

Il ruolo chimico-metallurgico della grafite

J.Alva

*Consulente Tesi SpA-Superior Graphite Europe Ltd
Monza*

Introduzione

Tradizionalmente i prodotti atti ad aumentare il contenuto di carbonio (o ricarburanti) sono stati adoperati nei bagni preparati con i forni fusori elettrici. Tra questi annoveriamo il coke di petrolio a basso zolfo, il coke di acetilene, la grafite da elettrodi e prodotti grafitici specifici come la *Desulco*.

Il coke di petrolio ad alto zolfo viene solitamente adoperato nei forni rotativi per limitare l'ossidazione nella fusione. L'alto contenuto di gas come l'azoto e l'idrogeno lo rende inadatto alla produzione di getti anche in ghisa grigia in quanto possono condurre alla formazioni di soffiature (fig.1).

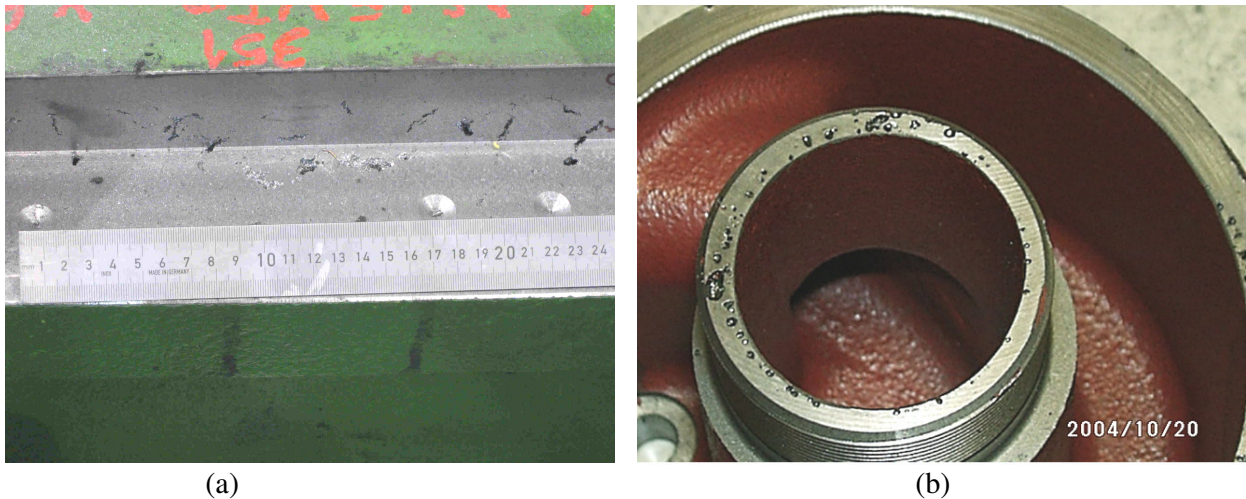


Fig.1 (a) Soffiature da gas azoto di forma allungata in un basamento (b) Pinholes da idrogeno in una fusione in ghisa grigia

Con l'avvento dei forni rotativi la ricarburazione, sebbene in minore entità, si è iniziata a praticare sul canale di spillata opp. in siviera. Tuttavia, non si è dato sufficiente peso alla solubilità e agli effetti metallurgici di queste aggiunte che come vedremo possono esercitare un effetto di preconditionamento anche notevole sia nelle ghise grigie che in quelle sferoidali. Lo scopo di questa relazione è illustrare tali vantaggi, prendendoli dalla realtà quotidiana di alcune fonderie italiane.

Cos' è la grafite?

E' utile definire questo materiale in quanto esiste una certa confusione di tipo commerciale fra il coke di petrolio a basso zolfo opp. di acetilene e la grafite in genere. Questa a sua volta può provenire dal recupero da elettrodi opp. essere stata appositamente prodotta come la *Desulco*. A parte il fatto della purezza (tabella I) la differenza essenziale rispetto al coke di petrolio è data dalla cristallinità, che risulta assente in quest'ultima e che è molto importante agli effetti della solubilità e della nucleazione (fig.2).

Tabella I

	<u>Desulco 9010</u>
Analisi (%)	
Carbonio	99,90
Cenere	0,1
Volatili	0,1
Umidità	< 0,1
Zolfo	0,026
Idrogeno ppm	27
Azoto ppm	40
PSD	0,2-4,75 mm
XRD doo2 A	3,385
XRD % di G	65%

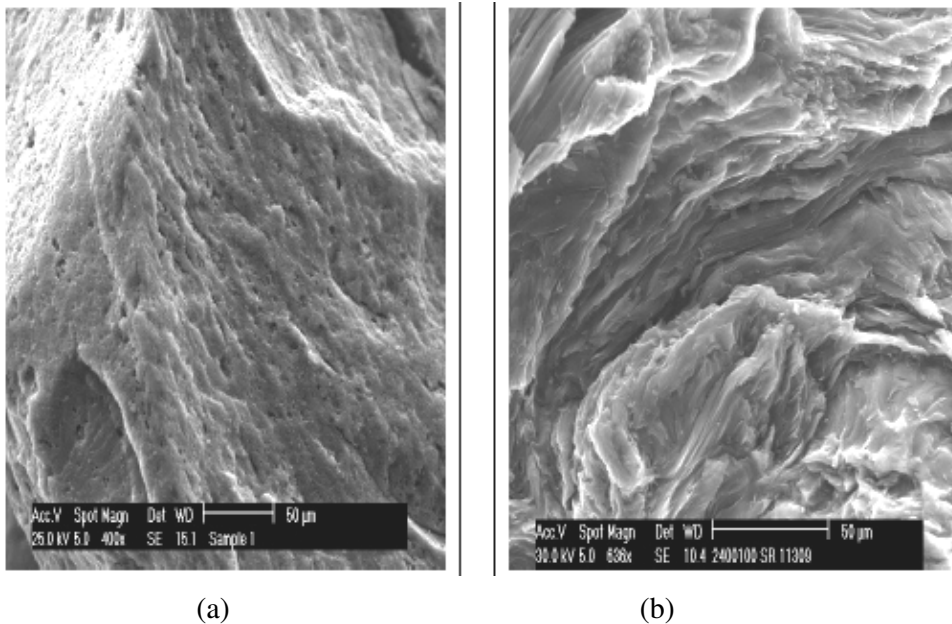


Fig.2 Immagini ottenute con la sonda elettronica (a) del coke di acetilene (b) della Desulco. Si noti la maggiore superficie di esposizione di quest'ultima

La differenza essenziale invece fra la grafite da elettrodi e la **Desulco** risiede nel livello di cristallinità. Questa influenza sia la capacità di abbattimento della tempera (fig.3) che la solubilità sia in forno che in siviera.

La cristallinità ha di conseguenza un effetto importante sulla morfologia della grafite sia lamellare che sferoidale. Nel primo caso e a confronto del coke di petrolio, la grafite anziché precipitare a grumi lo fa con una distribuzione del tipo A (fig.4). Per quanto riguarda le ghise sferoidali, l'effetto si nota sul conteggio di noduli e quindi sulla sferoidicità (fig.5) grazie anche al trascurabile apporto di zolfo(2). Tutto quanto si traduce in una maggior percentuale di ferrite. Quindi da quanto precede è facile immaginare che il prodotto si presta particolarmente ad una doppia operazione: carburazione e preconditionamento.

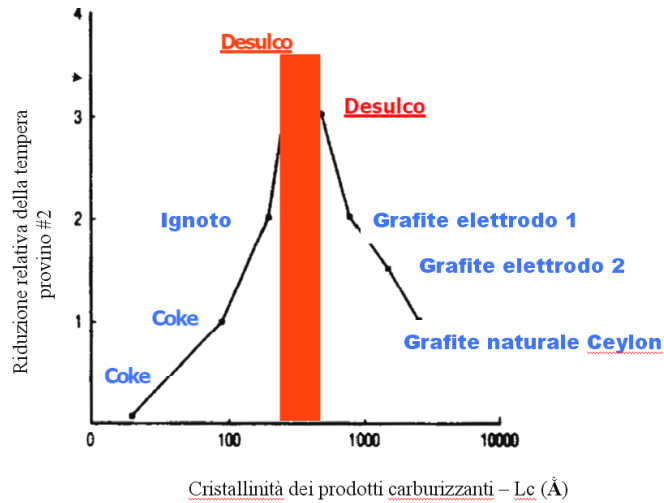


Fig.3 Capacit  di abbattimento della tempera a seconda il tipo di grafitizzante adoperato (1)

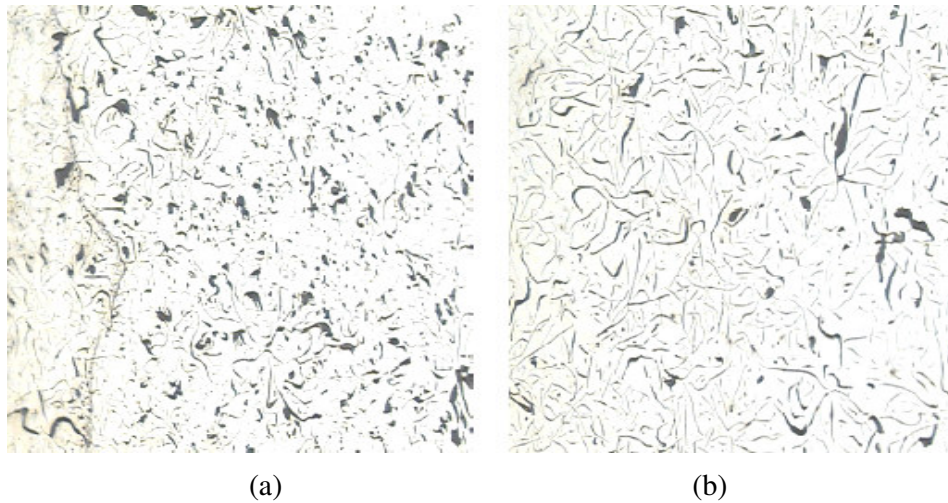


Fig.4 Aspetto della struttura grafica a seguito dell'uso (a) del coke di petrolio (b) della grafite

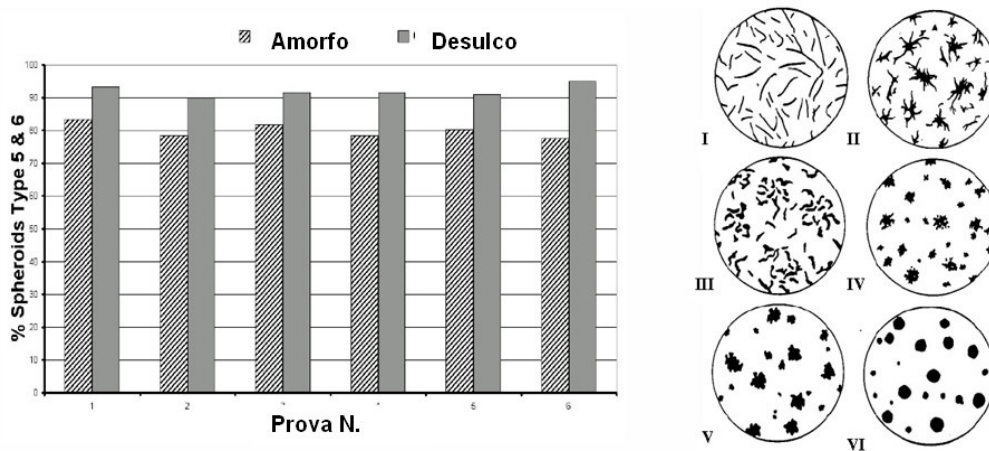


Fig.5 Prove comparative sul grado di rotondit  fra un materiale amorfo e la *Desulco*. A fianco le diverse morfologie

Storie-caso (ghisa lamellare)

1. Una primaria fonderia italiana di dischi freno utilizza La **Desulco** per produrre dischi freno ad alto carbonio (3,70% tipico) partendo da una G20 (3,40% tipico) prodotta al cubilotto, dietro correzione nella siviera di trasporto con un rendimento del 65% senza formazione di scorie. Prove con altri materiali grafitici a pezzatura simile avevano dato risultati ben inferiori in termini di assorbimento (attorno al 35%).

2. Una fonderia di ghisa grigia lamentava problemi di cementite dopo il passaggio dal cubilotto al forno rotativo. La ghisa fusa viene trasferita in un forno di attesa e da qui ad un forno di colata. Nel trasferimento si faceva un'aggiunta di un materiale fine proposto come grafite (0,1%) ed un inoculante commerciale (0,3%).

Il responsabile lamentava delle difficoltà per contenere la tempera nel bacino del forno di colata in quanto in tali condizioni l'inoculazione sul flusso non era in grado di contrastare opportunamente la tempera. Il risultato si osserva in fig.6: presenza massiccia di carburi con i problemi di lavorabilità conseguenti.

Venne proposta l'aggiunta dello 0,1 % di **Desulco** riducendo nel contempo l'aggiunta dell'inoculante allo 0,20 % onde evitare un effetto di sovrainoculazione, potenzialmente dannoso per l'integrità dei getti in ghisa lamellare (fig. 7). I risultati furono immediatamente confortanti e si stabilì la relativa pratica.

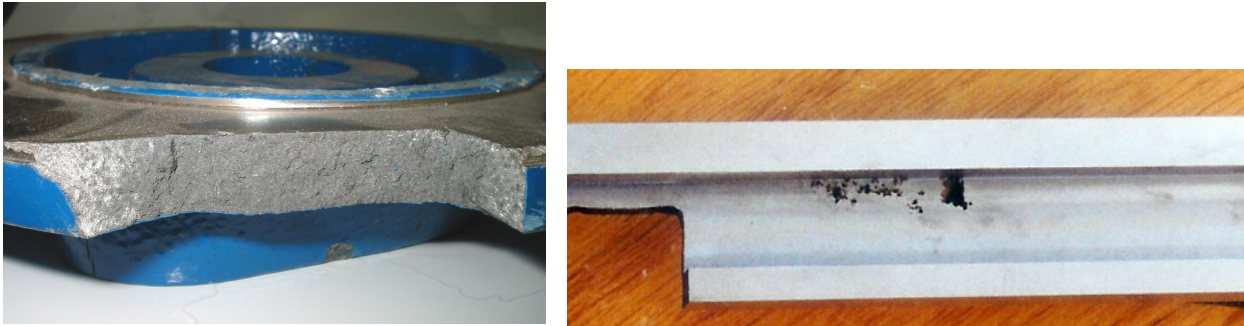


Fig.6 Presenza massiccia di carburi in un getto di ghisa lamellare Fig.7 Difetti di risucchio a seguito di sovrainoculazione in un getto di simile materiale

Come nota conclusiva è utile riferire che in diverse fonderie si usa coprire i bagni di ghisa sia dei forni fusori o in quelle di attesa con ca. lo 0,1% di questa grafite nei periodi di attesa prolungati, allo scopo di mantenere i livelli di nucleazione del bagno limitando nel contempo il calo dell'elemento carbonio.

Storie-caso (ghisa sferoidale)

Le fonderie di ghisa sferoidale che operano con forni elettrici e che fanno uso di una forte percentuale di rottame di ferro, per ragioni di costo sono portate all'impiego di materiali carboniosi non grafitici come il coke di petrolio a basso zolfo già menzionato. Questo materiale come già detto non ha capacità nucleanti e può portare occasionalmente ad accentuare i problemi di risucchio.

1. In una certa realtà furono eseguite una serie di prove sia di precondizionamento che di inoculazione per verificare l'abbinamento ottimale su delle ghise volutamente ipoeutettiche

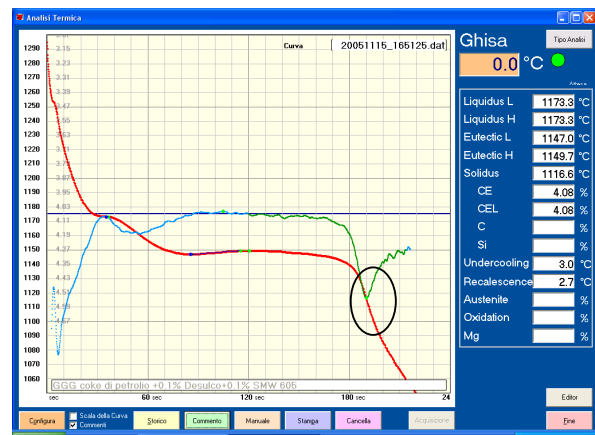
servendosi dall'analisi termica. In fig. 8a si illustra la situazione del bagno preparato con il coke di petrolio dopo trattamento e inoculazione con un prodotto molto specifico (*SMW 605* al bismuto-TR). Nella fig. 8b si osserva il bagno dello stesso forno preparato 6 minuti dopo, nello stesso modo a cui è stato aggiunto lo 0,1 % di *Desulco* in siviera come preconditionante. La prova è stata ripetuta al successivo trattamento aggiungendo lo 0,2 % di questo prodotto. I risultati in fig.8c.

Si osservano due fenomeni: l'abbassamento del **Liquidus** (da 1185° a 1173° e successivamente a 1159°C) e la progressiva riduzione dei valori del sottoraffreddamento (da 3,9 a 3 e poi a 1,4°C) e della recalescenza (da 3,7 a 2,7 e poi a 1,7°C). Ciò rende la solidificazione eutettica progressivamente più stabile e con una conclusione ben precisa come evidenziato dalla derivata prima (sotto il cerchio) a beneficio della tendenza al ritiro.

La riduzione del **Liquidus** corrisponde ad una differenza del **CEL** dello 0,10 e dello 0,22% rispettivamente, praticamente dello stesso ordine di grandezza delle aggiunte, a suggerire un assorbimento del 100%, senz'altro favorito delle condizioni di temperature di trattamento praticate (>1.450°C) ed all'agitazione dovuta alla reazione del magnesio. Delle prove fatte aumentando solo il contenuto di carbonio con il coke di petrolio non hanno mai portato a modificare i parametri suddetti.



(a)



(b)



(c)

Fig.8 Utilizzo dell'inoculante *SMW 605* (a) nel caso del bagno con solo coke di petrolio (b) con aggiunta dello 0,1 % (c) dello 0,2 % di *Desulco*. Il sottoraffreddamento e la recalescenza

raggiungono livelli progressivamente migliori ed il CEL cresce dello 0,10 e dello 0,22% rispettivamente.

2. In un'altra realtà che utilizza regolarmente il coke di petrolio, a proposito di un problema di risucchi si fece una prova molto semplice: aggiungere la **Desulco** in sivera di trattamento (0,1%) per poi colare lo stesso particolare. I risultati dopo il sezionamento dei getti mostrarono che il preconditionamento con tale prodotto riduceva sensibilmente l'entità del difetto (fig.9).

L'analisi termica ha poi mostrato che nel primo caso il bagno era portato ad uno sviluppo di austenite primaria anche con una composizione eutettica desumibile dal CEL (fig.10a). L'aggiunta di **Desulco** modificava l'andamento della curva contrastando tale sviluppo (fig.10b).

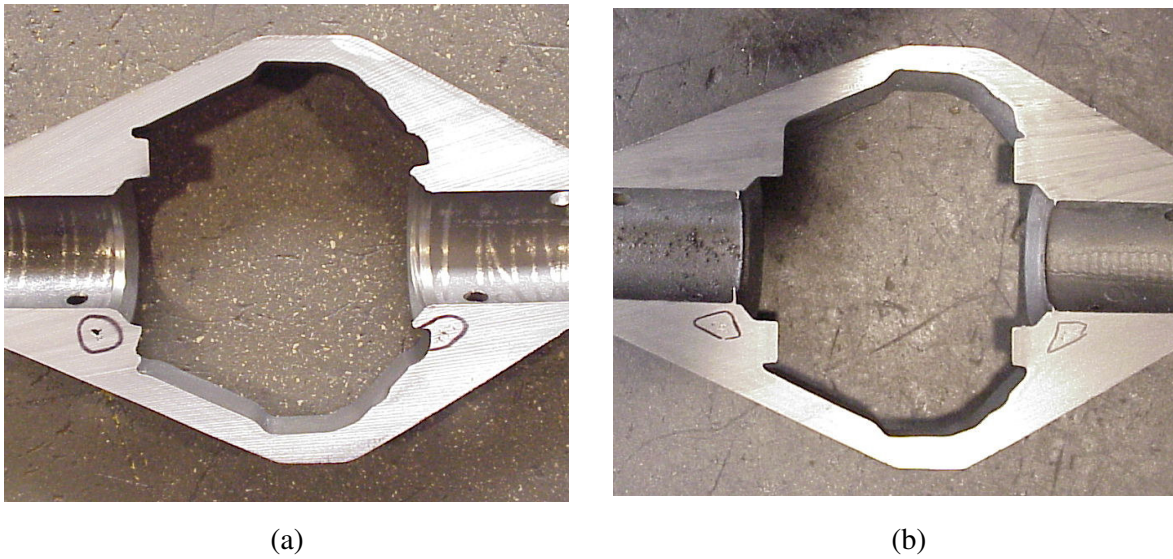


Fig.9 Bagno di gs (a) senza aggiunta di Desulco (b) con aggiunta dello 0,1% di Desulco

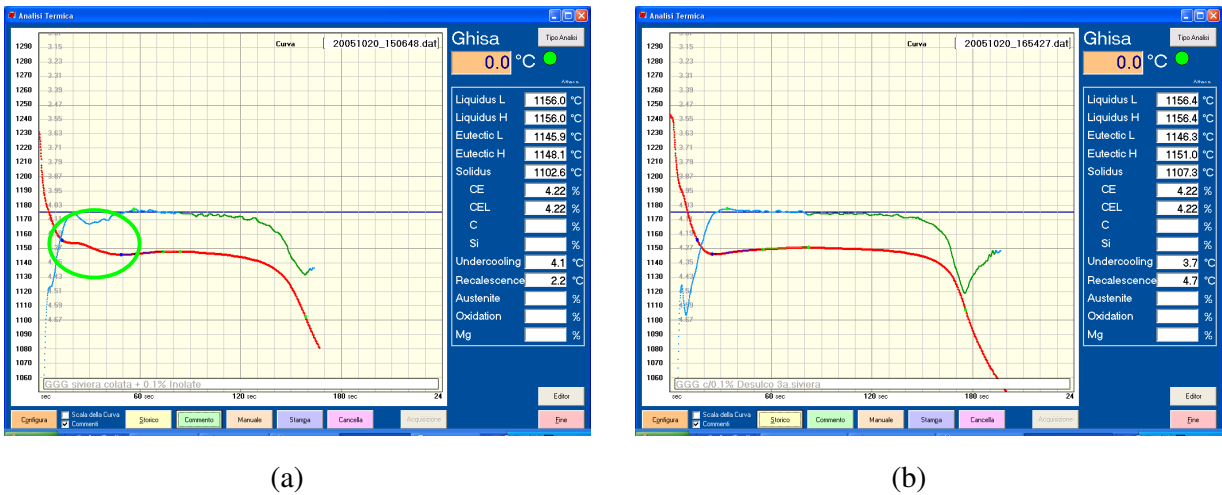


Fig.10 Bagno di gs (a) condizioni normali con presenza sotto il cerchio, di austenite primaria (b) dopo aggiunta dello 0,1% di **Desulco** al trattamento

Conclusioni

Con questi esempi abbiamo voluto illustrare gli effetti e quindi i vantaggi potenziali nell'utilizzo di un prodotto carburizzante grafítico di alta purezza che può non solo consentire una correzione veloce del carbonio in sivera ma anche influenzare favorevolmente la grafitizzazione e la tendenza al ritiro. Il primo effetto si rivela molto utile nelle ghise lamellari dove la ***Desulco*** può sostituire inoculanti ben più costosi.

Il secondo effetto è invece particolarmente ricercato nelle ghise sferoidali. Il maggior costo del prodotto viene largamente compensato dal suo rendimento e dagli effetti collaterali menzionati, compresa l'affinazione della struttura. E' importante sottolineare anche l'utilità dell'analisi termica agli effetti del giusto abbinamento precondizionamento+inoculazione.

Referenze

- (1) C.Loper "The inoculation of Cast Iron" – Foundry Management and Technology, October 1966
- (2) C.Loper & B.Hur "Plant Experiments Using Graphitic Pretreatment of Ductile Iron" – AFS Transactions 89-98 pp.943-950