

Adam GIEREK, Aleksander SMOLIŃSKI,
Franciszek BINCZYK

Instytut Inżynierii Materiałowej

WPLYW MIKRODODATKÓW TELLURU W ŻELIWIE BIAŁYM O PODWYŻSZONEJ ZAWARTOŚCI
WĘGLA I KRZEMU NA SKRÓCENIE CZASU JEGO WYŻARZANIA NA ŻELIWO CIĄGLIWE
PERLITYCZNE

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad opracowaniem skróconego procesu wyżarzania żeliwa ciągliwego perlitycznego. Przy zastosowaniu białego żeliwa wyjściowego o podwyższonej zdolności do grafityzacji oraz po wprowadzeniu doń zabielającego dodatku telluru, końcowy efekt uzyskano już po 1 godzinie wyżarzania grafitującego.

1. Wstęp

Żeliwo ciągliwe perlityczne znalazło dość szerokie zastosowanie, m.in. w przemyśle elektrotechnicznym i samochodowym oraz do wytwarzania łączników, głównie ze względu na swe wysokie własności wytrzymałościowe i plastyczne. Produkcja żeliwa ciągliwego w okresie, gdy żeliwo sferoidalne zwłaszcza ferrytyczne spełnia doskonale podobne właściwości użytkowe, staje się coraz mniej ekonomiczna, co wynika przede wszystkim z konieczności otrzymywania żeliwa wyjściowego białego o obniżonej zawartości węgla i krzemu, niskiej lejnkości oraz o długim czasie wyżarzania.

Jedną z dróg do zwiększenia efektywności produkcji żeliwa ciągliwego jest skrócenie całkowitego cyklu jego wyżarzania, co wiąże się bezpośrednio z podwyższeniem zdolności do grafityzacji żeliwa wyjściowego - głównie poprzez podwyższenie w składzie chemicznym zawartości węgla i krzemu.

Takie rozwiązanie pozwala na zastosowanie do wytapiania żeliwa wyjściowego szeroko stosowanych jeszcze zwykłych żeliwiaków. Wówczas jednak przy podwyższonej zdolności do grafityzacji ciekłego żeliwa, konieczne do uzyskania zabielenia odlewu przechłodzenie można otrzymać, wprowadzając do kadzi lejniczej małe dodatki takich pierwiastków, jak: Mg, Bi, Te i Se.

Przedstawione w niniejszej pracy badania dotyczą opracowania technologii wytwarzania żeliwa ciągliwego perlitycznego o zawartości węgla od 3,0 do 3,2% i krzemu od 1,2 do 2,8%, modyfikowanego tellurem w ilości od 0,01 do 0,04% w celu zabielenia struktury.

2. Wpływ telluru na krystalizację żeliwa

Wpływ, jaki wywiera tellur na strukturę żeliwa i w konsekwencji na jego własności, był przedmiotem szeregu badań [1, 2, 3, 4], w wyniku których zgodnie uznano go za dodatek działający szkodliwie. Ostatnie badania [5, 6, 7] zwróciły jednak uwagę na ten pierwiastek dzięki jego bardzo silnemu zabielającemu oddziaływaniu na strukturę żeliwa. Podobnie bowiem jak Mg, Bi i Cr pierwiastek ten wywołuje znaczne przechłodzenie ciekłego żeliwa, w wyniku czego wskutek ograniczonej zdolności do grafityzacji krzepnie ono często w warunkach krystalizacji metastabilnej.

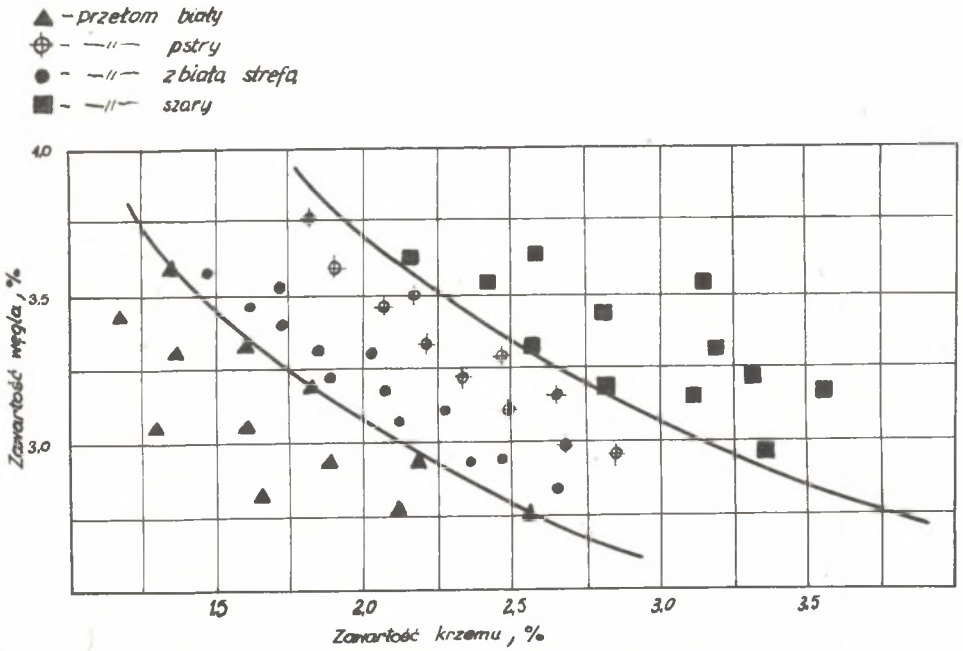
Dokładniej rzecz biorąc, dodatek telluru do ciekłego żeliwa powoduje z jednej strony obniżenie napięcia powierzchniowego kąpieli, co prowadzi do utworzenia licznych centrów krystalizacji grafitu, z drugiej zaś strony jest adsorbowany na utworzonych wydzieleniach grafitu, powodując tym samym zahamowanie krystalizacji i dalszy, ciągły spadek temperatury [6, 7]. Wskutek wydzielania się licznych drobnych zarodków grafitu zmniejsza się więc zawartość węgla w fazie ciekłej, co prowadzi do przesunięcia układu równowagi w stronę niższych zawartości węgla i podwyższenia temperatury krystalizacji. Utworzone w ten sposób "sztuczne" przechłodzenie "nakłada" się na przechłodzenie konieczne do pokonania bariery wynikającej z hamującego oddziaływania telluru na wzrost utworzonych zarodków krystalizacji poniżej metastabilnej równowagowej temperatury eutektycznej dla danego składu chemicznego żeliwa o określonej zdolności do grafityzacji i do krystalizacji eutektyki ledeburytycznej. Drobne zaś wydzielения grafitu w eutektyce ledeburytycznej [1] mogą stanowić zarodki grafityzacji, co przy podwyższonej zawartości węgla i krzemu wpływa dodatnio na skrócenie procesu wyżarzania.

Efektywność działania telluru zależy od szeregu takich czynników, jak: skład chemiczny żeliwa, determinujący wartość temperatury i zakresu krystalizacji, prędkość odprowadzania ciepła na zewnątrz poprzez ścianki formy odlewniczej oraz obecność innych modyfikatorów.

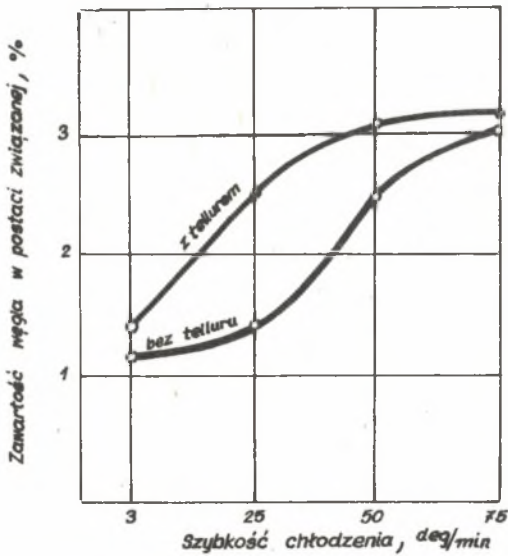
Wpływ zawartości węgla i krzemu na strukturę żeliwa modyfikowanego Te w ilości 0,025% przedstawiono na rys. 1 [5]. Z rysunku tego wynika, iż zabielający efekt działania Te obniża się ze wzrostem zawartości C i Si, przy czym dla określonej zawartości tych pierwiastków odlew posiada budowę dwuwarstwową, tzn. zabieloną warstwę zewnętrzną i szary rdzeń.

Wpływ telluru przy różnych prędkościach odprowadzania ciepła przez formę odlewniczą na ilość zawartego w strukturze odlewu węgla związanego przedstawiono na rys. 2 [3], z którego wynika, że obecność Te w żeliwie dla spotykanych w praktyce prędkości odprowadzania ciepła (forma piaskowa - forma metalowa) podwyższa ilość węgla związanego o około 50%.

Ważnym parametrem technologicznym jest temperatura ciekłego żeliwa w trakcie wprowadzania doń telluru. Ze względu na możliwość wyparowania telluru nie powinna być ona wyższa od temperatury jego wrzenia, tj. 1390°C [5].



Rys. 1. Wpływ (C+Si) na strukturę żeliwa modyfikowanego 0,025% Te [5]



Rys. 2. Zmiana zawartości węgla w postaci związanej w żeliwie w zależności od szybkości chłodzenia i dodatku telluru [3]

3. Badania własne

Całość badań obejmowała:

- 1) przeprowadzenie analizy termicznej w celu określenia optymalnego zakresu zawartości telluru,
- 2) określenia metodą analizy wariancji wpływu zawartości krzemu i telluru, a także grubości ścianki oraz temperatury zalewania na zabielenie żeliwa,
- 3) przeprowadzenie procesu wyżarzania wytypowanych żeliw zabielenych na żeliwo ciągliwe perlityczne.

Wytopy prowadzono w piecu indukcyjnym z tygłem kwaśnym o pojemności 200 kg. Stosowano wsad o dużym stopniu czystości składający się z niskomanganowej surówki "SOREL" i żelaza "ARMC0" - E04 oraz z żelazostopów 75% FeSi i 60% FeMn. Odpowiednie dodatki telluru o czystości 99,27% dozowano w kapsułkach z blachy aluminiowej na dno 30 kilogramowej kadzi rozlewniczej. Temperaturę zalewania mierzono termoparą zanurzeniową typu PtRh-Pt. Do wykonania odlewów próbek w postaci prostopadkościanów o wymiarach 300x120x25 mm stosowano piaskowo-ikowe formy suszone.

Analizę termiczną przeprowadzono dla żeliwa o składzie: 3,1% C, 1,9% Si, 0,6% Mn bez telluru oraz przy trzech jego dodatkach w ilościach odpowiednio: 0,01, 0,05 i 0,1%.

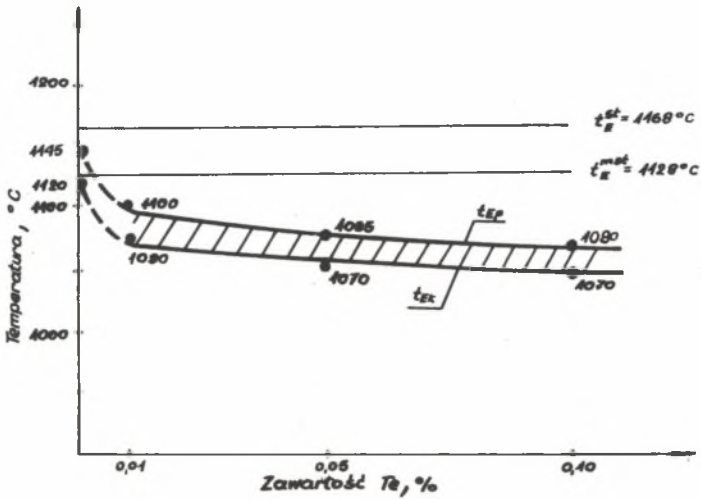
Pomiary temperatury krzepnących odlewów dokonano przy użyciu termopar NiCr-Ni, których spoiny zabezpieczone pastą "Isol" przed bezpośrednim kontaktem z ciekłym metalem wsuwano na głębokość 1,5 cm do wnęki formy. Rejestracji tak mierzonej temperatury dokonywano przy użyciu 6 punktowego rejestratora typu KSP-4 (prod. ZSRR) - klasa dokładności 0,25. Wyniki tych pomiarów opracowano w formie wykresu na rys. 3, na którym zaznaczono również równowagowe temperatury eutektyczne układu stabilnego i metastabilnego, wyliczone z zależności [8]:

$$t_E^{st} = 1152 + 7,5 \text{ Si} - 30P = 1168^{\circ}\text{C},$$

$$t_E^{mst} = 1145 - 10 \text{ Si} - 30P = 1128^{\circ}\text{C}.$$

Jak wynika z wykresu na rys. 3, efekt silnego oddziaływania telluru na obniżenie temperatury eutektycznej rozpoczyna się od zawartości 0,01%, przy czym po przekroczeniu zawartości 0,05% intensywność jego oddziaływania nie ulega już zasadniczym zmianom. To ostatnie stwierdzenie pozwoliło przyjąć w następnym etapie badań, mającym na celu określenie wpływu składu chemicznego, grubości ścianki i temperatury zalewania na stopień zabielenia próbek, optymalne zawartości Te.

Wpływ wspomnianych czynników zmienności na zabielenie sprawdzono metodą analizy wariancji [9], przy czym zastosowano w tym celu kwadrat grekołaciński czwartego rzędu, wymagający przeprowadzenia 16 doświadczeń. Cechą wynikową był procent zabielenego przekroju, obliczony na trzech poziomach pomiarowych jako średnia z trzech wałków o tej samej średnicy.



Rys. 3. Wpływ telluru na zakres temperatur eutektycznych oraz jego obniżenie poniżej t_E^{met}

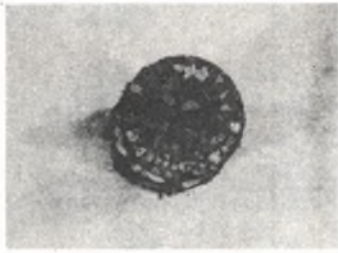
Dla wszystkich czterech czynników zmienności ustalono po 4 następujące wartości liczbowe:

temperatura zalewania - 1270, 1310, 1350 i 1390°C ;
 procentowa zawartość krzemu - 1,2; 1,7, 2,2 i 2,7%;
 grubość ścianki odlewu - 15, 25, 35 i 45mm;
 procentowe dodatki telluru - 0,01, 0,02, 0,03, 0,04%.

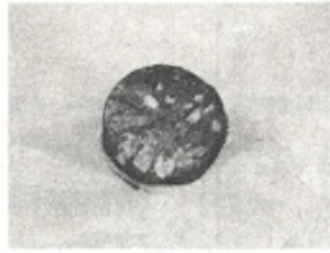
Do cech kontrolnych zaliczono utrzymywaną na stałym poziomie zawartość węgla w ilości 3,2% i manganu w ilości 0,7%. Dokładny tok obliczeń zaczerpnięto z pracy [10].

Analiza wariancji wykazała, iż w badanym zakresie decydujący wpływ na efekt zabielenia przełomów próbek wywierają w kolejności malejącej - zawartość telluru, grubość ścianki odlewu oraz zawartość krzemu w żeliwie. Temperatura zalewania w badanym zakresie nie wykazała wpływu. Stało się to przypuszczalnie ze względu na wartości temperatury niższe od temperatury wrzenia telluru, co zapewniło każdorazowo jego całkowite przejście do ciekłego żeliwa. Przykłady przełomów próbek częściowo i całkowicie zabielenych przedstawiono na rys. 4 i 5.

Biorąc pod uwagę wyniki analizy wariancji, do dalszych badań eliminacyjnych wytypowano żeliwo o zróżnicowanej w granicach od 1,2 do 2,8% zawartości krzemu; przyjęto ponadto jednakową średnicę próbek równą 25 mm (najsilniejszy wpływ na zabielenie) oraz zawartość telluru w ilości 0,03-0,04%, co zapewniało, przy przyjętej średnicy próbek oraz podwyższonej zawartości krzemu, uzyskanie całkowicie zabielenego przełomu.



Rys. 4. Przekłom żeliwa o składzie: C = 3,2%, Si = 1,7% zabilionego tellurem w ilości 0,02%. Grubość ścianki 25 mm



Rys. 5. Przekłom żeliwa o składzie: C = 3,2%, Si = 2% zabilionego tellurem w ilości 0,04%. Grubość ścianki 25 mm

Składy chemiczne trzech rodzajów żeliwa wytopionego wg opisanej już wcześniej technologii, przedstawione tabelarycznie, są następujące:

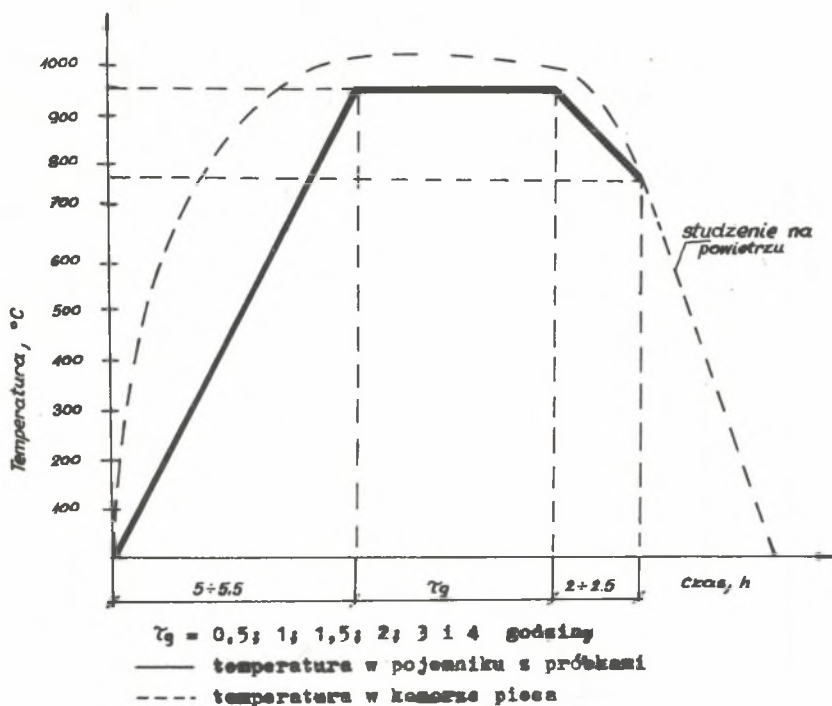
Tabela 1

Numer żeliwa	Skład chemiczny %				
	C	Si	Mn	S	P
1	3,25	1,25	0,71	0,019	0,08
2	3,19	1,90	0,69	0,030	0,06
3	3,10	2,81	0,75	0,018	0,07

Z uzyskanych odlewów wycięto próbki, które poddano następnie wyżarzaniu grafityzującemu wg cyklu zamieszczonego na rys. 6. Proces wyżarzania przeprowadzono w temperaturze 950°C w komorowym piecu silitowym typu PSK-7. Próbki umieszczone w stalowym pojemniku obsypano w celu zabezpieczenia przed utlenianiem mieszaniną piasku kwarcowego i technicznego Al_2O_3 , po czym po zakończeniu wyżarzania w temperaturze maksymalnej chłodzono je wraz z piecem do temperatury 780°C, a następnie - na powietrzu do temperatury otoczenia.

Za kryterium oceny efektywności wyżarzania próbek z żeliw o podanych składach chemicznych przyjęto obserwacje metalograficzne na mikroskopie świetlnym firmy Reichert oraz na elektronowym mikroskopie skaningowym JSM-1 firmy JEOL.

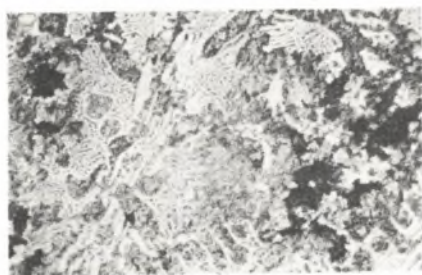
Na rys. 7 przedstawiono struktury żeliwa wyjściowego zawierającego 2,8% Si. Żeliwo to, jak również i żeliwo nr 1 i nr 2, zawiera w perlitycznej osnowie metalicznej wydzielenia eutektyki ledeburytycznej. Na zglądzie nietrawionym zaobserwowano również drobne wydzielenia grafitu, których ilość nieznacznie wzrosła wraz z zawartością krzemu, co stanowi potwierdzenie opisanego wcześniej mechanizmu oddziaływania telluru na zarodkowanie grafitu w trakcie krzepnięcia. Obecność bowiem tych drobnych wydzieleń stanowiących zarodki grafityzacji oraz podwyższona zawartość



Rys. 6. Stosowane cykle wyżarzania grafityzującego



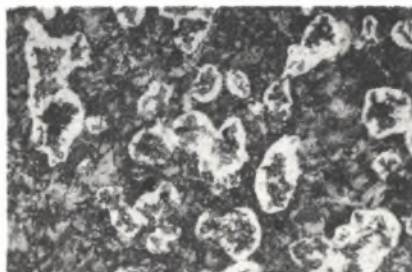
Rys. 7. Struktura żeliwa wyjściowego o zawartości 2,8% Si: ledeburyt, perlit, cementyt; Pow. 400x. Traw. MiFe



Rys. 8. Struktura żeliwa o zawartości 1,2% Si po 0,5 godzinnym wyżarzaniu: perlit, cementyt, węgiel żarzenia; Pow. 100x, traw. MiFe



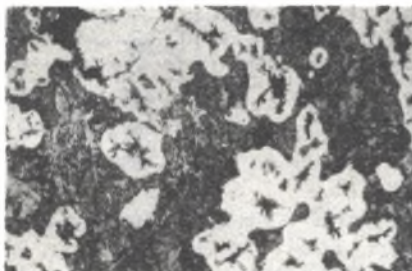
Rys. 9. Struktura żeliwa o zawartości 1,2% Si po 4 godzinach wyżarzania; perlit, ferryt, węgiel żarzenia; pow. 100x. Traw. $Mi1Fe$



Rys. 10. Struktura żeliwa o zawartości 1,9% Si po 1,5 godzinie wyżarzania; perlit, ferryt, węgiel żarzenia; pow. 100x, traw. $Mi1Fe$



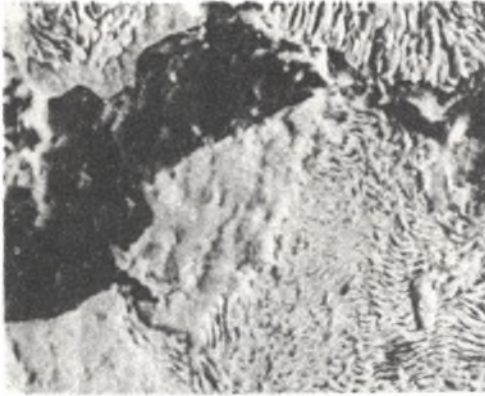
Rys. 11. Struktura żeliwa o zawartości 2,8% Si po 1 godzinie wyżarzania; perlit, ferryt, węgiel żarzenia; pow. 100. Traw. $Mi1Fe$



Rys. 12. Struktura żeliwa o zawartości 2,8% po 4 godzinach wyżarzania; perlit, węgiel żarzenia w odczynie ferrytu, pow. 100x, traw. $Mi1Fe$

krzemu i węgla w znacznym stopniu skracają całkowity czas grafityzacji żeliwa. I tak np. dla żeliwa nr 1 początek rozpadu cementytu eutektycznego zaobserwowano już po 0,5 godzinie wyżarzania, co przedstawia rys. 8, a całkowita grafityzacja zachodziła w tym żeliwie już po 4 godzinach wyżarzania - rys. 9.

W miarę wzrostu zawartości krzemu czas grafityzacji ulega jeszcze dalszemu skróceniu, w przypadku żeliwa nr 2 proces ten kończy się już po 1,5 godzinie wyżarzania - rys. 10, a w przypadku żeliwa nr 3 zawierającego 2,81% Si, cementyt eutektyczny ulega całkowitemu rozpadowi już po 1 godzinie wyżarzania - rys. 11.



Rys. 13. Zdjęcie skaningowe żeliwa o zawartości 1,2% Si po 4 godzinach wyżarzania: perlit o dużym stopniu dyspersji, ferryt, węgiel żarzenia; pow. 3000x, traw. Mi_4Fe

nych parametrach, dokonane na mikroskopie skaningowym ujawniły, że osnowa metaliczna składa się z drobno dyspersyjnego perlitu z cementytem płytkowym, zapewniającego przy równomiernie rozłożonym węglu żarzenia uzyskanie dobrych własności wytrzymałościowych.

Rys. 13 przedstawia zdjęcie skaningowe takiej struktury na przykładzie żeliwa nr 1, które wykonano przy powiększeniu 3000x.

4. Wnioski

1. Tellur powoduje przesunięcie krystalizacji eutektycznej żeliwa do niższych temperatur, przy czym optymalny jego dodatek mieści się w granicach od 0,01 do 0,05%.
2. Optymalny dodatek telluru zapewniający całkowite zabielenie odlewu żeliwnego zawierającego 3,1% C i 2,8% Si, przy grubości ścianki 25 mm wynosi 0,04%.
3. Szybkość rozpadu cementytu eutektycznego w żeliwie z dodatkiem telluru o stałej zawartości węgla zależy jedynie od zawartości krzemu i od czasu wyżarzania.
4. Optymalny czas wyżarzania podytkowany całkowitym rozpadem cementytu eutektycznego zmniejsza się ze wzrostem zawartości krzemu i wynosi: 3 godziny dla żeliwa o zawartości Si = 1,25%, 1 godzina dla żeliwa o zawartości 2,8% Si.

Dalsze wyżarzanie powyżej podanych czasów powoduje odwęglenie warstw powierzchniowych oraz dyfuzję węgla ze środka próbki, co prowadzi do obniżenia ilości węgla żarzenia. Dodatkowym niekorzystnym zjawiskiem jest pojawienie się wokół utworzonego węgla żarzenia otoczek ferrytycznych, których ilość rośnie również ze wzrostem czasu wyżarzania, co przykładowo dla żeliwa nr 3 przedstawia rys. 12.

Obserwacje próbek wyżarzanych przy optymal-

LITERATURA

- [1] Bogariw I.N., Dawydow G.S., Rożkowa C.B.: Grafitizacja i termiczeskaja obrabotka bielewo czuguna, Moskwa, 1964.
- [2] Worosiłow B.A.: Modificirowannyj tellurom kowkij czugun, Litiejnoje proizvodstwo, nr 8, 1959.
- [3] Pisarenko G.A.: Primienienije tellura dla otlivok iz otbieljenowo czuguna, Litiejnoje proizvodstwo, nr 2, 1952.
- [4] Nieswag H., Znithoff A.J.: The influence of tellurium on the structure and mechanical properties of gray cast iron, 31 International Foundry Congress, Amsterdam, 1964.
- [5] Zirbo G.: Influence du tellure sur la structure de la fonte grise, Fonderie nr 309, 1972.
- [6] Hydrokormow D.H., Komorow O.S.: Krystalizacja czugunow modificirowanych ceriem, tellurem, kalciem, Litiejnoje proizvodstwo nr 4, 1963.
- [7] Hydrokormow D.H., Komorow O.S.: Osobiennosti pierwicznoj kristallizacji i struktury czugunow modificirowanych riedkimi metalkami, Metalokowiedenie i termiczeskaja obrabotka metalkow, nr 8, 1963.
- [8] Girszowicz N.G.: Kristallizacja i swojstwa czuguna w otlivkach, Izd. Maszynostrojennje, Moskwa-Leningrad, 1966.
- [9] Gierek A., Pucka G., Bińczyk F.: Analiza wariacji jako metoda optymalnego planowania eksperymentów w odlewnictwie, Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, Hutnictwo nr 3, Gliwice, 1973.
- [10] Smoliński A.: Praca dyplomowa, Wydział Metalurgiczny Politechniki Śląskiej, Katowice, 1975.

ВЛИЯНИЕ МИКРОДОБАВОК ТЕЛЛУРА В БЕЛОМ ЧУГУНЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ УГЛЕРОДА И КРЕМНИЯ НА СОКРАЩЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЕГО ОТЖИГА НА КОВКИИ ПЕРЛИТНЫИ ЧУГУИ

Р е з ю м е

В работе представлены итоги исследований разработки сокращенного процесса отжига ковкого перлитного чугуна. При применении белого исходного чугуна с повышенной способностью к графитизации и после включения к нему отбеливающего вещества теллура, конечный эффект получен уже спустя 1 час графитизированного отжига.

THE INFLUENCE OF MICROADDITIONS OF TELLURIUM IN WHITE CAST IRON WITH THE INCREASED CARBON AND SILICON CONTENT FOR THE SHORTENING OF ITS TIME OF ANNEALING INTO PEARLITIC MALLEABLE

S u m m a r y

The paper presents the results of the research test of the shortening process of pearlitic malleable annealing. Using the white cast iron with the increased ability for graphitization as well as introducing the hard spotting tellurium addition to it, the final effect has been obtained after one hour of graphitizing.