

Studiu de confirmare a ipotezei de obținere a unei fonte cu grafit nodular prin tendința spre echilibrul chimic

Lucrarea nr. 1

1. Scopul lucrării

Această lucrare confirmă că nodulii de grafit sunt formați din monocristale de grafit sub formă de foițe iar siliciul din modificator se întâlnește în matricea metalică în apropierea interfeței grafit-matrice metalică.

2. Considerații generale

Modificarea aliajelor înseamnă formarea artificială, într-o matrice metalică – faza 1 din figura 1 –, a unei faze termodinamice – faza 2 din figura 1– la temperatura de modificare, într-una din stările de agregare următoare: gazoasă, lichidă și solidă.

Faza 2 reprezintă modificatorul (agentul de modificare).

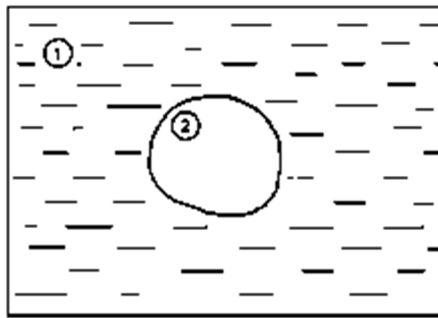


Fig. 1. Schema unui sistem metalic format din două faze. 1 – matricea metalică lichidă; 2 – faza nouă (modificatorul).

Se acceptă matricea metalică, respectiv, ca fiind formată din elementele chimice E_i , $i = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, unde, E_1 este elementul chimic de bază, E_2 este elementul chimic care are coeficientul de difuziune mare iar E_3, E_4, E_5, \dots , reprezintă elementele chimice însoțitoare, [1], [2].

În cazul fonteii, E_1 reprezintă fierul, E_2 reprezintă carbonul iar E_3, E_4, E_5, \dots reprezintă siliciul, fosforul, sulfurul etc..

Faza 2 este formată din elementele chimice F_j , $j = 1, 2, 3, \dots$.

Crearea fazei 3 (faza finală ce provine din faza 2) este determinată de difuzia elementului chimic E_2 spre faza 2, prin matricea metalică (faza 1). În faza 2, elementul chimic E_2 nu se dizolvă.

Atunci când faza 2 este umplută cu monocristalele de elemente E_2 , se transformă în faza 3, în care, activitatea termodinamică a elementului chimic E_2 devine egală cu unitatea. După finalizarea fazei 3 începe dizolvarea acesteia în matricea metalică din cauză că gradientul de activitate termodinamică a elementului E_2 , dintre faza 3 și matricea metalică are valoare mare – chiar aproape de 1. Acest fenomen

de dizolvare a fazei 3, ce se desfășoară într-o perioadă de timp mică, cere ca procesul de solidificare să înceapă cât mai repede posibil.

Se consideră, în continuare, că faza 2 este în stare lichidă – este sub formă de picături.

În figura 2 se prezintă schema formării și creșterii monocristalelor de E_2 într-o picătură 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 picăturile 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 solvenul E_1 prin mărirea mare a coeficientului de difuzie.

În figura 2, particulele de E_2 sunt reprezentate prin ceruțele.

În secvența I din figura 2, 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 picăturile de F_j sub incidența tendinței spre echilibrul chimic.

Atomii de E_2 nu pătrund în picăturile 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-picături 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 .

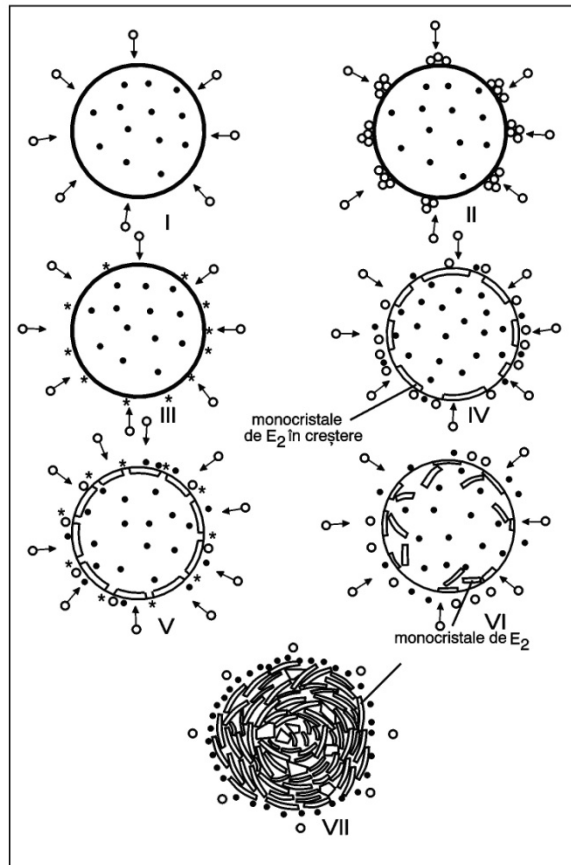


Fig. 2. Schema formării și creșterii monocristalelor de E_2 . \circ – particule de E_2 ; \bullet – particule de F_j ; * – germeni de cristalizare de E_2 . Fondul alb din jurul fazelor 2 și 3, reprezintă matricea metalică.

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, picăturile de F_j își continuă drumul ascensional deoarece au densitatea foarte mică în raport cu cea a matricei metalice. Dacă picăturile 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 2. În figura 2 s-a apelat la o reprezentare geometrică ordonată în secvențele codificate cu I, II, III și IV.

Chiar dacă picăturile de F_j sunt în continuă mișcare ascensională, în circumstanțele în care viteza de ascensiune nu este prea mare, adică în cazul în care picăturile 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 2 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 germenele 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 germeilor de cristalizare, respectiv, formarea monocristalului. În

secvența a III-a din figura 2 se observă formarea germeilor 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.

Germenii de E_2 cresc în maniere diferite, în funcție de sistemul de cristalizare al acestuia. În figura 2, 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.

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

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

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 mărimea 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 picături, 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 2.1 se prezintă secvențele creșterii primelor monocristale de pe suprafața picăturilor de F_j .

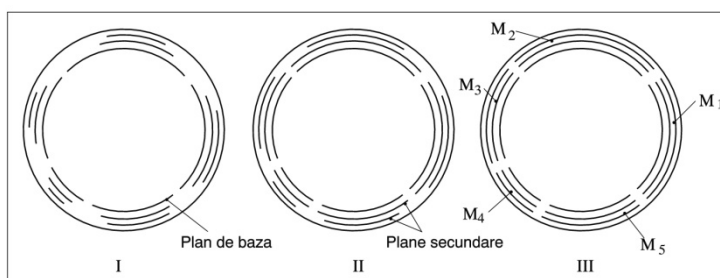


Fig. 3 Secvențele creșterii primului rând de monocristale (foițe sau plăcuțe). M_1, M_2, M_3, M_4 și M_5 – monocristale; detalierea secvențelor IV și V din figura 2.

După ce toate straturile de atomi de E_2 au crescut și s-au întâlnit între ele, conform schemei din figura 3 (în figura 3 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-picături, ceea ce conduce la formarea de noi germeni de cristalizare (secvența a V-a din figura 2). 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 picăturilor de F_j , ci în mod aleatoriu, așa cum este prezentat în secvența a VI-a din figura 2.

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 picăturilor 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 picături 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 picăturii, 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 2.

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 picăturile de F_j , primesc electroni de la atomii 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 picăturilor 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 picăturilor este și sub incidența echilibrului mecanic ce se stabilește între bula de F_j și matricea metalică. Din momentul în care germenii de E_2 încep să crească în picături, presiunea din picătură se mărește, presiunea din matricea metalică rămâne constantă. Tendința spre echilibrul mecanic dintre matricea metalică și picături se manifestă prin difuzia particulelor de F_j dinspre picături spre matricea metalică. Deoarece elementul chimic F_j nu se dizolvă în matricea metalică, particulele de F_j se vor distribui în jurul picăturii 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 picătură la interfața matrice metalică-picătură sau la interfața matrice metalică-faza 3 în

curs de formare.

Picăturile 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 picăturilor de fază 2 este foarte mică, întotdeauna picăturile 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.

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.

Faza 2 conține elementul chimic modificador (acesta, nu trebuie să se dizolve în matricea metalică) – unul sau mai multe – și elemente chimice ce au diferite roluri, cum ar fi mărirea activității termodinamice a elementului E_2 în matricea metalică, mărirea densității picăturilor de modificador, adsorbția la suprafața fazei 3 ce urmează să se formeze, însă, cu forțe de adsorbție mari etc.

Dacă densitatea modificadorului este de același ordin de mărime cu a fontei în stare lichidă (se consideră cazul particular în care matricea metalică este fonta), practic nu există nici o pierdere de modificador din baia metalică.

Prezența fierului și siliciului în modificador determină mărirea densității lui.

Figura 4 arată schema de modificare utilizând un modificador ce conține siliciu, fier și magneziu.

Modificatorul este în stare lichidă la temperatura de modificare a fontei, sub formă de picături circulare.

Secvența I reprezintă picătura de modificator imediat după introducerea modificatorului (FeSiMg) în fonta lichidă și topirea acestuia (figura 4).

În secvența a II-a, se declanșează procesele de difuzie ale particulelor de carbon, dinspre matricea metalică înspre picăturile de modificator, 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.

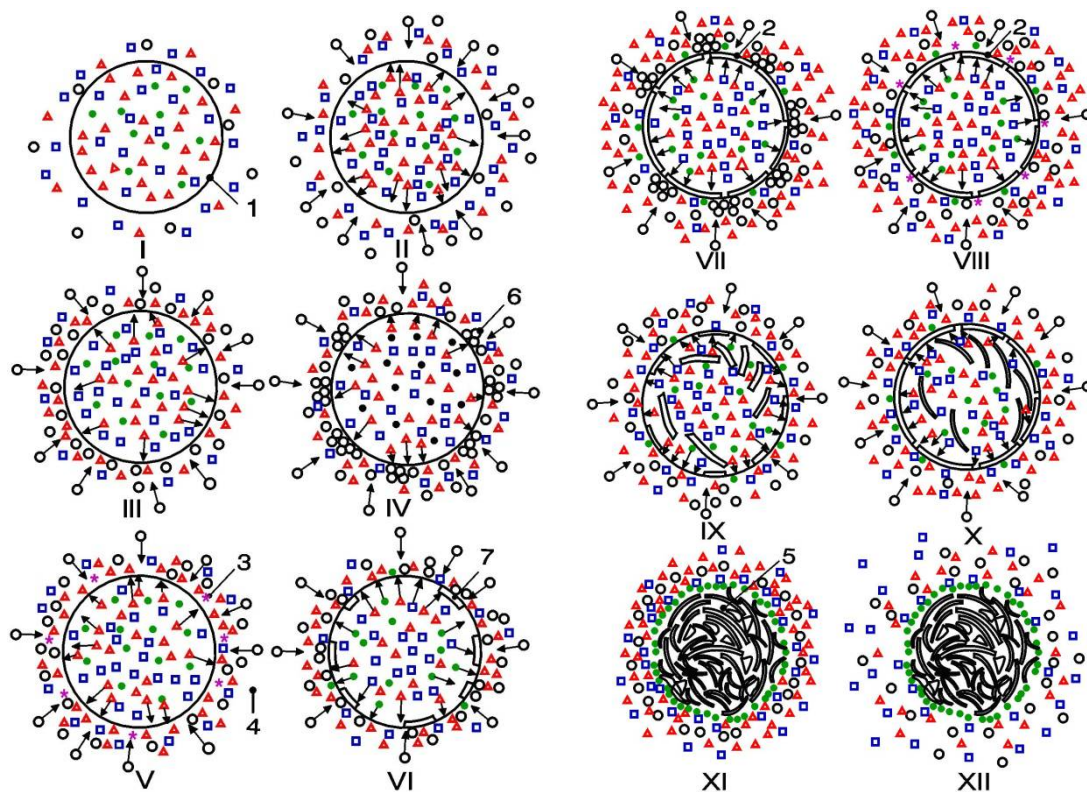


Fig.4. Schema modificării fontei cu modificator care conține siliciu, fier și magneziu și care este sub formă de picături circulare. ○-particule de carbon ;△ -particule de siliciu;□ -particule de fier;● -particule de magneziu;1-picătură de fază 2;2-monocristale de grafit;3-germeni de grafit;4-matrice 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-interstiii; *- germeni de grafit hexagonal.

Monocristalele de grafit aflate în creștere, (7) , în picăturile de modificator, sunt surprinse în secvența a VI-a . În timpul creșterii monocristalelor de grafit, particulele de fier și magneziu din picăturile de modificator 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 interfacială matrice metalică-picături și care să aibă și proprietatea de a se adsorbi la grafit dacă magneziul nu este în cantitate suficientă.

3. Modul de lucru

Probele ce se analizează provin dintr-o fontă cu grafit nodular ce a fost elaborată în cuptorul electric cu încălzire prin inducție, cu creuzet și capacitatea de circa 10 kg.

Încărcătura cuptorului a fost alcătuită din fontă brută, în cantitate de 6 kg și cu următoarea compoziție chimică: C = 4,2%; Si = 3%; Mn = 0,8%; P = 0,12%; S = 0,06%; Fe = restul până la 100%.

Modificadorul utilizat a avut următoarea compoziție chimică: Mg = 9,5%; Si = 45%; Ca = 1,5%; Fe = restul până la 100%.

Cantitatea de modificador utilizată a fost de 2%.

Granulația modificadorului a fost de 3 – 7 mm.

Tehnica de modificare a constat în introducerea modificadorului la fundul oalei de turnare, după ce aceasta a fost încălzită, deasupra băii metalice, la temperatura de circa 700°C. În timpul evacuării fontei supraîncălzite la temperatura de circa 1450°C, jetul de fontă suportă amestecarea cu granulele de

modificator ce au tendința de plutire la suprafața băii metalice (densitatea modificadorului este de circa 6,9 g/cm³).

Imediat după evacuarea fontei din cuptor și după ce a dispărut fenomenul de luminiscentă cauzat de oxidarea particulelor de magneziu în contact cu oxigenul din aerul atmosferic, fonta modificată s-a turnat într-o formă. După solidificare și răcire corespunzătoare, s-au prelevat probele ce se analizează la microscopul electronic S.E.M.

Concret, se vizualizează imaginile stabilite de conducătorul de lucrare și care privesc scopul acestei lucrări și, după caz, se desenează manual sau se listează respectivele imagini.

4. Conținutul referatului

1. Listarea la imprimantă sau copierea manuală a scopului lucrării și considerațiilor generale din site-ul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor;

2. După caz, listarea sau copierea manuală a imaginilor vizualizate și a graficelor emise de sistemul de analiză microscopică;

3. Toate imaginile sau graficele trebuie să fie însoțite de comentarii în consens cu scopul lucrării și considerațiile generale ale lucrării.

Bibliografie

[1] Cojocaru Filipiuc, V. Ipoteze cu privire la obținerea de materiale metalice pe baza tendinței spre echilibrul chimic – aplicații la modificarea fontelor. Iași. Editura „Politehnum”. 2011;

[2]. Cojocaru Filipiuc, V. Nodulizarea grafitului în fonte – aspecte teoretice. Iași. Editura „Politehnum”. 2007.