ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

23 Odlewnictwo 1 1960

Stanisław Jura

MODYFIKACJA ŻELIWA MODYFIKATORAMI ZŁOŻONYMI Fe-Si-Cr, Fe-Si-FeS

STRESZCZENIE

W artykule podano przegląd istniejących teorii modyfikacji metali oraz wnioski i hipotezy autora dotyczące nowej klasyfikacji modyfikatorów.

Teza o zjawisku modyfikacji jako o maksymalnym zaburzeniu krystalizacji ciekłego metalu pozwala wyciągnąć wniosek, że maksymalne efekty modyfikacji uzyska się przez zastosowanie modyfikatorów złożonych nie tylko ze składników powodujących grafityzację, ale i stabilizujących. Jako ilustrację tych wywodów podano efekty modyfikowania modyfikatorami złożonymi Fe-Si-Cr i Fe-Si-FeS.

Wyniki zaczerpnięte do tego artykułu oparte są na pracy dyplomowej mgra inż. A. Haducha i mgra inż. Z. Kuźmińskiego, przeprowadzonej w Katedrze Odlewnictwa Politechniki Śląskiej pod kierunkiem Doc. mgra inż. Wacława Sakwy. W pracy tej brał udział również autor niniejszego artykułu.

Metoda modyfikacji żeliwa od dawna zaiteresowała odlewników. Zapoczątkowana przez Meehana w 1922 r. znalazła wielu zwolenników i obecnie jest szeroko stosowana w przemyśle. Metoda opatentowana przez Meehana polegała na dodawaniu stopu Ca-Si do ciekłego żeliwa. Okazało się, że niewielkie dodatki tego stopu powodują znaczny wzrost własności mechanicznych oraz wpływają na rozdrobnienie struktury i równomierne rozłożenie grafitu.

W późniejszym czasie przeprowadzono dalsze badania, stosując cały szereg dodatków modyfikujących, dających podobne efekty jak Ca-Si.

W praktyce odlewniczej obecnie najczęściej używanym dodatkiem do ciekłego metalu jest żelazokrzem (Fe-Si 75 %). Jest to stop tani, łatwy do otrzymania i daje się bardzo łatwo rozdrabniać. Wszystkie te zalety spowodowały jego szerokie zastosowanie w praktyce.

1. Krótki przegląd teorii modyfikacji

Zjawisko zmieniania własności metali przez dodanie niewielkiej ilości dodatków modyfikujących (stopowych), bardzo zainteresowało odlewników. Powstało cały szereg teorii tłumaczących kinetykę działania dodat-

ków modyfikujących. Obszerny zbiór poglądów i teorii modyfikacji licznych autorów zebrał w swojej książce K. J. Waszczenko [1]. Poglądy te można zebrać w kilku punktach według zjawisk jakie wywołuje modyfikacja ciekłego żeliwa:

1. przegrzanie żeliwa,
2. zapobieganie przechłodzeniu żeliwa,
3. tworzenie dodatkowych wtrąceń, nierozpuszczalnych w żeliwie, a będących równocześnie ośrodkami krystalizacji i grafityzacji,
4. tworzenie ciekłych wtrąceń ograniczających mechanicznie wzrost kryształów,
5. oczyszczanie stopionego metalu z zanieczyszczeń,
6. odgazowanie,
7. zmiana energii powierzchniowej żeliwa.

Wiele z tych teorii dzięki nowym badaniom jest już obecnie nieaktualne. Jednak jak dotąd, nie ma jednomyślnego poglądu na zjawisko modyfikacji.

G. Girszowicz [2] dzieli modyfikatory na dwie grupy:

1. tworzące związki trudnotopliwe,
2. tworzące związki łatwiej topliwe od reszty metalu.

Związki trudnotopliwe tworzą zarodki krystalizacji. Natomiast związki łatwotopliwe nie tworzą zarodków krystalizacji, a umiejscowiają się zawsze na powierzchni rosnącego kryształu i hamują jego wzrost. Tworzą jak gdyby warstwę graniczną między cieczą a kryształem, utrudniając dyfuzje atomów z cieczy do kryształu.

Istnieje również teoria adsorbcji wg której modyfikatory obniżają napięcie powierzchniowe na granicy ciecz — zarodek. W takim wypadku praca tworzenia zarodka jest mała i dlatego otrzymuje się metal o strukturze drobnoziarnistej. Badania przeprowadzone przez J. Pakulskiego [3] i K. Sieminczenkę [4] wykazały, że maksymalne rozdrobnienie ziarna w metalu otrzymuje się przy takiej zawartości dodatku modyfikującego, przy której występuje minimum napięcia powierzchniowego.

Bardzo ciekawą teorię opracował N. I. Chvorinov [5]. Atomy przechodząc przy krystalizacji metalu ze stanu ciekłego w stan krystaliczny, muszą oddawać na granicy ciecz — kryształ, swoje utajone ciepło topienia. W zależności od rodzaju dodatku modyfikującego powodują przyśpieszenie wzrostu kryształu albo hamują jego wzrost. Przypadek pierwszy będzie miał miejsce wtedy, gdy „osiadający" atom w krysztale będzie posiadał niskie utajone ciepło topienia. W drugim wypadku sprawa przedstawia się odwrotnie. Chvorinov uważa to jako jeden z głównych powodów otrzymywania dużych ziarn (jeżeli dodatki posiadają niskie ciepło topienia), lub też rozdrobnienia ziarn (wysokie ciepło topienia dodatku stopowego).

2. Nowa klasyfikacja modyfikatorów

Studia, badania oraz abserwacja zjawisk modyfikacji naprowadziły autora na szereg wniosków i hipotez.

Dotychczasowe teorie i poglądy na zjawisko modyfikacji nie dają możliwości dobrania odpowiednich dodatków stopowych, modyfikujących

dla różnych metali. Obecnie dobór ten jest w dużym stopniu przypadkowy. Przeprowadza się cały szereg badań i dopiero na ich podstawie określa się odpowiedni dodatek stopowy będący modyfikatorem.

Badania nad krzepnięciem metalu oraz kierunkiem wzrostu kryształów [6] wykazały, że każdy metal, a ściślej biorąc każda odmiana budowy siatki krystalograficznej ma ustalony kierunek wzrostu kryształu przy przejściu ze stanu ciekłego w stan stały.

Przy krystalizacji czystych metali (pierwiastków) można zaobserwować na przełomach próbek bardzo silnie rozwiniętą transkrystalizację. Nasuwa się przypuszczenie, że w czasie krzepnięcia takich metali nic nie przeszkadza w równomiernym wzroście dendrytów (kryształów). Osadzanie się atomów w krysztale jest równomierne i ustalone zgodnie z prawami kierunkowego wzrostu kryształów. Badania autora przeprowadzone na stopach cynku i ołowiu wykazały, że po wprowadzeniu do czystego metalu dodatków stopowych (modyfikujących), uzyskać można całkowite zlikwidowanie struktury transkrystalicznej, lub też można otrzymać jeszcze bardziej wyraźną krystalizację kierunkową.

Studia przeprowadzone nad tymi zjawiskami wskazują, że decydującą rolę odgrywa tutaj zaburzenie przebiegu kierunkowej krystalizacji przez kinetyczno-dynamiczne działanie dodatków stopowych (modyfikujących). Zaburzenia te mogą być dwojakiego rodzaju:

1. powodujące hamowanie wzrostu kryształów i równocześnie zmianę kierunku krystalizacji,
2. powodujące zwiększenie szybkości wzrostu kryształów, a równocześnie ustalenie kierunku krystalizacji.

Jako parametr określający jakość modyfikatora przyjęto pęd poruszających się (drgających) atomów dodatku stopowego (modyfikującego). Parametr ten decyduje o sposobie, kierunku i ilości przekazywanej energii kinetycznej drgających atomów.

W pracy tej pominięto dalsze rozważania teoretyczne, matematyczno-fizyczne, ponieważ zagadnienie to nie mieści się w zakresie tego artykułu.

Przyjęto hipotezę, że modyfikacja, lub też zmiana własności metalu przez dodatek stopowy, to zaburzenie kinetyki krystalizacji.

Zaburzenie to można otrzymać przez dodanie do ciekłego metalu pierwiastków, lub też związków międzymetalicznych o mniejszym pędzie poruszających się atomów (drobin), niż atomy żelaza w żeliwie. Modyfikatory tego typu będą powodować hamowanie wzrostu kryształów oraz zmianę jego kierunku krystalizacji. Będą powodować rozdrobnienie struktury oraz rozdrobnienie wydzieleń grafitowych. Do grupy tych modyfikatorów należy zaliczyć żelazokrzem (Fe-Si), wapniokrzem (Ca-Si) i inne dodatki grafityzujące.

Wydaje się być słusznym stwierdzenie, że modyfikatorem w żelazokrzemie są nie atomy krzemu, lecz drobiny związku międzymetalicznego $FeSi_2$. Drobina ta posiada swoją charakterystyczną częstotliwość drgań, masę drobinową oraz amplitudę drgań, którą określają warunki wewnętrzne w ciekłym metalu [7, 8]. Modyfikator $FeSi_2$ jest w małej koncentracji w żeliwie i dość szybko ulega rozkładowi (10—20 min.), co powoduje zanik efektu modyfikacji.

Do drugiej grupy modyfikatorów należy zaliczyć te wszystkie metale (pierwiastki) i związki międzymetaliczne, które powodują przyśpieszenie wzrostu kryształu, ustalając jednocześnie kierunek krystalizacji. Atomy, lub drobiny takich dodatków posiadają większy pęd kinetyczny poruszających się atomów (drobin) niż atomy żelaza w żeliwie. Łatwo oddają nadmiar swojej energii kinetycznej, a ich czas osiadania w siatce krystalicznej kryształu jest krótszy niż dla modyfikatorów z pierwszej grupy. Dodatki te nie pozwalają na wydzielenie się grafitu, przez co otrzymujemy żeliwo o strukturze połowicznej, lub żeliwo białe. W praktyce dodatki tego rodzaju przyjęto nazywać stabilizatorami utrudniającymi grafityzację żeliwa.

Trzeba również zaznaczyć, że dodatki stopowe powodują zaburzenia krystalizacji tylko wtedy, jeżeli tworzą z metalem modyfikowanym roztwory stałe. Stwierdzenie to jest oczywiste, ponieważ trudno byłoby mówić o zaburzeniu wzrostu kryształów przez dodatki stopowe, które wykrystalizowują w osobnych kryształach. Ingerować w procesy krystalizacji można tylko wtedy, jeżeli atomy metalu modyfikowanego i modyfikującego tworzą wspólnie te same kryształy.

Maksymalny efekt modyfikacji można otrzymać przez dodanie dodatków stopowych o parametrach pędu krańcowo różnych od pędu atomu żelaza w żeliwie. Obliczenia teoretyczne przeprowadzone przez autora wykazują, że do najbardziej grafityzujących dodatków stopowych należą: Ca-Si, $FeSi_2$, Al. Do grupy stabilizatorów zalicza się: Mg, Ce, B. Do tej samej grupy należy wliczyć siarczek żelaza FeS.

Z powyższego zestawienia wynika, że już lepszych efektów modyfikacji jak przy pomocy Ca-Si i Fe-Si nie da się uzyskać. Część badań praktycznych wykaże jednak, że istnieją modyfikatory złożone, które dają lepszy efekt niż modyfikacja żelazokrzemem, lub też wapniokrzemem.

Teza o zjawisku modyfikacji jako o maksymalnym zaburzeniu krystalizacji ciekłego metalu naprowadza na dalszy wniosek. Maksymalne efekty modyfikacji można otrzymać przez zastosowanie dodatków stopowych złożonych. Dodatki te winny składać się ze składników powodujących grafityzację, jak również ze składników silnie ją utrudniających. W ten sposób można uzyskać maksymalne zaburzenie krystalizacji żeliwa, co w efekcie da podniesienie własności mechanicznych.

Dobór modyfikatorów złożonych winien być z góry określony w zależności od składu chemicznego żeliwa. Dla żeliw o dużej skłonności do grafityzacji należy stosować modyfikatory o stosunku wzajemnym:

$$\frac{\text{grafityzator}}{\text{stabilizator}} \leqslant 1$$

Dla żeliwa o małej skłonności do grafityzacji powyższy stosunek składników winien wynosić:

$$\frac{\text{grafityzator}}{\text{stabilizator}} \cong 2$$

W części drugiej artykułu omówiono badania i próby modyfikacji żeliwa modyfikatorami złożonymi: Fe-Si-Cr oraz mieszaniną mechaniczną Fe-Si (75 % Si) + FeS.

3. Badania własne

a. Przebieg doświadczeń.

Z prac wielu autorów wynika, że siarka wpływa niekorzystnie na własności mechaniczne żeliwa. Przesuwa punkt eutektyczny w prawo. Tworzy własną fazę (FeS) o niskiej temperaturze topienia (975°C). Wpływ siarki na własności mechaniczne żeliwa perlitycznego jest niekorzystny, powoduje silne obniżenie jego wytrzymałości.

Chrom jest dodatkiem stabilizującym cementyt, podwyższa twardość i własności przeciwścierne żeliwa oraz zapobiega puchnięciu odlewów pracujących w podwyższonych temperaturach.

Mieszanina mechaniczna modyfikatorów złożonych z Fe-Si (75 % Si) oraz Fe--Cr (64 % Cr) przypuszczalnie nie dałaby pożądanych rezultatów, ponieważ czas rozpuszczania Fe-Cr w żeliwie byłby bardzo długi. Dlatego postanowiono stopy Fe-Si i Fe-Cr stopić w piecu elektrycznym łukowym, celem otrzymania jednolitej masy modyfikatora. Przyjęto, że głównym czynnikiem grafityzującym jest $FeSi_2$, a czynnikiem stabilizującym jest Cr. Skład chemiczny modyfikatora przyjęto na podstawie założenia, że stosunek ilości drobin grafityzatora do ilości atomów stabilizatora winien wynosić 1.

$$\frac{FeSi_2}{Cr} = 1.$$

Drugi modyfikator $FeSi_2$ + FeS użyto do badań jako mieszaninę mechaniczną Fe-Si (75 % Si) + FeS. Próba stopienia tych składników nie powiodła się. Analiza otrzymanego stopu wykazała, że zawartość siarki w tym stopie wynosi 0,02 %.

Wzajemny stosunek drobinowy grafityzatora do stabilizatora przyjęto:

$$\frac{FeSi_2}{FeS} = 0{,}5;\ 1;\ 2.$$

W tablicy nr 1 podano skład chemiczny modyfikatorów złożonych.

Tablica 1

Modyfikator	Stosunek drobinowy grafityzator / stabilizator	Analiza chemiczna				
		Fe	Si	Cr	FeSi 75%	FeS
Fe-Si-Cr	1	27,9	49,9	22,2		
	2	26,7	60,0	13,3		
Fe-Si + FeS	0,5				36,7	61.3
	1,0				56,0	44,0
	2,0				71,7	28,3

Przy modyfikacji żeliwa okazało się, że modyfikator Fe-Si-Cr bardzo dobrze rozpuszcza się w żeliwie, bez względu na wielkość dodawanych kawałków. Jest to bardzo ważna zaleta tego stopu, który można stosować

nie tylko do modyfikacji, ale również do otrzymywania niskostopowego żeliwa chromowego. Dodając stop Fe-Si-Cr bezpośrednio do ciekłego metalu można zapobiec stratom Cr w procesie wytapiania żeliwa.

W ten sposób przygotowanymi modyfikatorami przeprowadzono modyfikację żeliwa. Dla porównania wyników modyfikacji nowymi modyfikatorami przeprowadzono również modyfikacje tego samego żeliwa przy pomocy żelazokrzemu.

Do badań przyjęto trzy rodzaje żeliwa: ZlM 26, ZlM 30 oraz ZlM 34. Żeliwo wytopiono w piecu elektrycznym łukowym o wyprawie zasadowej i pojemności 250 kg. Skład chemiczny żeliw modyfikowanych przedstawia tablica nr 2 (próbki do badań chemicznych pobrano z żeliwa przed modyfikacją).

Tablica 2

Klasa żeliwa wyjściowego	Skład chemiczny żeliwa w %				
	C	Si	Mn	P	S
Zl 26	3,44	2,02	0,8	0,17	0,008
Zl 30	3,38	1,84	1,08	0,1	0,017
Zl 30	3,26	1,79	0,52	0,1	0,018
Zl 34	3,1	1,48	1,06	0,11	0,017

Wsad metalowy składał się z surówki hematytowej oraz złomu stalowego.

Celem uniknięcia wpływu warunków topienia na efekt modyfikacji przyjęto, że temperatura żeliwa na rynnie spustowej winna wynosić około 1400°Pbp. Praktycznie temperatura żeliwa na rynnie spustowej wynosiła od 1450°—1350° Pbp., natomiast temperatura zalewania wahała się w granicach 1420°—1320° Pbp. Modyfikator w odważonej ilości dodawano do kadzi przed jej napełnieniem. Po napełnieniu kadzi metal energicznie mieszano stalowym prętem. Następnie ściągano żużel i zalewano formy. Do badań odlewano próbki okrągłe o średnicy 30 mm i długości 350 mm. Pierwszą formę zalewano żeliwem niemodyfikowanym. Następne modyfikowano kolejno przy pomocy Fe-Si, Fe-Si-Cr oraz Fe-Si + (FeS) według wzrastającej zawartości procentowej modyfikatora.

b. Wyniki badań.

Badania wytrzymałościowe przeprowadzono zgodnie z normą PN/H-752. Dla bardziej przejrzystego obrazu wyniki przedstawiono za pomocą wykresów. Wykresy zestawiono jeko zależność wytrzymałości żeliwa, od procentowej ilości dodawanego modyfikatora. Rys. 1, 2, 3, 4.

Jak duży wpływ ma temperatura przegrzania żeliwa na efekt modyfikacji wykazuje rys. 3. Temperatura spustu żeliwa wynosiła 1360°—1320° Pbp. Jak widać z wykresu żeliwo wyjściowe do modyfikacji posiada największą wytrzymałość. Modyfikatory spowodowały obniżenie własności wytrzymałościowych. Potwierdza się tutaj zasada, że żeliwo do modyfikacji musi być silnie przegrzane.

Na rys. 4 przedstawiono wyniki modyfikacji żeliwa ZlM 34 przy pomocy Fe-Si-Cr o stosunku drobinowym:

$$\frac{FeSi_2}{Cr} = 2.$$

Bez modyfikacji żeliwo krzepło jako białe. Po modyfikacji Fe-Si-Cr otrzymano żeliwo o przełomie szarym i bardzo wysokiej wytrzymałości, wynoszącej 46 kG/mm^2.

Badania twardości przeprowadzono na próbkach wytrzymałościowych. Uchwyt próbki szlifowano na tworzącej, na głębokość 3 mm celem uzyskania równej płaszczyzny.

Badania wykazały, że twardość próbek wahała się w granicach 190—230 H_B niezależnie od klasy żeliwa.

Żeliwo po modyfikacji żelazokrzemem przedstawiono na rys. 5. Grafit jest drobnopłatkowy o zupełnie chaotycznym ułożeniu.

Modyfikatory Fe-Si + FeS wykazały największy wpływ na postać grafitu. Płatki grafitu są grube i krótkie. Taka postać grafitu może w pewnym stopniu tłumaczyć wzrost wytrzymałości żeliwa. Rys. 6 i 7 przedstawiają zgłady metalograficzne żeliwa modyfikowanego przy pomocy Fe-Si + FeS.

W żeliwie modyfikowanym przy pomocy Fe-Si-Cr nie zaobserwowano żadnych różnic w porównaniu z żeliwem modyfikowanym przy pomocy żelazokrzemu.

Zgłady trawione nie wykazywały również dostrzegalnych różnic w postaci perlitu. Jak z tego wynika, modyfikatory użyte do badań posiadają jednakowy wpływ na strukturę perlitu.

Obserwacje przeprowadzone na przełomach próbek wykazują, że żeliwa modyfikowane przy pomocy Fe-Si-Cr oraz Fe-Si + FeS posiadają przełom jedwabisty, jednorodny i bardziej drobnoziarnisty jak na przełomach próbek modyfikowanych żelazokrzemem.

Próba klinowa posiadała jednakowy charakter dla wszystkich modyfikatorów.

Próba lejności wykazała, że żeliwo modyfikowane przy pomocy Fe-Si-Cr oraz Fe-Si + FeS posiada mniejszą lejność, niż żeliwo modyfikowane przy pomocy żelazokrzemu.

c. Wnioski

1. Praktyczne zastosowanie jako modyfikatory dla żeliwa Zl 18, Zl 22 oraz Zl 26 mogą znaleść modyfikatory Fe-Si-Cr i Fe-Si + FeS o stosunku drobinowym:

$$\frac{\text{grafityzator}}{\text{stabilizator}} = 0{,}5 \div 1.$$

Dla żeliwa ZlM 30 — ZlM 38 należy stosować powyższe modyfikatory o stosunku drobinowym 2.

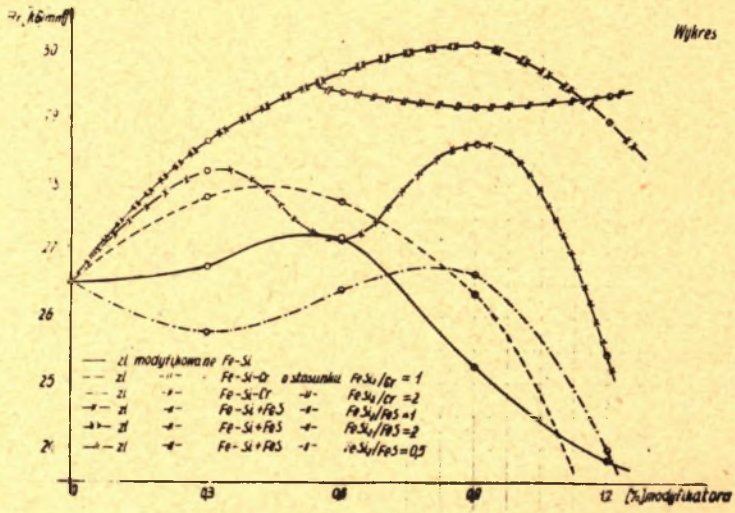
2. Optymalna ilość dodatków modyfikujących wynosi 0,8 do 0,9 % ciekłego metalu.

3. Temperatura żeliwa modyfikowanego na rynnie spustowej winna wynosić ~ 1400°Pbp. (wg pirometru optycznego bez poprawki).

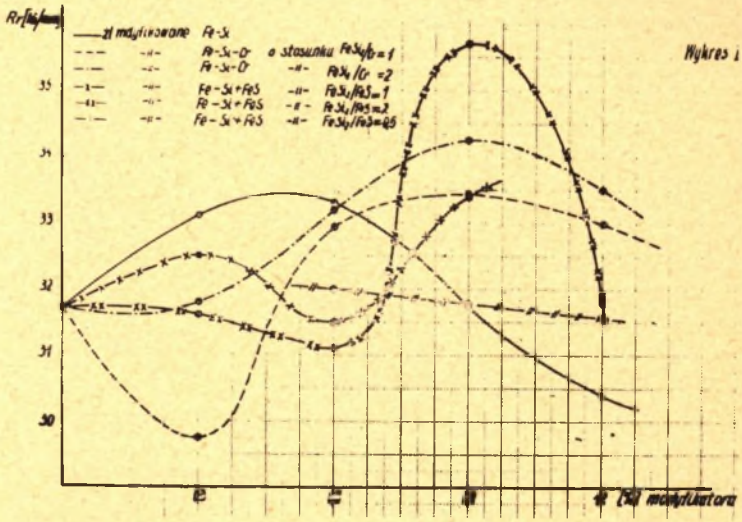
4. Ze względu na bardzo dobrą rozpuszczalność stopu Fe-Si-Cr w żeliwie można go stosować jako dodatek do ciekłego metalu w kadzi przy otrzymywaniu niskostopowego żeliwa chromowego.

LITERATURA

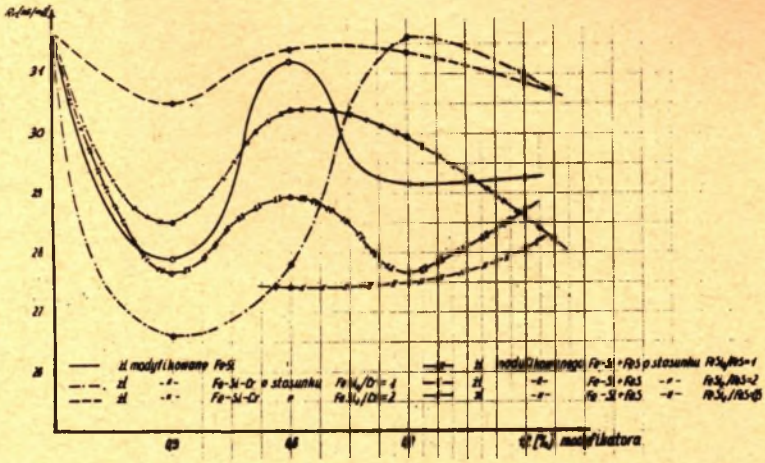
[1] K. 1. Waszczenko: *Modificirowannyj czugun*. Maszgiz. Moskwa 1946.
[2] N. G. Girszowicz: *Czugunnoje litie*. Metałłurgizdat. Moskwa 1949.
[3] J. Pakulski: *Modyfikowanie staliwa*. Przegląd Odlewnictwa Nr 8, 1957.
[4] A. S .Sieminczenko: *Powierchnostnyje jawlenia w metałach*. Maszgiz. Moskwa 1952.
[5] N. J. Chvorinov: *Kristalizacja i nieodnorodnost stali*. Maszgiz. Moskwa 1958.
[6] Charles S. M. Baret: *Strukture of Metals Crystalografic Methods*. Principles and Data, Londyn 1953.
[7] J. Frenkel: *Wstęp do teorii metali*. PWN. Warszawa 1955.
[8] A. Brodski: *Chemia fizyczna*. PWN. Warszawa 1954.



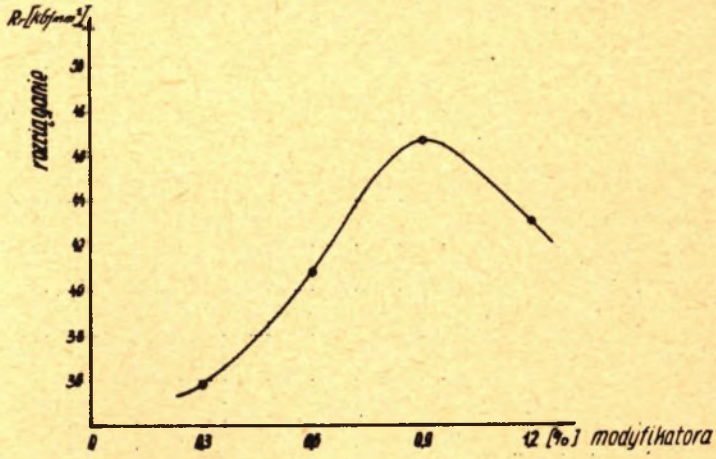
Rys.1. Wpływ ilości modyfikatora na wytrzymałość żeliwa (R_r) klasy Zl 26



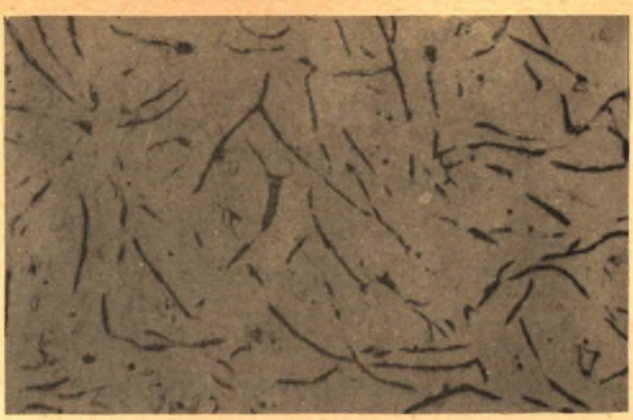
Rys.2. Wpływ ilość modyfikatora na wytrzymałość żeliwa (R_r) klasy Zl 30



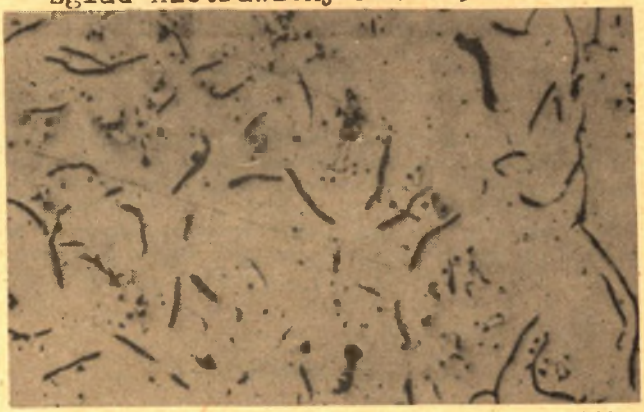
Rys.3. Wpływ ilości modyfikatora na wytrzymałość żeliwa (R_r) klasy Zl 30 (żeliwo o niskiej temperaturze spustu)



Rys.4. Wpływ ilości modyfikatora Fe-Si-Cr na wytrzymałość żeliwa (R_r) klasy Zl 34 ($\frac{FeSi_2}{Cr} = 2$)



Rys.5. Żeliwo ZIM 26 modyfikowane żelazokrzemem Zgład nietrawiony Pow. 150x



Rys.6. Żeliwo ZIM 26 modyfikowane modyfikatorem złożonym Fe - Si + FeS o stosunku ($\frac{FeSi_2}{FeS}$ = 0,5). Zgład nietrawiony. Pow. 150x

Rys.7. Żeliwo ZIM 30 modyfikowane modyfikatorem. Fe-Si+FeS o stosunku $\frac{FeSi_2}{FeS}$ = 2). Zgład nietrawiony. Pow. 150x