerî grafita v splavah sistemî Ni-C. Liteinoe proizvodstvo, nr.8. 1985. p. 8-9;
- [21]. Mihailov, A.M. ș.a. Mehanizm obrazovaniia grafita v splavah sistemî Ni-C. Liteinoe proizvodstvo, nr.7. 1985. p.3-4;
- [22]. Sofroni, L. și Ștefănescu, D.M. Fonte modificate cu proprietăți superioare. București. Editura Tehnică. 1971;
- [23]. Sofroni, L. și Ștefănescu, D.M. Fonte speciale. București. Editura Tehnică. 1974;
- [24]. xxx. Pièces épaisses en fonte à graphite sphéroïdal. Précautions à prendre à la coulée. Fondeur d'aujourd'hui. Iulie. 1977. p. 21-22 ;
- [25]. Cojocaru-Filipiuc, V. New aspects of nodular graphite-liquid metallic matrix interface. Metalurgia Internațional. Vol. XIV. No. 7. p. 82-87;
- [26]. Ripoșan, I. și Sofroni, L. Fonta cu grafit vermicular. București. Editura Tehnică. 1984;
- [27]. Cojocaru-Filipiuc, V. Remanent graphite and its implication in modification process of iron. Metalurgia



- Internațional. Vol. XV (2010). No. 5. p. 57-62;
- [28]. Cojocaru-Filipiuc, V. Fonte, aspecte teoretico-practice ale obținerii. Iași. Editura „Samia”. 2005;
- [29]. Oprea, F., Taloi, D., Moldovan, P., Roman, R. și Constantin, I. Tehnica experimentală a proceselor pirometalurgice. București. Institutul Politehnic București. 1977;
- [30]. Ienciu, M., Moldovan, P., Panait., N., Groza, I., Buzatu, M. și Marinescu, D. Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase. București
- [31]. Efimov, V.A. Turnarea și cristalizarea oțelurilor. Traducere de Cosneanu, C. și Dănălache, C.M. București. Editura Tehnică. 1980;
- [32]. Sofroni, L., Brabie, V. și Bratu, C. Bazele teoretice ale turnării. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1980;
- [33]. Chira, I., Sofroni, L. și Brabie, V. Procedee speciale de turnare. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1980;
- [34]. Andelman, D. și Rosensweig, R.E. Modulated Phases: Review and Recent Results. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113, No. 12. p. 3785-3798;
- [35]. Cojocaru, M. Producerea și procesarea pulberilor metalice. București. Matrix Rom. 1997;
- [36]. Surdeanu, T. și Perneș, M. Piese sinterizate din pulberi metalice. București. Editura Tehnică. 1984;
- [37]. Amza, G., Dumitru, G.M. și Rândașu, V.O. Tehnologia materialelor. Vol. I. București. Editura Tehnică. 1997;
- [38]. Mitoșeriu, O. și Mitoșeriu, L. Cristalografia. Vol. I. Galați. Editura „Porto-Franco”. 1998;
- [39]. Șaban, R., Vasile, T., Bunea, D., Gheorghe, D., Brânzei, M. și Ioniță, Gh. Studiul și ingineria materialelor. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1995;
- [40]. Licea, I. Fizica metalelor. București. Editura Științifică și Enciclopedică. 1986,
- [41]. Apostolescu, R. Cristalografie. Mineralogie.

- București. Editura Didactică și Pedagogică. 1982;
- [42]. Cojocaru, V. Bazele teoretice ale elaborării aliajelor. Iași. Institutul Politehnic. 1993;
- [43]. Apostolescu, R. Caleidoscop mineralogic. București. Editura Tehnică. 1987;
- [44]. Kostov, I. Mineralogy. London. 1968;
- [45]. Alexandru, I. Metalurgie fizică. Iași. Institutul Politehnic. 1979;
- [46]. xxx. Concise Metals Engineering Data. A.S.M. International. (Editor, Davis, R.V.). 1997;
- [47]. Jukov, A.A. Fe-C. The stable and metastable equilibria. Giessereiforschung. 1992. p.106-112;
- [48]. Laplanche, H. Les fontes et leurs traitements thermiques. Paris. Pyc-Edition-Desforges. 1975;
- [49]. Shiao, F.T., Lui, T.S., Chen, L.H. și Chen, S.F. Eutectic cell wall morphology and tensile embrittlement in ferritic spheroidal graphite cast iron. Metallurgical and Materials Transaction A. Volume 30. number 7/July. 1999. p.1775-1784;
- [50]. Tripșa, I., Oprea, F. și Dragomir, I. Bazele teoretice ale metalurgiei extractive. București. Editura Tehnică. 1967;
- [51]. Loper, C.R. și Heine, R.W. Graphite formation during solidification of cast iron. Modern Casting. Nov. 1961. p.117-134;
- [52]. Loper, C.R. și Heine, R.W. The solidification of cast iron with spheroidal graphite. ASM Transactions. 1963.p.135-152;
- [53]. Sofroni, L., Ștefănescu, D.M. și Vincenz, C. Fonta cu grafit nodular. București. Editura Tehnică. 1978;
- [54]. De Sy, A. și Vidts, J. Traité de Métallurgie structurale. Paris. Editura Dunod. 1968,
- [55]. Liubcenko, A.P. Vâsokoprocînâe ciugunî. Moscova. Metallurghia. 1982;
- [56]. Guliaev, B.B. ș.a. Vâbor modifictorov dlia vâsokoprocînovo ciuguna. Liteinoe proizvodstvo, nr. 12. 1980. p.

7-8;

[57]. Nesis, Ie.I. Boiling of Liquid. Moscow. Publishing Hause Nauka. 1973;

[58]. Jukov, A.A. ș.a. O submikrogheteroghennom Stroenii jidkovo ciuguna. Liteinoe proizvodstvo. nr. 6. 1980.p 3-4;

[59]. Kojinski, L.I. Deglobularizația grafită mikroelementami. Liteinoe proizvodstvo. nr. 6. 1976.p 2;

[60]. Ferri, R. Etude sur un inoculant synergetique pour fontes mécaniques à haute resistance 34-e Congrès International de Fonderie. Paris. Oct. 1967;

[61]. Banerjee, S. A review of the formation of spheroidal graphite in cast iron. Brit. Found. sept. 1965. p. 344-352;

[62]. Kempers, H. Sphäroliten Flotation bei Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei 8 dec. 1966. p. 841-846;

[63]. Lux, B., Mollard, F. și Minkoff, I. On the formation of envelopes around graphite in cast iron. Metall Cast Iron. 1975. p.371-401;

[64]. Pohl, D., Roos, E. și Scheil, E. Effect of free and bound magnesium on the formation of globular graphite in cast iron. Giesserei. 1960. p. 1513-1521;

[65]. Loper, C.R. și Heine, R.W. Graphite formation during solidification of cast iron. Modern Casting. Noiembrie. 1961. p. 117-134;

[66]. Loper, C.R. și Heine, R.W. The solidification of cast iron with spheroidal graphite. A.S.M. Transaction. 1963. p. 135-152;

[67]. Geilenberg, H. A critical review of the crystallisation of graphite from metallic solution after the "surface tension theory". Recent research on cast iron. Seminar held in Detroit. Iunie. 1964. p.195-210;

[68]. Geilenberg, H. Über die energetischen Bedingungen der Bildung von Einkristallen oder Polykristallen mit Kugelhabitus aus einer übersättigten Lösung. Giesserei.nr.1.

1964.p.35-39;

[69]. Milman, B.S. Obrazovanie şorovidmovo grafita i razvitie tehnologii vâsokoprocinovo ciuguna. Liteinoe proizvodstvo. nr. 6. 1958. p. 11...17;

[70]. Rău, A. și Tripșa, I. Metalurgia oțelului. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1973;

[71]. Brabie, V., Bratu, C. și Chira, I. Tehnologia elaborării și turnării oțelului. București. Editura Didactică și Pedagogică. 1979;

[72]. De Sy, A., Colette, R și Vidts, J. Les possibilités de traitement combiné au Ca-Mg dans le domaine des fontes nodulaires. C.I.T. Bruxelles. 1951;

[73]. De Sy, A., Colette, R și Vidts, J. Structure de coulée des fontes nodulaires au Ca-Mg avec et sans inoculation secondaire. C.I.T. Bruxelles. 1951;

[74]. Hudokormov, D.M. și Komarov, O.S. Cristalizarea fontelor modificate cu ceriu, telur sau calciu. Liteinoe proizvodstvo. nr. 6. 1962. p.24;

[75]. Volianik, N. Divers procédés d'élaboration des fontes à graphite sphéroïdal en dehors des voies habituelles. Fonderie. nr. 255. 1967. p. 181-196;

[76]. Wolters, D.B. Jahresübersicht Gusseisen mit Kugelgraphit (18 Folge). Giesserei. nr. 14. p. 442-445;

[77]. Sumekova, V.V. ș.a Slaki obrazuișciiesa pri obrabotke ciuguna ligaturami tipa KJMK. Liteinoe proizvodstvo. nr.1. 1984. p. 6-7;

[78]. Galiev, G.C. ș.a. Ligatura Ștemișci – I dlea serogo ciuguna. Liteinoe proizvodstvo. nr.4. 1981. p.33;

[79]. Ciaikin, V.A. ș.a. Polucenie vâsokoprocinogo ciuguna obrabotkoi ferroțeriem v kovșe s posleduișcim modișirovaniem v forme. Liteinoe proizvodstvo. nr.1. 1984. p.28-29;

[80]. Kanter, J.J., Magos, J.P. și Meinhardt, W.L. Yttrium

- nodular iron. Foundry. Iun. 1962. p. 52-56;
- [81]. Cojocaru-Filipiuc, V. Fonte-obținere. Iași. Editura "Samia". 2003;
- [82]. De Sy, și Vidts, J. Precissions et données complémentaires sur le méchanisme de formation des spherolite de graphite. Fonderie Belge nr. 3. 1952. p.41;
- [83]. Zeedijk, M.B. Identification of the nuclei in graphite spheroids by electron microscopy. Journal I.S.I. iulie 1965.p.737;
- [84]. Mercier, J.C. ș.a. Inclusions dans les spheroïdes de graphite. Fonderie.nr.277.1969. p.191;
- [85]. Stransky, K. și Rek, A. Beitrag zur Mikroanalyse der Graphitkeime in Gusseisen mit Kugelgraphit. Giesserei Rundschau.nr.9.1969.p.32;
- [86]. Poyet, P. și Ponchon, J. Contribution à l'étude des germes du graphite sphéroïdal dans les fontes pour lingotières. Fonderie.nr.277.1969.p.183;
- [87]. Volianik, N. Contribution à l'étude de graphitisation des fontes malléables. Revue de métallurgie. Iunie. 1967.p.567-584;
- [88]. Ihring, N.K. New nodular iron process. ASM Transactions. 1957.p.232;
- [89]. Hlousek, C. Vyroba tvorne litiny očkováním sede litiny Solemi. Slevarenstvi.nr.10.p.425;
- [90]. Jalimbetov, S.J. Svoistva ciuguna s șarovidnâm grafitom modifițirovannovo smesiu hloristovo magna i silicocalția. Liteinoe proizvodstvo. nr.1. 1964.p.4;
- [91]. Ghetman, E.A. Rashod modifițiruiuşcei smesi pri polucenii magnievovo ciuguna. Liteinoe proizvodstvo. nr.3. 1971.p.43;
- [92]. Ghetman, E.A. Avtomatizația proșessa polucenia ciuguna s șarovidnâm grafitom. Liteinoe proizvodstvo. nr.9. 1965.p.11;
- [93]. Ștefănescu, D.M. Fabricarea fontelor cu grafit

- nodular în Japonia. Metalurgia. nr.7. 1973. p.429-434;
- [94]. Vennerholm, G. Bogarth, H. și Melmoth, R. Nodular gray iron, compared with other cast ferrous metals. Materials and Methods. nr.4. 1950.p.51;
- [95]. Piaskowski, J. și Jankowski, A. Zeliwo sferoidalne. Wydawnictwo Naukowo Techniczne. Warszawa. 1974;
- [96]. Lux,B., Mollard, F. și Minkoff, I. On the formation of envelopes around graphite in cast iron. Metal Casting Iron. 1975.p.371-401;
- [97]. Cojocaru-Filipiuc, V. Obținerea oțelului și aspecte structurale ale aliajelor feroase. Iași. Editura "Samia". 2005;
- [98]. Teodorov, R.P. și Hristov, H.G. Despre mecanismul structurilor obișnuite și Widmannstätten. Revista de Turnătorie. nr.11,12. 2003. Traducere de Sofroni, L.p.7...10;
- [99]. Todorov, R.P. și Hristov, H.G. Factorii care determină cristalizarea structurilor obișnuite și Widmannstätten. Revista de Turnătorie. nr.11,12. 2003. Traducere de Sofroni, L.p.13...16;
- [100]. Wetterfall, S.E., Fredriksson, M. și Hillert, M. Solidification process of nodular cast iron. Journal I.S.I. mai. 1972. p. 323-333;
- [101]. Piaskowski, J. Kinetyka odparowania magnezu podczas wytrzymywania zeliwa sferoidalnego w kadzi odlewnicze. Prace instytutu odlewnictwa.nr.4. 1961.p.321;
- [102].Ștefănescu, D.M. Contribuții asupra influenței unor elemente chimice (Ba, Ni) cu privire la formarea grafitului lamelar și nodular în fonte. Teză de doctorat. București. Institutul Politehnic.1972;
- [103]. Remondino, M. ș.a. Quality and economic aspects of in mold iron treatment. 43-rd International Foundry Congress.11.1976;
- [104]. Vörösne, E.F. Vorteile der in Formen Erfolgenden Kugelgraphitgusseisenerzeugung auf Grund von Betrieblichen

- Erfahrungen. Giesserei-technik. 1981. nr.10.p.309-312;
- [105]. Yamamoto, S. Producing spheroidal graphite cast iron by suspension of gas bubbles in melts. A.F.S. Transactions. 1957.p.217-226;
- [106]. Sadocha, J.P. și Gruzleski, J.E. The mechanism of graphite spheroidal formation in pure Fe-C-Si alloys. Metal Casting Iron. 1975.p.443-459;
- [107]. Ahmatov,Iu.C.ș.a. Faktorî Kristalizația șarovidnovo grafita v ciugune bez modifikatorov. Liteinoe proizvodstvo.nr.1.1976. p. 3-5;
- [108]. Tsunami, N. ș.a. Fading Phenomena of Spheroidal Graphite after Graphite Spheroidization Treatment on Molten Iron. Imono. nr. 9. 1980.p.536-541;
- [109]. Tybulozuk, J.ș.a. Etude sur les formes dégénérée du grafite en vue du controle magnetique des pieces moulees en fontes à graphite spheroidal. Fonderie.nr.35.1976.p.123-138;
- [110]. Campomanes, E. Effects of minute additions of antimony on structure and properties of ductile iron. AFS Transactions. Vol.79. 1971.p.57-62;
- [111]. Kojinski, L.I. Deglobularizația grafita mikroelementami. Liteinoe proizvodstvo. nr.6. 1976.p.2;
- [112]. Horie, H. The inhibition effects of arsenic on spheroidal graphite formation in cast iron. Imono. nr.5.1977.p.281-286;
- [113]. Jabotinski, H.P. ș.a. Vlianie mikroprimesei Ti, As, Pb, na struktury i svoistva magnievogo ciuguna. Liteinoe proizvodstvo. nr.9. 1976.p.38;
- [114]. Sergeant, G.F. și Evans,E.R. The production and properties of compacted graphite irons. The British Foundryman. nr.5. 1978.p.115-124;
- [115]. Sergeant, G.F. și Evans,E.R. The production and properties of compacted graphite irons. The British Foundryman. nr.3. 1979.p.65-66;

[116]. Lalich, M.J. Compacted graphite cast iron – its properties and production with a new alloy. Modern Casting. nr.7.1976.p.50-52;

[117]. Cooper, K.P. și Loper, C.R. A Critical Evolution of the Production of Compacted Graphite Cast Iron AFS Transactions. Vol. 86.1978.p.267-272;

[118]. Roach, R. Compacted graphite cast iron. Their production properties and uses. FWP Journal. nr.12.1979.p.7-20;

[119]. Marinari, C. Ghișa on graphite vermiculaire. Fonderia Italiana. nr.1. 1981. p.9-18;

[120]. xxx. Materials and Methods Limited. Production of Cast Iron Containing Vermicular Graphite. British Patent. 1.559.168. Filling date 23-rd February. 1978;

[121]. Dziun, S. Și Tosihiko, M. Patent japonez. nr.55-110756. Înreg. 20.02.79. nr. 54.195.65. publ. 26.08.80;

[122]. Iosiki, T. Și Tamio, S. Patent Japonia. nr.56-16613. înreg. 21.07.79. nr.54-92.730. publ. 17.02.81;

[123]. Varga, F.ș.a. Almeneti grafitos öntöttvas eloallitasara alkalmos kezelöangag. Patent Ungaria. Nr. 166327. înreg. 25.04.73. nr. VA-1406. publ. 31.03.76;

[124]. Jukov, A.A. ș.a. Kompleksnâe modifikatorâ dlia polucenia leghirovanova ciuguna s șorovidnâm i vermiculiarnâm grafitom. Liteinoe Proizvodstvo. nr.6.1973.p.17-19;

[125]. Green, P.A. și Thomas, A.J. Properties and application of compacted graphite iron in ingot molds. AFS Transaction. Vol. 87. 1979. p. 569-572;

[126]. Aleksandrov, N.N. ș.a. Patent URSS nr.505735. înreg. 12.09.74. nr.2059281. publ. 8.10.76;

[127]. Skrebțov, A.M. ș.a. Regulirovanie svoistv vâsokoprocinovalo ciuguna modifikatorami raznovo sostava. Liteinoe Proizvodstvo. nr.1.1981.p.30-31;

[128]. Lalich, M.J. și La Presta, S.J. Uses of compacted graphite cast irons. Foundry Management and



Technology.nr.9.1978.p.56-57;

[129]. Ștefănescu, D.M., Dinescu, L., Crăciun, S. și Popescu, M. Production of vermicular graphite cast-iron by operative control and correction of graphite shape.46-th International Foundry Congress. Madrid.1979.ref. 37. București. Metalurgia.1980.nr.3.p.124-133;

[130]. Aleksandrov, N.N. ș.a. Kristallizația i stroienie vermikuliarnovo grafite v ciugune. Liteinoe Proizvodstvo.nr.9.1975.p.5-6;

[131]. Lux, B. Discussion, Transition from undercooled to flake graphite. The Metallurgy of Cast Iron. Georgi Publishing Company St. Saphorin. Switzerland.1975.p.289-293. Discussion.p.528;

[133]. Campomanes, E. și Goller, R. Production of cast iron containing intermediate forms of graphite. AFS Transaction. Vol. 83.1975.p.55-62;

[134]. Henke,F. Influența aluminiului și calciului din modificatori asupra proprietăților fontei. Giesserei-Praxis.nr.8.1966.p.148;

[135]. Dawson,J.V. Efectul stimulator al stronțiului din ferosiliciu și din alți inoculanți pe bază de siliciu. Modern Casting.Mai.1966.p.171;

[136]. Dawson,J.V. Recent research on the inoculation of cast iron. The British Foundryman. Apr. 1967;

[137]. Cojocaru-Filipiuc,V. Pregătirea încărcăturii pentru elaborarea fontei în cuptoare cu inducție. Iași. Editura "Samia".2006;

[138]. Cojocaru-Filipiuc,V. și Cimpoeșu,N. Elaborarea fontei, asistată de calculator, în cuptoare electrice cu încălzire prin inducție, în creuzet, acide. Iași. Editura Universitas XXI.2010;

[139]. xxx. Ductile Iron Production with CEDIE Cored Wire Technology. Concernul CEDIE. Madrid. Spania;

[140]. Ripoșan,I. Recomandări pentru realizarea fontei cu

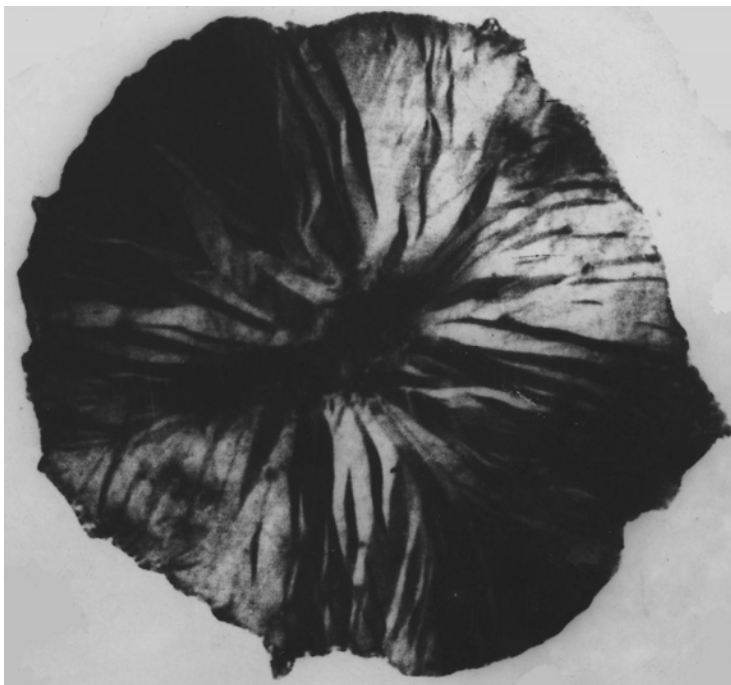
grafit nodular de înaltă plasticitate și tenacitate. Metalurgia.nr.1.2002,p.14-15;

[141] Ștefănescu, D.M. Modeling of Cast Iron Solidification – The Defining Moments Metallurgical and Materials Transactions. A. Volume 38 A. July 2007. P. 1433 – 1447;

[142] Kozak, S. Dmytry. Development of hypereutectoid steel with Nodular Graphite. Key Engineering Materials. Vol. 457(2011). pp. 132-136;

[143] The National Institute of Standards and Technology. U.S. Commerce Department. Periodic Table of the Elements.

Anexa 1



Imaginea unui nodul de grafit format în timpul transformării eutectice.  
Mărirea circa 1500.