

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 interfazice matrice metalică-picături de modificador, σ_{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 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.

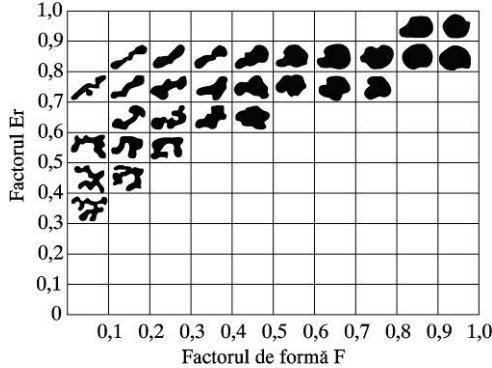


Fig. 66. Scara etalon pentru diverse geometrii ale grafitului, [26].

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

Elementul chimic	Conținutul, în %, între limite largi	Conținutul, în %, între limite tipice
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 matrice 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 adsorbă 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.

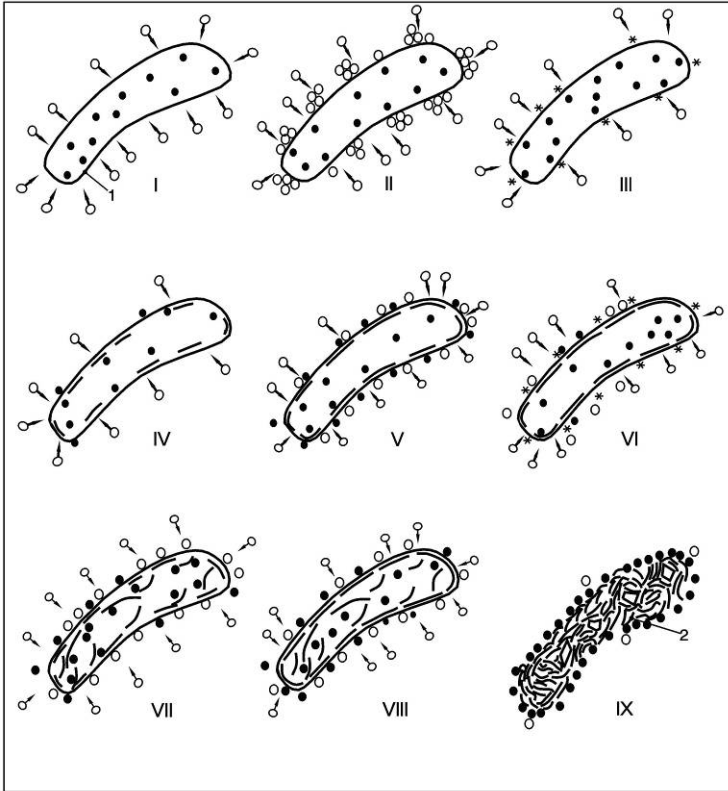


Fig. 67. Schema mecanismului de formare a grafitului compactizat în picături de modificador: ● – atomi de modificador și elemente superficial active; ○ – particule de carbon; (, □ – monocristale de grafit; 1 – picături de modificador; 2 – agregat policristalin de grafit compactizat; * – germeni de grafit; 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 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.

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 nodurilor 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 modificatorului 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 nodurilor de grafit. Dacă la nodulii de grafit, monocristalele de grafit au mărimi diferite, însă, raza de curbura 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 curbura a monocristalelor este variată din cauza configurației picăturilor (figura 68), [4].

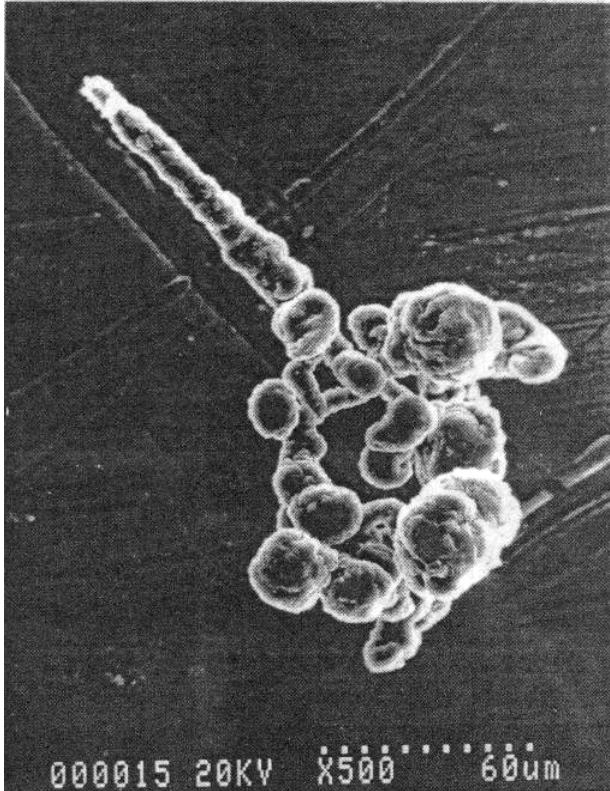


Fig. 68. Structura unei incluziuni de grafit compactizat, [4].

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 modificador, σ_{12} . Se apreciază că geometria prezentată în figura 20c sau în figura 22b este cea care corespunde grafitului

compactizat. În cazul în care tensiunea interfațială σ_{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 interfațiale σ_{12} [4] (se observă monocristalele de grafit). Figura 68 este o reprezentare axonometrică a unei incluziuni de grafit compactizat, mărimea tensiunii interfațiale σ_{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 modifikator este mai mică decât densitatea matricei metalice.

În cazul în care densitatea picăturii de modifikator 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 modifikator 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 modifikator care generează o cantitate prea mică de element chimic modifikator. Dacă este prea mică respectiva cantitate de modifikator, 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.

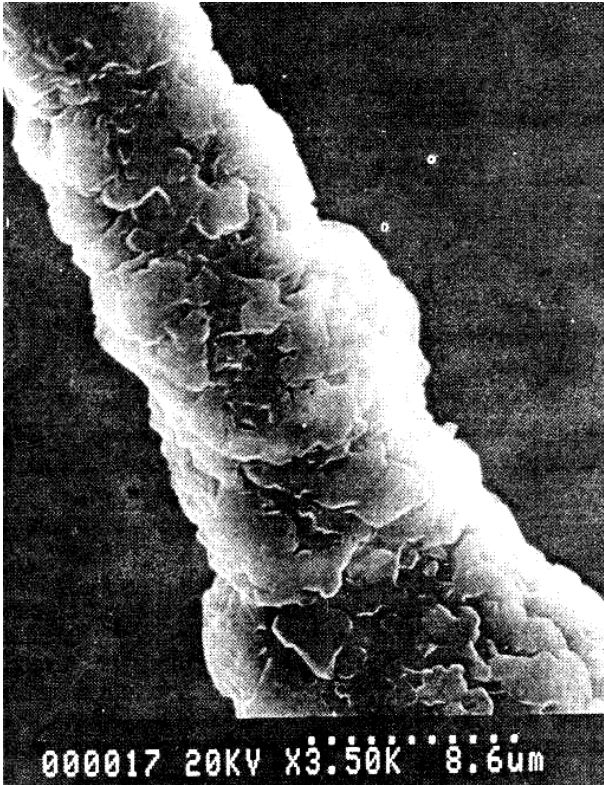


Fig. 69. Structura unei incluziuni de grafit compactizat, la o scară de circa 7 ori mai mare decât reprezentarea din figura 68, [4].

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 nodurilor 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, σ_{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.

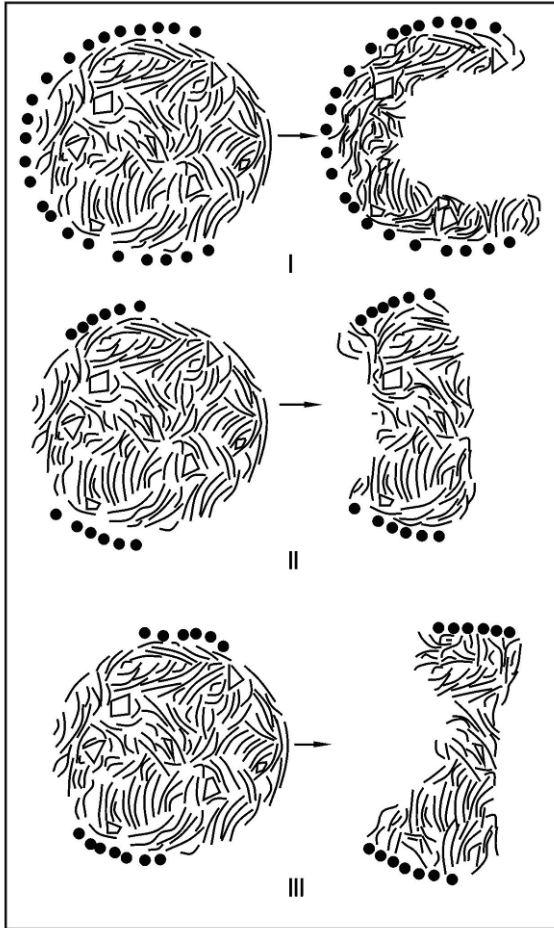


Fig.70. Schema obținerii incluziunilor de grafit compactizat prin dizolvarea neregulată a nodurilor de grafit. Reprezentarea în secțiune. \curvearrowright , \diamond – monocristale de grafit; \bullet – particule de elemente modificatoare adsorbite la nodulii de grafit; fondul alb din jurul incluziunilor 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 interfațice matrice metalică-picătură de modificador, este aspectul incluziunilor de grafit compactizat obținut prin lustruiri succesive ale incluziunilor de grafit compactizat – figura 72, [129].

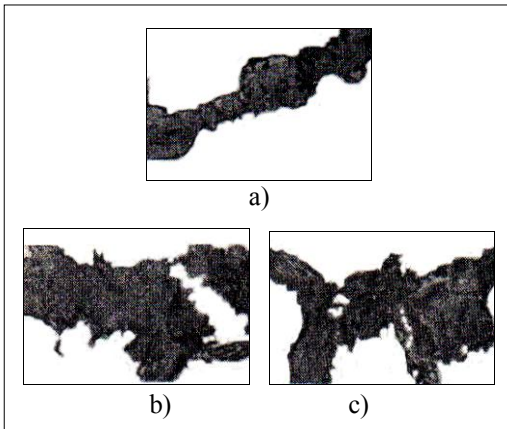


Fig. 71. Structura incluziunilor de grafit compactizat, după un bombardament ionic. Mărirea x1000. a – suprafață a interfeței matrice metalică- grafit compactizat, mică; b, c – suprafață a interfeței matrice metalică-grafit compactizat, mare, [26].

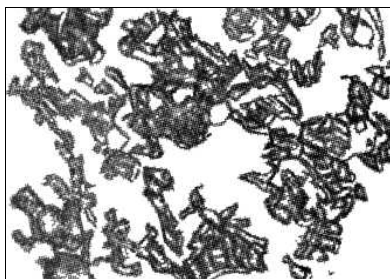


Fig. 72. Geometria incluziunilor grafit compactizat obținută în urma unor șlefuiuri succesive, [26].

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.