

Micșorarea tensiunii interfazice grafit-matrice metalică prin intermediul aluminiului

Lucrare de laborator

1. Considerații generale

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.

Factorul hotărâtor al geometriei picăturilor este mărimea tensiunii interfazice matrice metalică-picături de modificador, σ_{12} , exprimată de relația (1).

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

în care,

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

σ_2 – tensiunea interfazică picătură-aer;

σ_1 – tensiunea interfazică matrice metalică-aer;

θ – unghiul de umectare a picăturii de către matricea metalică.

Particularitatea obținerii grafitului compactizat rezidă în obținerea geometriei compactizate a picăturilor de modificador.

Reglarea valorii tensiunii interfazice σ_{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.

Procesarea fontei în stare lichidă în vederea reglării conținutului elementelor superficial active

este laborioasă, în practică preferându-se procesarea modificatorului.

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,[1].

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 1 se prezintă schema mecanismului formării grafitului compactizat. Denumirea de compactizat este relativă, sursa [2] prezentând și alte denumiri cum ar fi următoarele: vermicular, lamelar compactizat, semi-ductil, unic, vermicular compactizat, compactizat vermicular. Conform figurii 1, 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.

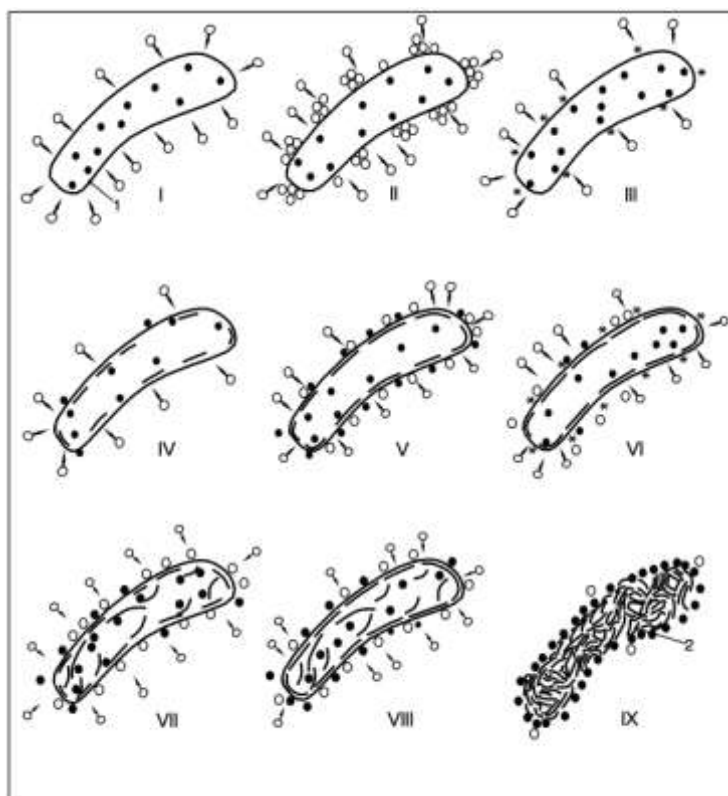


Fig. 1. Schema mecanismului de formare a grafitului compactizat în picături de modificador: • – atomi de modificador și elemente superficial active; ◦ – particule de carbon; / , □ – monocristale de grafit; 1 – picături de modificador; 2 – agregat policristalin de grafit compactizat; * – germeni de grafit; fondul alb din jurul picăturilor reprezintă matricea metalică.

Cel mai întâlnit caz în practică este cel al modificatorilor care au densitatea, la temperatura de modificare, mai mică decât a matricei metalice în stare lichidă. Prin urmare, germeii de grafit vor crește în picături.

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 germeilor de grafit hexagonal în zona interfeței – secvența a III-a –, germeii de grafit fiind notați cu asteriscuri.

Germeii de grafit încep să crească deoarece difuzia particulelor de carbon este continuă, creșterea având loc în picături.

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. Elementele superficial active din compoziția chimică a modificatorilor, 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 nodurilor 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.

2. Implicarea aluminiului în schimbarea valorii tensiunii interfazice modificador-matrice metalică

Fonta cu grafit compactizat se obține, în mod curent, prin modificare, utilizând modificador ce conțin elemente chimice ce se află în modificadorii utilizați pentru obținerea fontei cu grafit nodular. Elementele chimice adăugate în modificador sunt superficial active. Cele mai utilizate elemente superficial active, în practică, sunt Ti, [3], Al, [4], Zr, [5], Al+Zr,[6], Ti+Al, [7] și Te. Sursa [8] indică introducerea Sb în fonta propusă pentru modificare, sursa [9] analizează introducerea de As

în fonta lichidă iar sursa [10] arată că Sb este introdus în fonta lichidă și în modificator.

Elementele superficiale active ce pot fi luate în considerație pentru elaborarea fontei cu grafit compactizat sunt Te, As, Sb, Sn, Al, In, Cd, Ag, Ti, Pb, Bi, Ga, B, N, O, H, S, Se și Cu, [1].

Dacă există elemente superficiale active în modificator, acestea sunt „expulzate” din picături de către fenomenul de creștere a monocristalelor de grafit în picături și vor fi „amplasate” la interfața dintre matricea metalică și separările de grafit. Ideal, este ca elementele superficiale active să fie în stare de adsorbție la suprafața separărilor de grafit și să fie atrase de grafit cu forțe mari de adsorbție. Așa, dizolvarea incluziunilor de grafit în matricea metalică lichidă este întârziată.

Dacă granulele de modificator se amestecă cu bucăți de aluminiu, mărirea granulelor de modificator fiind de același ordin de mărime cu a bucăților de aluminiu, bucățile de aluminiu suportă același regim de procesare ca și granulele de modificator.

Densitatea aluminiului este mică ($2,7 \text{ g/cm}^3$) prin comparație cu cea a fontei (de exemplu, $6,9 \text{ g/cm}^3$), ceea ce determină tendința de eliminare din baia metalică. Densitatea modificatorului este de circa 3 g/cm^3 , de exemplu, fiind de același ordin de mărime cu cea a aluminiului.

Tehnica introducerii modificatorului în fonta lichidă rezolvă problema prezenței bucăților de aluminiu lângă granulele de modificator și prezența picăturilor de aluminiu lângă picăturile de modificator. Iată cum elementul superficial activ aluminiu determină, în mod suplimentar, concentrarea mai ușoară în interfața dintre matricea metalică și picăturile de modificator.

Consecința este transformarea picăturilor circulare de modificator în picături compactizate.

Această metodă de obținere a fontei cu grafit compactizat este recomandată pentru elaborarea de cantități mici de fontă, cum ar fi pentru piese de schimb (serie mică sau unicate).

3. Modul de lucru

Se utilizează ca încărcătura metalică fontă brută cenușie cu următoarea compoziție chimică: 4,2% C; 2,1% Si; 0,8% Mn; 0,12% P; 0,06% S; Fe în rest până la 100%.

Fonta se elaborează în cuptorul electric cu încălzire prin inducție din dotarea laboratorului, amenajat pentru o capacitate mai mică (circa 15 kg) prin utilizarea unui creuzet de carbură de siliciu.

Masa șarjei elaborate este de circa 6 kg.

Modificatorul ce se utilizează are următoarea compoziție: 9,5% Mg, 45% Si, 1,5% Ca și 44% Fe.

Granulația modificatorului este de 2 – 6 mm.

Cantitatea de modificator este de 1%.

Aluminiul se utilizează sub formă de bucăți de tablă de grosimea 1 mm și dimensiunile de 2-5 mm.

Cantitatea de aluminiu este de 0,5%.

Prin elaborare se mărește conținutul de siliciu din fontă până la 3%, utilizând FeSi75 sub formă de bucăți cu mărimea de 15-25 mm.

Amestecul de modificador și aluminiu se preîncălzește prin amplasarea pe cuptor, prin inducție, până la temperatura de circa 500°C.

Modificarea fontei se realizează în oala de turnare ce se preîncălzește cu ajutorul cuptorului până la temperatura de circa 700°C.

Amestecul modificador/aluminiu se introduce la fundul oalei de turnare după care urmează evacuarea fontei din cuptor în respectiva oală de turnare.

În timpul evacuării fontei în oala de turnare se va observa un fenomen de luminiscentă puternică și fenomenul de împrăscare cu stropi de fontă.

Temperatura fontei lichide în momentul evacuării trebuie să fie de circa 1450°C.

După terminarea fenomenului de luminiscentă, fonta se toarnă în forma pregătită și preîncălzită la temperatura de circa 500°C.

Înainte de încărcare în cuptor, se prelevează o probă din blocul de fontă brută cenușie.

Se analizează la microscopul metalografic structura fontei brute și structura fontei cu grafit compactizat.

4. Conținutul referatului

Referatul trebuie să conțină și următoarele aspecte:

- cantitățile de materiale utilizate la lucrarea de laborator;
- structurile celor două probe prelevate;
- concluziile asupra geometriei grafitului, înainte și după modificare.

5. Bibliografie

[1] Cojocaru Filipiuc, V. *Hypotheses on the production of metallic materials based on the chemical equilibrium tendency – Applications for Cast Iron Inoculation*. Iași. Editura "Politehniun". 2011;

[2] Ripoșan, I. and Sofroni, L. *Fonta cu grafit vermicular*. București. Editura Tehnică. 1984;

[3] Sergeant, G.F. and Evans, E.R. *The production and properties of compacted graphite irons*. The British Foundryman. Nr. 5. 1978. P. 115-124;

[4] Jukov, A.A. et.al. *Kompleksnâe modifikatorî dlia polucenia leghirovanova ciuguna s șorovidnâm I vermiculiarnâm grafitom*. Liteinoe Proizvodstvo, nr. 6, 1973, p. 17-19;

[5] Barga, F. et.al. *Almeneti grafitos öntöttvas eloallitasara alkalmos kezelöangang*. Patent Hungary, No. 166327;

- [6] Skrebțov, A.M. ș.a. *Regulirovanie svoistv vâsokoprocinovo ciuguna modifikatorami raznovo sostava*. Liteinoe Proizvodstvo.nr.1.1981.p.30-31;
- [7] Lalic, M.J. și La Presta, S.J. *Uses of compacted graphite cast irons*. Foundry Management and Technology.nr.9.1978.p.56-57;
- [8] Tybulozuk, J.ș.a. *Etude sur les formes dégénérée du grafit en vue du controle magnetique des pieces moulees en fontes à graphite spheroidal*. Fonderie.nr.35.1976.p.123-138;
- [9] Horie, H. *The inhibition effects of arsenic on spheroidal graphite formation in cast iron*. Imono. nr.5.1977.p.281-286;
- [10] Campomanes, E. și Goller, R. *Production of cast iron containing intermediate forms of graphite*. AFS Transaction. Vol. 83.1975.p.55-62;