

Rozprawa doktorska

**Wpływ struktury wsadu i modyfikacji wtórnej na jakość
metalurgiczną żeliwa przeznaczonego na odlewy
motoryzacyjne**

Rafał Dwulat

Promotor pracy

Dr hab. inż. Krzysztof Janerka, prof. PŚ

Promotor pomocniczy

Mgr inż. Krzysztof Grzesiak

Gliwice 2023

Spis treści

STUDIUM LITERATURY	4
1. Wprowadzenie.....	4
2. Charakterystyka żeliwa sferoidalnego	6
3. Etapy produkcji żeliwa sferoidalnego.....	11
3.1. Materiały wsadowe używane do wytopu.....	12
3.2. Czynniki wpływające na jakość żeliwa wyjściowego.....	15
3.2.1 Technologia wytopu.....	15
3.2.2 Skład chemiczny.....	21
3.3. Sferoidyzacja żeliwa	27
3.4. Modyfikacja żeliwa.....	32
4. Teorie zarodkowania grafitu	34
5. Podstawy teoretyczne krystalizacji grafitu sferoidalnego	37
6. Krzepnięcie żeliwa sferoidalnego	38
6.1. Krzepnięcie żeliwa podeutektycznego	39
6.2. Krzepnięcie żeliwa eutektycznego.....	41
6.3. Krzepnięcie żeliwa nadeutektycznego	43
7. Wady skurczowe w odlewach żeliwnych	44
8. Zastosowanie technik analizy termicznej do produkcji żeliwa sferoidalnego	48
8.1. Interpretacja krzywych stygnięcia uzyskanych podczas analizy termicznej.....	50
8.1.1. Morfologia krzepnięcia.....	50
8.1.2. Prognozowanie kształtu grafitu.....	52
8.1.3. Ocena zarodkowania	53
8.1.4. Prognozowanie wad skurczowych.....	54
8.2. Oznaczenie parametrów analizy termiczno-derywacyjnej ATD	57
9. Podsumowanie przeglądu literatury.....	61
BADANIA WŁASNE	62
10. Cel, teza pracy i zakres badań	62
11. Badania wstępne	63
11.1. Przebieg badań	63
11.2. Wyniki przeprowadzonych badań	64
12. Badania zasadnicze.....	72

12.1. Ocena skłonności żeliwa szarego do zabielen 72	72
12.2. Wpływ materiałów wsadowych i grubości ścianki na właściwości odlewu schodkowego 77	77
12.2.1. Przebieg badań 77	77
12.2.2. Wyniki przeprowadzonych badań 80	80
12.3. Określenie wpływu modyfikatorów wtórnych na właściwości żeliwa 97	97
12.3.1. Przebieg badań 97	97
12.3.2. Wyniki przeprowadzonych badań 100	100
13. Podsumowanie i wnioski..... 117	117
Literatura: 123	123

STUDIUM LITERATURY

1. Wprowadzenie

Odlewnictwo to najstarsza dziedzina techniki obejmująca wytwarzanie przedmiotów i części maszyn poprzez wypełnianie ciekłym metalem odpowiednio przygotowanych form. Otrzymane przedmioty nazywamy odlewami, a metodę ich wytwarzania odlewaniem.

W 2020 r. branża odlewnicza musiała zmierzyć się z największym kryzysem powojennym, który był następstwem wybuchu pandemii COVID-19. Skutkiem tego były spadki produkcji sektora odlewniczego niemal na całym świecie. W efekcie w 2020 r. światowa produkcja odlewów wyniosła 105,5 mln t i była niższa niż rok wcześniej (109,1 mln t) o ok. 3,3%. Niewątpliwie spadek ten byłby dużo wyższy, gdyby nie dobry wynik chińskiej branży odlewniczej – 51,95 mln t wzrost o ponad 6% w porównaniu do roku poprzedniego. Chiny były jedynym państwem z czołowej dziesiątki producentów odlewów, które w 2020 r. nie zanotowały spadku produkcji. Największe straty poniosła branża odlewnicza w Japonii (-34,7%) i Niemczech (-29,6%). W 2020 r. odlewnie żelaza i stali państw członkowskich CAEF (Europejskie Stowarzyszenie Branży Odlewniczej) wyprodukowały 9,1 mln t odlewów. W porównaniu z rokiem poprzednim oznacza to spadek łącznej produkcji aż o 19,8%. Liderami europejskiej branży są Niemcy, w których produkcja w 2020 r. wyniosła niecałe 3,5 mln t odlewów, choć przy prawie 30-procentowym spadku. Na polskim rynku odlewniczym, rok 2020 był pierwszym od 2009 r., w którym łączna produkcja odlewów spadła o 20%. Doprowadziło to do tego, że wolumen produkcji odlewów, który wahał w granicach 1 mln t, w 2020 r. wyniósł zaledwie 809200 t. Pomimo poprawy sytuacji w 2021 r., ciężko było jeszcze mówić o całkowitym wyjściu z panującego kryzysu, ponieważ branża otrzymała jednak kolejny cios, jakim z była agresja Rosji na Ukrainę. Problemy z dostawami surowców i kłopoty kadrowe doprowadziły do wstrzymywania produkcji m.in. w wielu zakładach produkujących samochody [1].

Żeliwo sferoidalne dzięki unikalnemu połączeniu własności wytrzymałościowych i plastycznych znajduje szerokie zastosowanie w przemyśle. Niewielki koszt produkcji na jednostkę wytrzymałości jest głównym argumentem szybkiego wzrostu popytu na żeliwo sferoidalne jako materiału konstrukcyjnego. Rosnące wymagania rynku wymuszają konieczność wytapiania żeliwa o najwyższej jakości metalurgicznej i wysokim potencjale zarodkowania. Dla spełnienia tych warunków wymagany jest odpowiedni dobór materiałów wsadowych pod kątem techniczno-ekonomicznym, użycie odpowiednich parametrów topienia w zależności od stosowanego pieca,

wybór oraz optymalizacja odpowiedniej metody sferoidyzacji oraz modyfikacji jak również stosowane materiały w obróbce pozapiecowej.

Odlewnie często borykają się z wadami odlewniczymi, jakimi są defekty skurczowe i porowatości. Ich geneza jest najczęściej związana ze zmiennością parametrów procesu, które niekontrolowane są trudne do przewidzenia podczas produkcji. Również personel odlewni często w praktyce stosuje rozwiązania teoretyczne, które zostały sformułowane i obowiązują w bardzo szczególnych warunkach, a które nie do końca odpowiadają rzeczywistym występującym w danej odlewni. Powszechnie stosowane prowadzenie procesu metalurgicznego bazuje na doborze tworzywa o określonym równoważniku węglowym CE z wykorzystaniem wyników analizy spektralnej składu chemicznego. Skład chemiczny nie odzwierciedla jednak stanu fizykochemicznego żeliwa. Z upływem czasu pod wpływem wysokiej temperatury spada zdolność żeliwa do zarodkowania, czyli pogarsza się jakość metalurgiczna. Pojawiające się przypadkowo wady skurczowe w odlewach, spowodowane są pewnymi zmiennymi procesu, które niekorzystnie wpływają na przebieg krystalizacji odlewu. W porównaniu do żeliwa szarego z grafitem płatkowym, żeliwo sferoidalne z grafitem kulkowym wykazuje większą tendencję do powstawania wad skurczowych.

Ocena jakości wytopu przeprowadzana za pomocą analizy chemicznej przy użyciu spektrometru emisyjnego, która choć istotna dla kontroli procesu, nie dostarcza wszystkich potrzebnych informacji o właściwościach termodynamicznych i kinetycznych wytopu. Jedną z możliwości uzupełnienia informacji pozyskanych z konwencjonalnych narzędzi kontroli procesu, takich jak spektrometr, próba klinowa, metalograficzna analiza żeliwa, jest wdrożenie metody analizy termiczno-derywacyjnej ATD. Na podstawie krzywej stygnięcia określone są takie parametry jak skłonność do porowatości poprzez niską kompensację skurczu cieczy lub rozepchnięcie formy o małej sztywności spowodowane wysoką ekspansją grafitu podczas krzepnięcia, skłonność do tworzenia jam skurczowych, która jest silnie związana z zarodkowaniem i wzrostem komórek oraz czasem krzepnięcia. Analiza ta w powiązaniu z wynikami analizy chemicznej, analizą struktur odlewów oraz analizą powstających wad daje możliwość podwyższenia i stabilizacji jakości odlewów pracujących w odpowiedzialnych podzespołach.

Odpowiedni dobór materiałów wsadowych, parametrów topienia, rodzaju modyfikatorów użytych do obróbki pozapiecowej stanowią ważne etapy otrzymania odlewów o najmniejszym współczynniku braków. Rosnąca trudność i skomplikowane konstrukcje odlewów, dla których nie ma możliwości wprowadzenia nadlewów na etapie projektowania technologicznego sprawiają, że etap odpowiedniego przygotowania żeliwa staje się jedyną drogą do uzyskania odlewów bez wad skurczowych.

2. Charakterystyka żeliwa sferoidalnego

Zastosowanie żeliwa do produkcji odlewów datuje się na około 2500 lat temu, zgodnie z rejestrami, które wskazują, że najwcześniej wykonanym odlewem żeliwnym jest figura Iwa wyprodukowana w Chinach około 600 roku p.n.e., znaleziona w hrabstwie Luhe – Jiangsu [2]. Produkcję żeliwa na skalę przemysłową rozpoczęto dopiero na początku XVIII wieku w Coalbrookdale w Anglii [3]. Obecnie żeliwo ma zasadnicze znaczenie dla przemysłu w różnych dziedzinach zastosowań, od motoryzacji i żeglugi, przez energetykę, sprzęt transmisyjny, maszyny przemysłowe i generatory energii [3].

Żeliwo składa się głównie z żelaza (Fe), węgla (C) i krzemu (Si), gdzie zawartość węgla jest wyższa niż maksymalna ilość, jaką można rozpuścić w austenicie podczas przemiany eutektycznej. Inne pierwiastki stopowe, takie jak fosfor (P), siarka (S), mangan (Mn), miedź (Cu), cyna (Sn), nikiel (Ni) i chrom (Cr) są również wykorzystywane do sterowania własnościami mechanicznymi i korozyjnymi. Pierwiastki takie jak bizmut (Bi), antymon (Sb), wapń (Ca), tytan (Ti) itp., są obecne jako pierwiastki śladowe lub resztkowe pochodzące z materiałów wsadowych użytych do wytopu żeliwa.

Podczas przemiany eutektycznej, zawartość węgla przekraczająca maksymalną zawartość możliwą do rozpuszczenia w austenicie wytrąca się w postaci grafitu dla stabilnego krzepnięcia eutektycznego oraz jako cementyt (Fe_3C) w przypadku krzepnięcia metastabilnego [3].

Żeliwo dzieli się na dwie główne grupy, zgodnie z morfologią krzepnięcia węgla, jako żeliwo białe, gdy węgiel wydziela się jako cementyt (Fe_3C) i żeliwo szare, gdy węgiel wytrąca się jako grafit. W ramach grupy żeliwa szarego istnieje klasyfikacja według kształtu cząstek grafitu, które tworzą się podczas krzepnięcia, i można wyróżnić:

- żeliwo z grafitem płatkowym (nazywane żeliwem szarym),
- żeliwo z grafitem zwartym (nazywane żeliwem wermikularnym),
- żeliwo z grafitem sferoidalnym (nazywane żeliwem sferoidalnym),
- żeliwo z grafitem kłaczkowym (nazywane żeliwem ciągliwym).

Klasyfikacja postaci cząstek grafitu w żelwie jest zgodna z normą DIN-EN-ISO 945-1:2008, w której przedstawiono możliwe kształty cząstek grafitu i podzielono je na 6 grup, jak pokazano na rysunku 1.

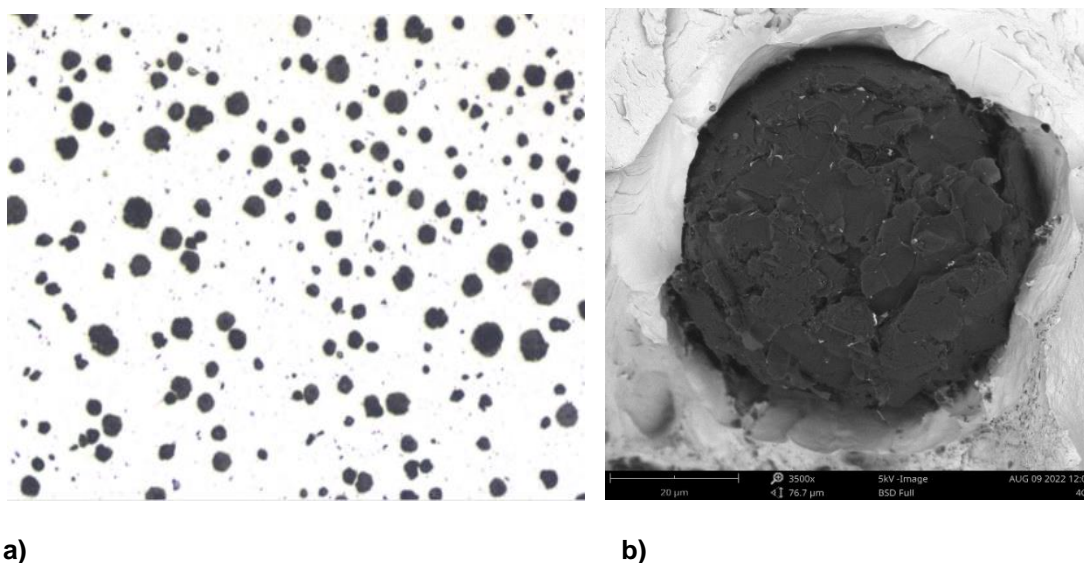
W normie DIN-EN-ISO945-1:2008 kształt I i kształt II odpowiadają gatunkom żeliwa z grafitem płatkowym. Kształt III to żeliwo o graficie zwartym (wermikularnym). Można ją również znaleźć w żelwie sferoidalnym o niskiej zawartości magnezu. Kształt IV reprezentuje typowy kształt grafitu z żeliwa ciągliwego. Kształt V

odpowiada grafitowi często spotykanemu w żelwie sferoidalnym, gdy zawartość magnezu jest niższa lub stop jest źle zmodyfikowany. Kształt VI odpowiada grafitowi typowemu dla żeliwa sferoidalnego [4].



Rys.1. Klasyfikacja kształtu cząstek grafitu z żeliwa, zgodnie z normą DIN-EN-ISO 9445-1:2008 [4]

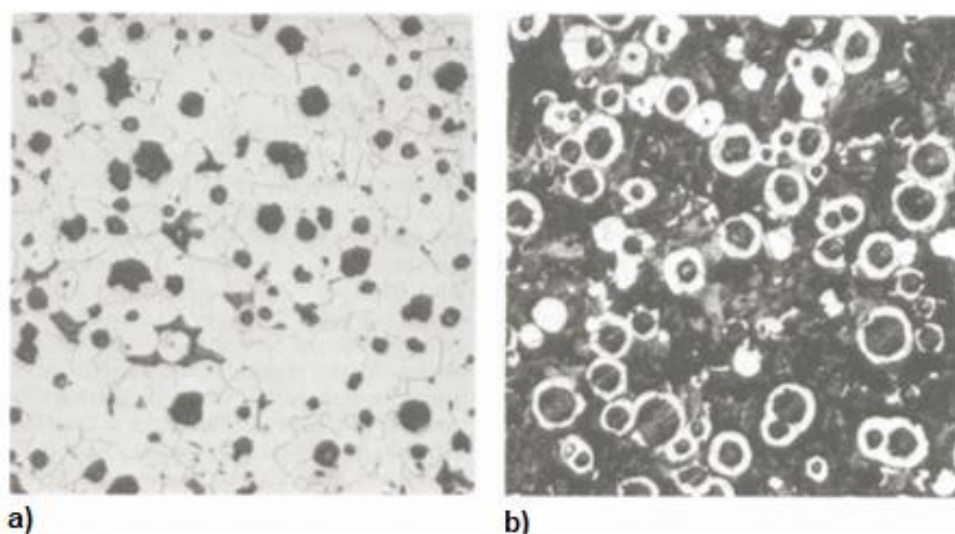
Żeliwo sferoidalne charakteryzuje się obecnością węgla w postaci kulek, rozmieszczonych w osnowie metalowej (rys. 2a). Na rys. 2b przedstawiono szczegółową obserwację wydzielenia grafitu za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego SEM, gdzie widoczny jest kulisty kształt cząstki grafitu, a także brak fizycznego połączenia między cząstką grafitu a osnową.



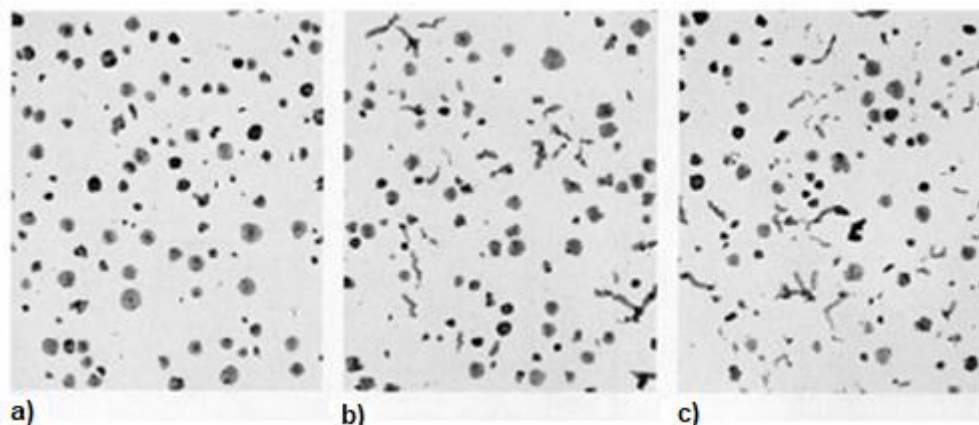
Rys. 2. a) Żeliwo sferoidalne w stanie surowym; b) Grafit sferoidalny w odlewie żeliwa sferoidalnego badany metodą SEM [5]

Osnowa żeliwa sferoidalnego może składać się w 100% z ferrytu, mieszaniny ferrytu i perlitu oraz w 100% w perlitu. Przykładową mikrostrukturę ferrytyczną i perlityczną przedstawiono na rys. 3. Charakter osnowy zależy od zawartości Mn oraz dodatku pierwiastków stopowych takich jak Cu i Sn, które sprzyjają perlityzacji osnowy podczas przemiany eutektoidalnej. W wyniku tego otrzymuje się wzrost własności wytrzymałościowych i twardości żeliwa. Cyna przewyższa pod tym względem wpływ miedzi. Tak na przykład dla uzyskania perlitycznej osnowy w żeliwie należy zastosować dodatek ok. 1% Cu lub tylko 0,1% Sn. Kolejnymi czynnikami wpływającymi na proporcję perlitu i ferrytu jest szybkość chłodzenia lub grubości ścianki (większe szybkości chłodzenia zwiększają zawartość perlitu) oraz ilość cząstek grafitu na mm^2 (większa gęstość cząstek grafitu zwiększa ilość ferrytu) [3,6,7].

Chociaż poziom własności mechanicznych zależy od rodzaju osnowy metalicznej (ferrytyczna/perlityczna) to również kształt cząstek grafitu ma silny wpływ na ostateczną wytrzymałość materiału. Podczas gdy wydzielenia grafitu zaczynają tracić swój kulisty kształt (w raportach analizy obrazu określane jako "współczynnik kształtu") i zaczynają być nieregularne (rys. 4; kształt V, a nawet III), wytrzymałość na rozciąganie zaczyna spadać i funkcjonalność odlewu jest zagrożona (rys. 5) [3].

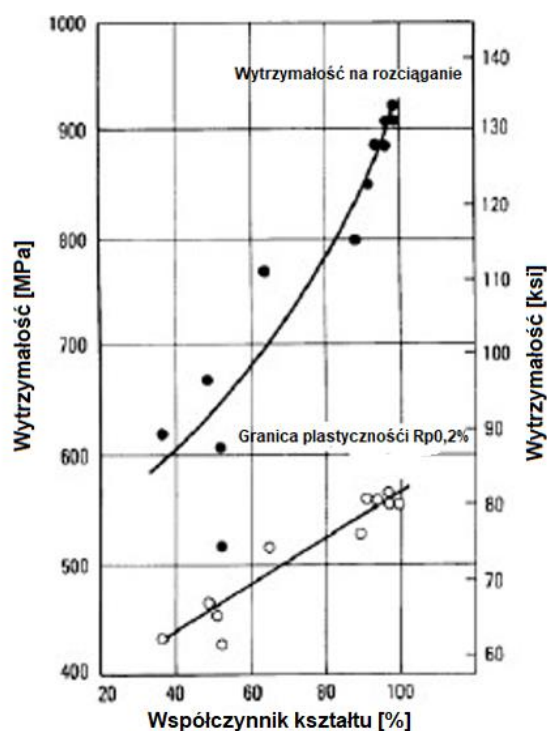


Rys.3. Mikrostruktura żeliwa sferoidalnego: (a) ferrytyczna; (b) perlityczno-ferrytyczna [6]



Rys.4. Mikrostruktury żeliwa sferoidalnego o różnym współczynniku kształtu. (a) 99% (b) 80%. c) 50% [3]

Właściwości mechaniczne są szczególnie istotne, jeśli dla danego zastosowania wymagana jest wyższa wytrzymałość i plastyczność. Zgodnie z normą PN EN 1563:2012-03 (Tabela 1.) najniższą klasą żeliwa sferoidalnego jest GJS-350-22 o wytrzymałości na rozciąganie 350 MPa i wydłużeniu 22% (osnowa w pełni ferrytyczna), a najwyższą klasą jest GJS-900-2 o wytrzymałości na rozciąganie 900 MPa i wydłużeniu 2% (matryca w pełni perlityczna) [8]. Często w przypadku zastosowania żeliwa sferoidalnego istotne znaczenie ma wydłużenie i udarność w niskich temperaturach. Z tych gatunków żeliwa najczęściej wykonuje się odlewy elementów elektrowni wiatrowych.



Rys.5. Wytrzymałość na rozciąganie i granica plastyczności żeliwa sferoidalnego w zależności od współczynnika kształtu [3]

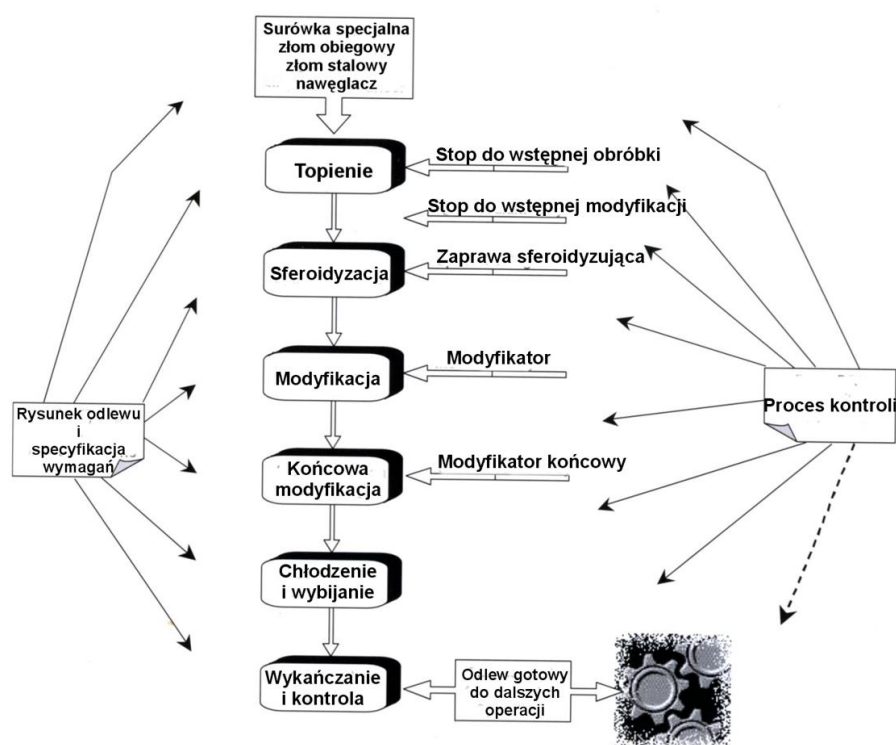
Tabela 1. Właściwości mechaniczne różnych gatunków żeliwa sferoidalnego zgodnie z normą PN-EN1563:2012.

Oznaczenie materiału	Reprezentatywna grubość ścianki t [mm]	Umowna granica plastyczności 0,2% Rp0,2 [MPa] min.	Wytrzymałość na rozciąganie Rm [MPa] min.	Wydłużenie A [%] min.
EN-GJS-350-22 LT	t ≤ 30	220	350	22
	30 < t ≤ 60	210	330	18
	60 < t ≤ 200	200	320	15
EN-GJS-350-22 RT	t ≤ 30	220	350	22
	30 < t ≤ 60	220	330	18
	60 < t ≤ 200	210	320	15
EN-GJS-350-22	t ≤ 30	220	350	22
	30 < t ≤ 60	220	330	18
	60 < t ≤ 200	210	320	15
EN-GJS-400-18 LT	t ≤ 30	240	400	18
	30 < t ≤ 60	230	380	15
	60 < t ≤ 200	220	360	12
EN-GJS-400-18 RT	t ≤ 30	250	400	18
	30 < t ≤ 60	250	390	15
	60 < t ≤ 200	240	370	12
EN-GJS-400-18	t ≤ 30	250	400	18
	30 < t ≤ 60	250	390	15
	60 < t ≤ 200	240	370	12
EN-GJS-400-15	t ≤ 30	250	400	15
	30 < t ≤ 60	250	390	14
	60 < t ≤ 200	240	370	11

EN-GJS-450-10	t ≤ 30 30 < t ≤ 60 60 < t ≤ 200	310 450 10 do uzgodnienia między wytwórcą a zamawiającym		
EN-GJS-500-7	t ≤ 30 30 < t ≤ 60 60 < t ≤ 200	320 300 290	500 450 420	7 7 5
EN-GJS-600-3	t ≤ 30 30 < t ≤ 60 60 < t ≤ 200	370 360 340	600 600 550	3 2 1
EN-GJS-700-2	t ≤ 30 30 < t ≤ 60 60 < t ≤ 200	420 400 380	700 700 650	2 2 1
EN-GJS-800-2	t ≤ 30 30 < t ≤ 60 60 < t ≤ 200	480 800 do uzgodnienia między wytwórcą a zamawiającym	800	2
EN-GJS-900-2	t ≤ 30 30 < t ≤ 60 60 < t ≤ 200	600 900 do uzgodnienia między wytwórcą a zamawiającym	900	2

3. Etapy produkcji żeliwa sferoidalnego

Etapy wytwarzania żeliwa sferoidalnego przedstawiono na rys. 6. Pierwszym krokiem produkcji żeliwa jest odpowiedni dobór materiałów wsadowych do wytopu z uwzględnieniem wpływu ich jakości na właściwości żeliwa. Następnie realizowany jest proces topienia, który może odbywać się w piecu indukcyjnym lub w żeliwiaku. W trakcie realizacji procesu kontrolowany jest skład chemiczny za pomocą spektrometru, temperatura stopu przy użyciu pirometru i lancy oraz parametry fizykochemiczne za pomocą analizy termiczno-derywacyjnej. Po wstępnej modyfikacji żeliwo jest poddawane procesowi sferoidyzacji w celu otrzymania grafitu kulkowego i poprawy własności mechanicznych. Najczęściej proces realizowany jest z wykorzystaniem zapraw zawierających Mg, rzadziej Ce. Do sferoidyzacji można zastosować metodę dzwonową, Sandwich, Tundish lub metodę przewodu elastycznego PE. Po uzyskaniu odpowiedniego poziomu Mg, metal przed wlaniem do formy jest poddawany procesowi modyfikacji w celu zwieszenia ilości wydzieleni grafitu sferoidalnego w odlewie. Wykorzystując metodę PE można proces modyfikacji przeprowadzić na tym samym stanowisku co sferoidyzację. Po zalaniu formy, metal przez określony czas, zależny od wielkości odlewu, stygnie, po czym odlew jest wybijany i trafia na wydział obróbki w celu oczyszczenia. Szybkość stygnięcia odlewu wpływa na rodzaj osnowy kształtującej się podczas przemiany eutektoidalnej, czyli decyduje o poziomie własności mechanicznych. Wszystkie etapy produkcji powinny podlegać ścisłej kontroli.



Rys. 6. Schemat produkcji odlewów z żeliwa sferoidalnego

3.1. Materiały wsadowe używane do wytopu

Materiałami wsadowymi nazywamy surowce niezbędne do wytopu żeliwa. Materiały te są ładowane w odpowiednio ustalonych proporcjach do pieca w celu otrzymania stopu o odpowiednim stanie fizykochemicznym i wymaganym składzie chemicznym. Do wytopu żeliwa sferoidalnego najczęściej wykorzystuje się surówkę, złom stalowy, złom obiegowy żeliwa sferoidalnego oraz żelazostopy i nawęglacze. Należy ograniczać udział obcego złomu żeliwnego ze względu na możliwość występowania w nim elementów o nieznanym składzie chemicznym. Wymienione składniki kompozycji wsadowych nie muszą w całości brać udziału w wytopie. Można je pomijać w zależności od warunków i dostępności poszczególnych składników.

Materiały wsadowe można podzielić na podstawowe, które tworzą zasadniczy materiał stopu, materiały pomocnicze, wykorzystywane do korekty składu chemicznego bądź będące nośnikiem składników stopowych oraz materiały służące do usuwania zanieczyszczeń [9,10,11].

W odlewnictwie do wytopu żeliwa sferoidalnego najczęściej wykorzystywana jest surówka przeróbcza oraz hematytowa o zawartości: węgla 4,2 – 4,5%, krzemu 0,3 – 1,2%, manganu do 0,1% w surówce przeróbczej i do 0,9% w surówce hematytowej, dostarczana przez różnych producentów [8,9]. Idealną surówką do produkcji żeliwa sferoidalnego byłby czysty stop żelazo-węgiel o zawartości węgla ok. 4%,

posiadający możliwość przekazywania korzystnych cech takich jak: brak skłonności do tworzenia węglików, podatność na modyfikację, jednorodność strukturalna pociągająca za sobą izotropię mikrostruktury i właściwości. Niestety w rzeczywistości mamy do czynienia z materiałami, które posiadają dodatkowo zanieczyszczenia obniżające jakość metalurgiczną. Najlepsze surówki określane mianem „specjalne” posiadają bardzo niskie zawartości takich pierwiastków jak Mn, P, S i Si. W celu otrzymania żeliwa sferoidalnego z zadawalającym poziomem wad, istotna jest zawartość siarki oraz fosforu. Zawartość siarki powinna być ściśle kontrolowana, ponieważ jej nadwyżka zgodnie z hipotezą K. Herfurtha powoduje podczas krystalizacji szybszy wzrost ścian pryzmatycznych grafitu (kierunek $\langle 1010 \rangle$) niż w kierunku podstawowym ([0001]) [13,14]. Przedstawiony mechanizm oddziaływania siarki może być przyczyną powstawania wydzieleń grafitu o kształcie odbiegającym od oczekiwanego lub powodować wzrost zapotrzebowania na sferoidyzator. Magnez bowiem w pierwszej kolejności będzie powodował odsiarczenie stopu. Z tego powodu dąży się do tego, aby do wytopu żeliwa sferoidalnego używać surówki z jak najmniejszą zawartością siarki. Zmniejszenie zawartości fosforu jest związane z jego negatywnym wpływem na własności plastyczne z uwagi na tworzenie się kruchej eutektyki fosforowej na granicach ziaren eutektycznych.

Złom stalowy w porównaniu do żeliwnego charakteryzuje się mniejszą zawartością węgla, zwykle do 0,2% oraz podwyższoną zawartością manganu, nawet powyżej 1%. Dla porównania zawartość Mn w surówkach specjalnych nie przekracza 0,05%. W celu zapewnienia jak najniższej zawartości Mn (wytop żeliwa o osnowie ferrytycznej), można zastosować złom z blach głęboko-tłocznych, gdzie zawartość Mn nie przekracza 0,35%. Energia niezbędna do stopienia złomu stalowego jest od 10 do 15% większa niż energia potrzebna do topienia surówki [7]. Wysoka jakość produkcji wymaga stosowania operacji sortowania złomu o odpowiedniej postaci i składzie chemicznym. Rozmiary kawałków złomu są uwarunkowane maksymalną średnicą szybu lub tygla. Natomiast zbyt drobny złom, posiada dużą powierzchnię właściwą podatną na utlenianie co pociąga za sobą większą skłonność do tworzenia żużla. Drobny złom i wióry powinny podlegać operacji prasowania. Często pojawiającym się problemem przy wytopie żeliwa sferoidalnego jest niejednorodność składu chemicznego złomu stalowego dostarczonego do odlewni (np. poziom manganu w szynie od 0,5 do 1%) oraz jego zanieczyszczenie pierwiastkami śladowymi, które niekorzystnie oddziałują na strukturę. Problem częściej dotyczy złomu stalowego z podniesionym manganem.

Kolejnym składnikiem jest złom obiegowy (własny) według definicji określany jest jako złom powstający w różnych fazach produkcji. W przypadku odlewni na jego przychód składają się nadlewy, układy wlewowe, braki oraz pozostałości po obróbce

wykańczającej. Koszt wytwarzania tego rodzaju złomu jest równy kosztowi wytwarzania dobrych odlewów, gdzie koszt ten jest pomniejszony o wartość za jaką mógłby być sprzedany na rynku. Zaletą stosowania tego rodzaju złomu jest znajomość jego składu chemicznego.

Materiały pomocnicze wykorzystywane podczas wytopu żeliwa sferoidalnego to żelazostopy, nawęglacze, modyfikatory i sferoidyzatory.

Żelazostopy są materiałami które oprócz żelaza zawierają jeden lub kilka składników stopowych. Są to stopy żelaza z pierwiastkami takimi jak krzem, mangan, chrom, molibden oraz innymi. Do najpopularniejszych należą: żelazokrzem FeSi75, żelazomangan FeMn80, żelazochrom FeCr65. Wprowadzane są one do ciekłego metalu w piecu, kadzi lub na rynnę spustową. Najczęściej do produkcji żelazostopów używa się metody elektrokarbotermicznej polegającej na oddziaływaniu reduktora węglowego z tlenkami metalu. Oddziaływanie to obejmuje procesy krystalochemiczne, dyfuzyjne, katalityczne oraz wymianę ciepła [15]. Stopy te są dostępne w postaci brył o różnej granulacji oraz posiadają znormalizowany skład chemiczny. Istotną sprawą jest to, aby żelazostopy były dodawane w stanie suchym oraz pozbawionym tlenków.

Wśród materiałów nawęglających można wyodrębnić nawęglacze grafitowe (grafit naturalny oraz syntetyczny) oraz niegrafitowe (antracyt, koks naftowy, koks pakowy, koksik). Do czynników wpływających na uzysk procesu nawęglania podczas wytopu żeliwa sferoidalnego należy zawartość popiołu, wielkość cząstek nawęglacza, temperatura ciekłego metalu, zawartość krzemu, który zwiększa płynność metalu i powoduje szybsze i łatwiejsze otaczanie cząstek węgla przez ciekły metal oraz intensywność mieszania w piecu [12]. Nawęglacze dobrej jakości posiadają wysoką zawartość węgla i niską zawartość popiołu, części lotnych i wody. W swoim składzie chemicznym powinny zawierać jak najmniejszą zawartość siarki, ponieważ większość jest absorbowana przez ciekły metal. Wilgotność nie powinna przekraczać 0,7%, ponieważ grozi to wyraźnym zwiększeniem wodoru w kąpeli metalowej [16]. Innym czynnikiem decydującym o przyswajaniu węgla przez żeliwo jest równoważnik węgiel/węgiel. Ciekły metal o małym równoważniku wykazuje większe zapotrzebowanie na węgiel i w miarę jak osiągnana jest rozpuszczalność graniczna, przechodzenie tego pierwiastka staje się coraz trudniejsze. Uzysk węgla podczas topienia w żeliwiaku zależy od zawartości węgla we wsadzie metalowym, wysokości złoża koksu, zasadowości żużla i ilości doprowadzonego tlenu. Innym materiałem nawęglającym jest węgiel krzemu SiC, choć komercyjne gatunki tego dodatku są klasyfikowane jako produkty na podstawie krzemu (ziarna SiC zawierają 70% krzemu i 30 % węgla). Jednak istnieje uzasadnienie, aby wykorzystywać go jako jeden z materiałów nawęglających ze względu na dość wysoki uzysk węgla. Zaleca się

dodawać SiC do stałego wsadu w ilości około 1%. Wykazuje on skłonność do odtleniania ciekłego żeliwa, co skutkuje zmniejszeniem zapotrzebowania na magnez w trakcie sferoidyzacji i wzrostem gęstości sferoidów grafitu w odlewie. Nadmiar może powodować przyśpieszone ścieranie wyłożenia ogniotrwałego, tworzenia narostów na ścianach pieca i w konsekwencji przenoszenia ich do odlewu [7].

3.2. Czynniki wpływające na jakość żeliwa wyjściowego

Odpowiedni sposób topienia i przygotowanie żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji jest kluczowym etapem wytwarzania żeliwa sferoidalnego o wysokiej jakości metalurgicznej. Wysoka jakość ciekłego metalu zależy od materiałów wsadowych, technologii topienia, odpowiedniego doboru składu chemicznego, temperatury przegrzania oraz kontroli całości procesu.

Jakość materiałów wsadowych uzależniona jest od:

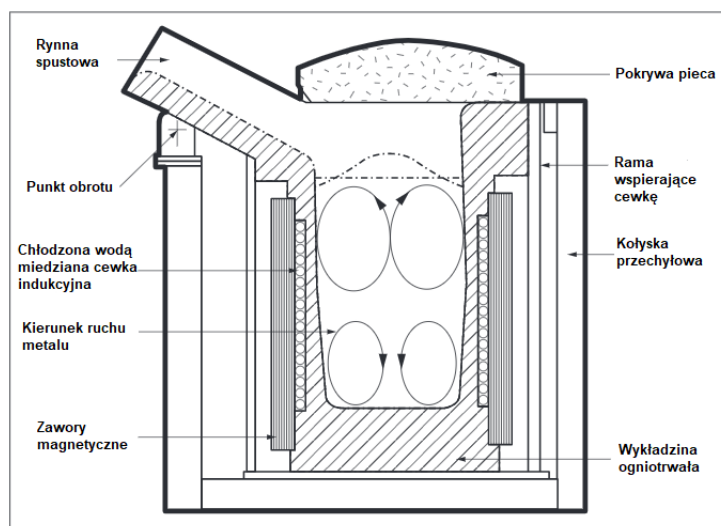
- zawartości pierwiastków sprzyjających grafityzacji,
- zawartości pierwiastków śladowych zaburzających krystalizację grafitu i otrzymanie żądanej struktury,
- ilości wtrąceń niemetalicznych,
- zawartości gazów,
- wilgotności,
- stopnia skorodowania.

3.2.1 Technologia wytopu

Głównymi urządzeniami do topienia, stosowanymi w odlewniach żeliwa są piece indukcyjne (rys. 7) oraz żeliwiaki. Mniejsze znaczenie mają piece łukowe oraz obrotowe.

Najczęściej spotykane piece do wytopu żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji to piece indukcyjne tyglowe bezrdzeniowe średniej częstotliwości (pracujące na częstotliwości prądu od 250 do 500 Hz) oraz piece indukcyjne kanałowe (tzw. rdzeniowe), zasilane prądem o częstotliwości sieciowej. Zasada działania tego typu urządzeń polega na indukowaniu przez zmienne pole magnetyczne prądów wirowych we wsadzie, które odpowiada za indukcję siły elektromagnetycznej. Siła ta powoduje nagrzewanie i topienie wsadu metalowego. Piec charakteryzuje się tym, że tygiel wykonany z materiału ogniotrwałego umieszczony jest w cewce wzbudnika. Wzbudnik najczęściej wykonany jest z rur miedzianych chłodzonych

cieczą. Podstawowa struktura wsadu dla tego typu pieców do produkcji żeliwa sferoidalnego składa się zwykle ze złomu stalowego, surówki specjalnej ($S < 0,03\%$, $P < 0,08\%$, $Mn < 0,5\%$ lub mniej w zależności od gatunku surówki) oraz złomu obiegowego sferoidalnego. Sterowanie takimi piecami jest obecnie realizowane za pomocą układów tyrystorowych lub tranzystorowych przetwornic IGBT [17,18,19,20].



Rys.7. Schemat pieca indukcyjnego tyglowego [19]

Do cech charakterystycznych wytopu realizowanego przy użyciu pieca indukcyjnego należą:

- niska zawartość siarki wyjściowej ze względu na brak koksu podczas wytopu,
- mały zgar składników wsadu,
- występuje korzystne zjawisko samoistnego mieszania metalu, co powoduje: ujednorodnienie kąpeli metalu pod względem temperatury oraz składu chemicznego), polepszenie odgazowania kąpeli metalowej oraz przyśpieszenie reakcji zachodzących między metalem a żużłem.

Kolejnym piecem do wytopu żeliwa, mającym znaczącą rolę w odlewnictwie stopów żelaza jest żeliwiak. Żeliwiak koksowy jest najstarszym piecem szybowym, w którym wsad metalowy przemieszany warstwowo z koksem i topnikiem kieruje się w dół szybu do stref topienia i spalania, podczas gdy gorące gazy żeliwiakowe unosząc się do góry powodują nagrzewanie opuszczającej się porcji wsadu. Koks jest spalany przy pomocy powietrza dostarczonego za pomocą dysz, umiejscowionych w dolnej części żeliwiaka i skierowanych w stronę kotliny żeliwiaka. Spalanie koksu jest reakcją egzotermiczną, gdzie produktami są tlenek i dwutlenek węgla oraz duża ilość ciepła. Koks oprócz tego, że jest paliwem to również stanowi

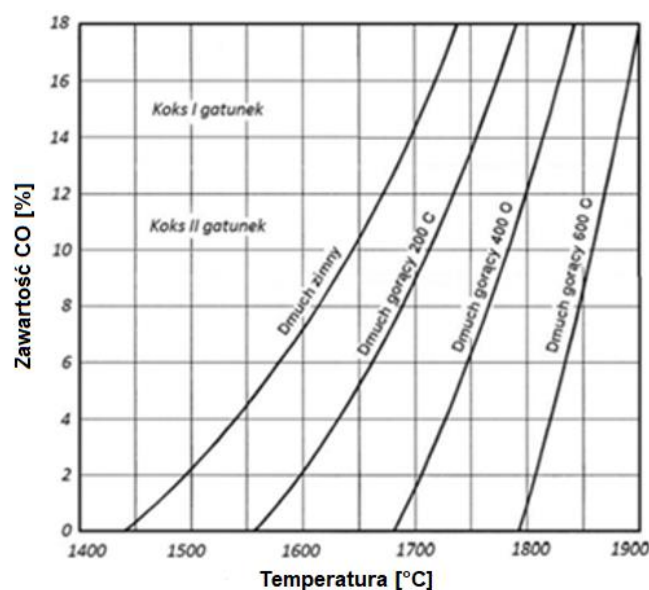
źródło węgla dla ciekłego żeliwa. Ciekłe żeliwo i unoszący się na powierzchni żużel gromadzą się w dolnej części pieca (tzw. kotlinie), skąd są spuszczone w sposób ciągły lub okresowy przez rynny spustowe. Żeliwiaki koksowe mogą pracować z wykorzystaniem dmuchu zimnego, podgrzewanego oraz wzbogaconego w tlen. Przy użyciu zimnego dmuchu, do wnętrza pieca wprowadza się dyszami powietrze o temperaturze otoczenia. Wymaga to zużycia większej ilości koksu na tonę wytopionego żeliwa. Ponadto emisja pyłów jest większa ze względu na niecałkowite spalanie koksu. Taki proces topienia jest stosowany w żeliwiakach o wydajności topienia 2-10 t/h. Zwiększenie wydajności wymaga zastosowania podgrzewanego dmuchu. W tych żeliwiakach w efekcie wstępnie podgrzanego powietrza, wprowadza się do pieca określone ilości dodatkowego ciepła, które powodują podwyższenie temperatury procesu. W praktyce rozróżnia się trzy grupy konstrukcji żeliwiaków z dmuchem podgrzewanym. Są to rozwiązania najczęściej stosowane w żeliwiakach kampanijnych. Wykorzystuje się podgrzewanie dmuchu w:

- rekuperatorach ciepłem jawnym i utajonym gazów żeliwiakowych (najbardziej ekonomiczna),
- rekuperatorach ciepłem jawnym gazów żeliwiakowych,
- nagrzewnicach kosztem paliwa obcego.

Wykorzystanie wstępnie podgrzanego powietrza przynosi szereg korzyści, takich jak:

- zmniejszenie ilości wymaganego koksu do spalania, co prowadzi do zmniejszenia stopnia nasiarczania żeliwa,
- podwyższenie sprawności cieplnej żeliwiaka z 30 do 50%,
- zwiększenie wydajności procesu, przekraczającej 15 t/h,
- zwiększonego nawęglanie metalu wynikające z wyższej temperatury procesu,
- możliwość wprowadzenia do wsadu mniejszej ilości surówki odlewniczej,
- mniejszy zgar pierwiastków, ze względu na słabo utleniający proces,
- możliwość korzystania z koksu gorszej jakości,
- łatwiejsza stabilizacja procesu.

Na podstawie danych zamieszczonych na rys. 8, uzyskanych z badań doświadczalnych [22] widać, że przy prowadzeniu żeliwiaka na lepszych gatunkach koksu odlewniczego, zastosowanie dmuchu podgrzanego w mniejszym stopniu prowadzi do podwyższenia temperatury spalania niż przy gorszych gatunkach koksu. Dlatego też większość odlewni stosuje podgrzewany dmuch wykorzystując koks gorszej jakości.



Rys. 8. Temperatura spalania koks w funkcji zawartości CO w gazach w strefie topienia [21]

W celu intensyfikacji procesu żeliwiakowego zaczęto wzbogacać powietrze dmuchu w tlen. Pozwala to zarówno podwyższać temperaturę spustu, jak i szybkość topienia. Jest to najtańszy sposób poprawy jakości i sprawności pracy żeliwiaka, który może być wykorzystany nawet w żeliwiakach tradycyjnych z zimnym dmuchem. Do zalet tego rozwiązania należy:

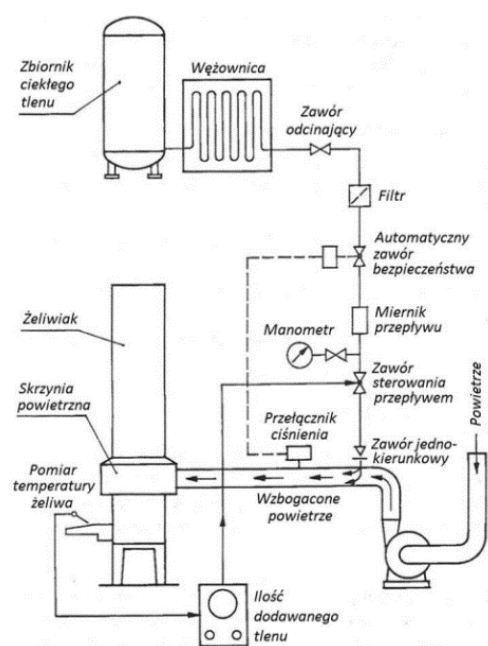
- łatwe sterowanie wydajnością żeliwiaka oraz temperaturą przegrzania żeliwa, realizowane zmianą stężenie tlenu w powietrzu dmuchu,
- zmniejszenie zużycia koks przy tej samej temperaturze przegrzania żeliwa,
- szybka i skuteczna regulacja biegu pieca uzyskiwana przez zmianę ilości dopływającego tlenu.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, iż najbardziej efektywnie proces żeliwiakowy przebiega przy stosowaniu dmuchu, w którym ilość tlenu zwiększono z 21% do 23÷25%. Sprawdzano różne sposoby wprowadzania dodatkowej porcji tlenu, takie jak [23]:

- uzupełnienie tlenu w rurociągu dmuchu,
- doprowadzanie do dolnego rzędu dysz; wdmuchiwanie lancą w głąb dyszy z różnymi prędkościami, w tym naddźwiękowymi (liczba Macha < 2),
- wdmuchiwanie lancą w głąb kotliny poniżej poziomu dysz.

Najwyższe temperatury żeliwa uzyskiwano stosując metodę trzecią, jednak towarzyszyło temu znaczne wypalenie składników metalicznych. Z tego względu za najlepszą metodę wzbogacania dmuchu w tlen uznano wdmuchiwanie go w głąb dyszy z bardzo dużymi prędkościami, co zapewniało uzyskanie równomiernego

rozkładu temperatury w strefie spalania. Ustalono, że każdy dodatkowy 1% tlenu powoduje wzrost temperatury żeliwa o ok. 10°C. Tym samym zmiana zawartości tlenu w dmuchu jest bardzo dobrym parametrem służącym do dokładnego sterowania temperaturą żeliwa wytapianego w żeliwiaku. Ciekły tlen dostarczany jest do odlewni cysternami i przelewany do zbiorników, z których doprowadzany jest do żeliwiaka przez rozprężalnię. Przykładowy schemat sposobu doprowadzenia tlenu do dmuchu wraz z układem służącym do sterowania temperaturą żeliwa przedstawiono na rys. 9.



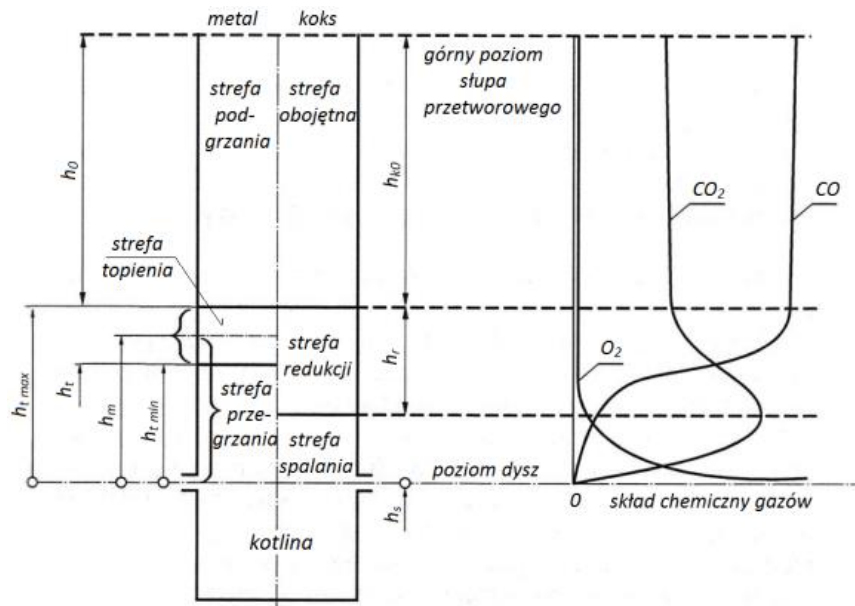
Rys. 9. Żeliwiak z dmuchem wzbogaconym w tlen z układem sterowania temperaturą żeliwa poprzez zmiany ilości dodawanego tlenu [23]

Podczas procesu topienia żeliwa w żeliwiaku można wyodrębnić następujące strefy (rys.10):

- podgrzewania (od okna wsadowego do strefy topienia), wszystkie materiały wsadowe przemieszczając się w dół podlegają nagrzewaniu, w tej strefie zachodzi utlenianie się wsadu, nasiarczenie powierzchni żeliwa od SO_2 pochodzącego ze spalin oraz z rozkładu kamienia wapiennego,
- topienia, w której zachodzi topienie wsadu metalowego oraz usuwanie domieszek piasku pochodzącego ze wsadu; temperatura w tej strefie osiąga wartość 1400°C,
- przegrzania (od strefy topienia do poziomego dysz), w której krople stopu ściekając w dół przegrzewają się (temperatura w tej strefie dochodzi do 1800°C); krople żeliwa o małej zawartości węgla nawęglają się, natomiast bogate w węgiel (np. pochodzące z surówki) odwęglają się. Postępuje dalsze

nasiarczanie żeliwa, utlenianie żelaza oraz jego redukcja kosztem krzemu, manganu i węgla,

- kotlina (od dysz do trzonu żeliwiaka), zmniejsza się intensywność procesu nawęglania i nasiarczania żeliwa; znaczna ilość Si i Mn przechodzi do żużła zwiększając zgar tych pierwiastków; temperatura ciekłego metalu ulega nieznacznemu zmniejszeniu.



Rys.10. Lokalizacja stref żeliwiaka

Niektóre niepożądane pierwiastki znajdujące się we wsadzie zostają utlenione i usunięte razem z żużłem, w szczególności: aluminium, kadm, cynk i cer. Te utlenione pierwiastki stają się częścią zanieczyszczeń powietrza i są gromadzone przez układ odpylania. Żeliwo wytopione w żeliwiaku, charakteryzuje się bardzo dobrą jakością metalurgiczną, posiada dużą łatwość zarodkowania grafitu i wykazuje naturalną skłonność do krzepnięcia eutektyki grafitowej zamiast cementytowej. Bezpośredni kontakt między żeliwem a złożem koksu, prowadzi do wzbogacenia ciekłego metalu w węgiel do poziomu aż 1,5% przy zastosowaniu żeliwiaka z gorącym dmuchem. W przypadku zbyt wysokiej temperatury przegrzewania oraz zbyt dużej ilości wprowadzonego tlenu w stosunku do ilości koksu, może dojść do nadmiernego utlenienia żeliwa. W takich przypadkach zwiększenie ilości modyfikatora w postaci żelazokrzemu, zazwyczaj wystarcza do właściwego odtlenienia.

Często w przemyśle wykorzystuje się do wytopu układ dwóch pieców (system Duplex). Proces topienia jest wtedy realizowany w żeliwiaku kampanijnym, natomiast uzupełnianie dodatków stopowych oraz przegrzewanie odbywa się w piecu indukcyjnym.

3.2.2 Skład chemiczny

Podczas produkcji żeliwa, kluczowym czynnikiem oddziałującym na kształtowanie się struktury, własności oraz zdolności żeliwa do grafityzacji jest skład chemiczny. Prawdziwe wydaje się stwierdzenie, że wszystkie pierwiastki znajdujące się w układzie okresowym mogą wpływać na własności żeliwa sferoidalnego. Jednak w przypadku żeliwa zostanie omówione działanie tych pierwiastków, o których wiemy lub podejrzewamy, że mogą wpływać na jakość żeliwa w istotny sposób. Wpływ poszczególnych pierwiastków na własności żeliwa sferoidalnego można przedstawić według poniżej klasyfikacji:

- pierwiastki podstawowe (C, Si, Mn, P, S)
- pierwiastki oddziałujące na osnowę (Cu, Sn)
- pierwiastki sprzyjające tworzeniu węglików (Cr, V, Mo, B, Te)
- domieszki i mikrodotądki (Al, Ti, Bi, Pb, Sb)
- gazy (azot, tlen, wodór)
- pierwiastki sferoidyzujące (Mg, miszmetal)

Do pierwiastków podstawowych zalicza się: węgiel, krzem, mangan, siarkę i fosfor. Zawartości tych pierwiastków silnie wpływają na skłonność do grafityzacji żeliwa oraz otrzymanie odlewów pozbawionych węglików. Istotna jest ścisła kontrola atestów materiałowych materiałów wsadowych.

Węgiel i krzem są składnikami zawsze obecnymi w żelowie. Wpływają na przebieg krystalizacji żeliwa, a ich zawartość podlega szczególnemu nadzorowi. W praktyce odlewniczej do określenia czy mamy do czynienia z żelowiec podeutektycznym, eutektycznym czy nadeutektycznym służy równoważnik węgla (CE) lub współczynnik nasycenia eutektycznego (Sc). Istnieje bardzo dużo wzorów do obliczania współczynnika CE. Dla przykładu przedstawiono równanie równoważnika węgla CE (3) uwzględniające inne pierwiastki, takie jak Mn i S.

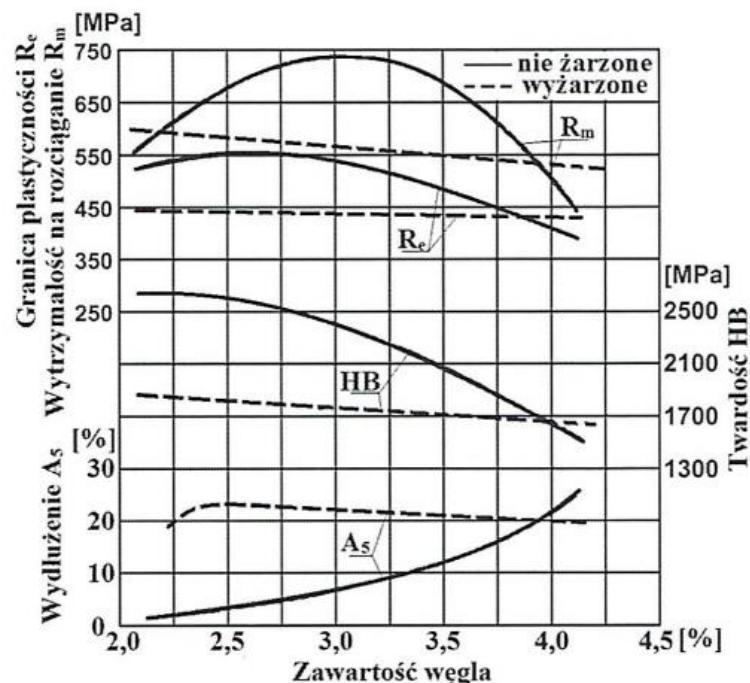
$$CE = C + \frac{Si+P}{3} \quad (1)$$

$$Sc = \frac{CE}{4,26 - 0,33*(Si+P)} \quad (2)$$

$$CE = C + 0,31Si + 0,33P + 0,40S - 0,027Mn \quad (3)$$

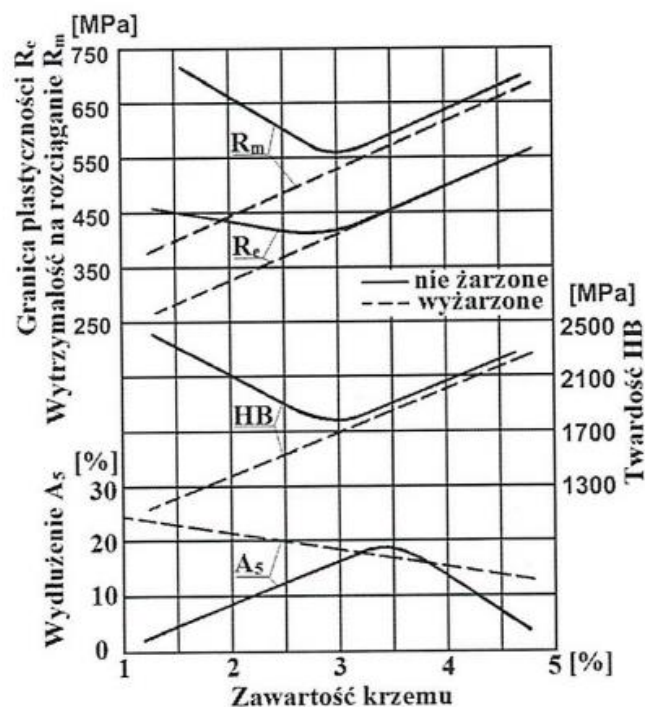
Węgiel i krzem sprzyjają grafityzacji pierwotnej oraz wtórnej. Zawartość węgla w żelowie sferoidalnym powinna znajdować się w zakresie 3,4-3,9%, przy czym

rośnie wraz ze zmniejszeniem grubości ścianki odlewu. Zwiększenie zawartości węgla powoduje zwiększenie ilości grafitu, poprawę lejności żeliwa, zmniejszenie własności mechanicznych (w mniejszym stopniu niż w żeliwie szarym) oraz poprawę własności plastycznych (rys. 11). Krzem przeciwdziała krystalizacji węglików poprzez rozszerzenie zakresu występowania eutektyki stabilnej, zwiększa aktywność węgla w roztworze ciekłym i stałym zmniejszając tym samym zawartość węgla w eutektyce, w nasyconym austenicie i eutektoidzie, silnie podnosi zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i granicę plastyczności, a także wydłużenie w żeliwie o osnowie ferrytycznej (rys. 12). Będąc pierwiastkiem, który umacnia roztworowo ferryt zwiększa jego twardość. Przy doborze składu chemicznego, należy wziąć po uwagę fakt, że krzem wpływa na zmniejszenie udurowienia i zwiększenie progu kruchości. Pokazany na rys. 13 wykres Hendersona jest bardzo pożyteczny dla ustalenia optymalnej zawartości węgla i krzemu przy uwzględnieniu przekroju odlewu. Połączenie wysokiego CE oraz małej szybkości krzepnięcia przy dużym przekroju może prowadzić do degeneracji kształtu grafitu i zjawiska flotacji. W przypadku cieńszych przekrojów podstawowym kryterium utrzymania wysokiego CE staje się uniknięcie twardych węglików powstałych na skutek silnego przechłodzenia [12,13,24].

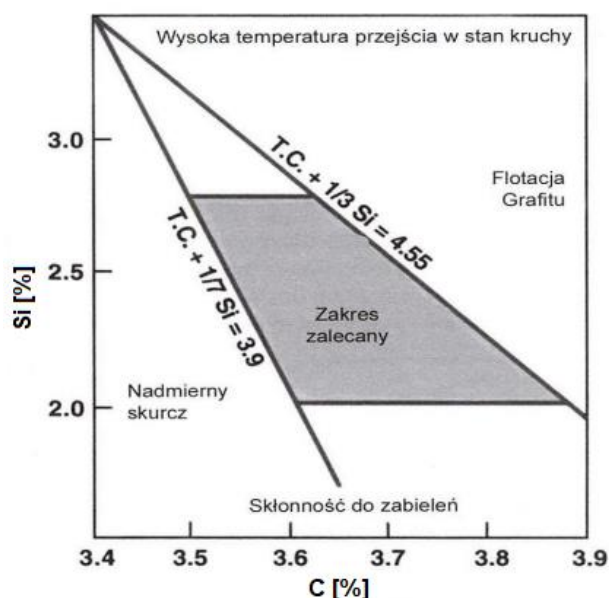


Rys. 11. Wpływ zawartości węgla na właściwości mechaniczne i plastyczne żeliwa sferoidalnego

[25]



Rys.12. Wpływ zawartości węgla dla własności mechaniczne i plastyczne żeliwa sferoidalnego [25]



Rys.13. Optymalne zakresy zawartości węgla i krzemu w żeliwie sferoidalnym [24]

Mangan jest pierwiastkiem węglotwórczym i z uwagi na niekorzystny wpływ na własności plastyczne, jego zawartość powinna mieścić się w przedziale 0,2-0,5% w przypadku osnowy perlitycznej i max. 0,2% w żeliwie ferrytycznym. Wykazuje większe powinowactwo do węgla niż żelazo, tworząc bardziej trwałe niż cementyt węgliki Mn_3C lub $(Fe, Mn)_3C$. Dodatkowo charakteryzuje się dużym powinowactwem

do siarki, zmniejszając jej niekorzystny wpływ w żeliwie, tworząc siarczki manganu MnS lub złożone siarczki typu (Fe,Mn)S, występujące w postaci wtrąceń niemetalicznych. Mangan wykazuje dużą skłonność do segregacji zwykłej, co znaczy, że w wzbogaca się nim ciecz krystalizująca jako ostatnia. Dla przykładu, w żeliwie zawierającym średnio 0,35% Mn ciecz krzepnąca w ostatniej kolejności (zwykle w węzłach cieplnych odlewów grubościennych) może zawierać nawet do 4% manganu. Powstająca siatka wydzieleni węglkowych jest bardzo trwała i trudna do usunięcia nawet podczas długotrwałego procesu wyżarzania w temperaturze 900-1000°C [12,25,26,27].

Fosfor w żeliwie jest pierwiastkiem niepożądanym i szkodliwym, ponieważ tworzy niskotopliwą eutektykę Fe₃P, która segreguje na granicach komórek eutektycznych w postaci kruchej i twardej fazy, która może towarzyszyć skurczowi. Każde 0,01% P może utworzyć 0,065% Fe₃P. Zwiększenie zawartości fosforu z 0,03% do 0,06% może przyczynić się do obniżenia wydłużenia o połowę i zwiększyć skłonność do kruchości oraz porowatości rozporoszonej. Należy starać się utrzymywać jego zawartość poniżej 0,03%. W przypadku odlewów grubościennych o przekroju powyżej 25 mm, stężenie fosforu może być nawet dziesięciokrotnie większe od średniej zawartości fosforu [12,25,26,27].

Siarka tworzy niskotopliwą eutektykę i jest przyczyną pęknięć na gorąco. Zaburza proces sferoidyzacji ze względu na bardzo wysokie powinowactwo siarki do magnezu, tworząc MgS. Zaleca się, aby zawartość siarki w żeliwie wyjściowym wytopionym w piecu indukcyjnym była poniżej 0,02%, co ogranicza ilość wymaganego sferoidyzatora do utrzymania magnezu resztkowego w zalecanych granicach 0,04-0,06%. Wytapianie żeliwa w żeliwiaku kwaśnym (S>0,06%) wymaga zastosowania większej ilości Mg, który w pierwszej kolejności działa jako środek odsiarczający. Taka praktyka jest kosztowna, powoduje wzrost zanieczyszczeń w postaci pływającego żużla zawierającego siarczki, tlenki oraz krzemiany magnezu [12,25,26,27].

Miedź jest pierwiastkiem sprzyjającym grafityzacji oraz silnie stabilizuje perlit zwiększając twardość i wytrzymałość żeliwa. Maksymalna rozpuszczalność miedzi w żeliwie sferoidalnym wynosi 2,5%. Dodanie 1% Cu powoduje całkowitą perlityzację osnowy i podniesienie wytrzymałości żeliwa na rozciąganie o ok. 40%. W żeliwie ferrytycznym zawartość miedzi nie może przekroczyć 0,03%. Miedź jest bezpiecznym pierwiastkiem, ponieważ nie powoduje zwiększenia skłonności do powstawania węglków w surowym odlewie i jest ok 5 razy efektywniejsza niż mangan pod kątem sprzyjania perlityzacji [24,28,30].

Cyna wprowadzona w ilości od 0,03 do 0,08%, zależnie od przekroju odlewu jest wystarczająca do całkowitej perlityzacji osnowy. Efektywność cyny jako pierwiastka

sprzyjającego perlityzacji jest ok. 10 razy większa niż miedzi. Mechanizm umacniania żeliwa sferoidalnego za pomocą cyny jest związany z tworzeniem przez nią wokół wydzieleni grafitu bariery dla dyfundującego węgla, stąd też węgiel w austenicie nie ma szansy dyfuzji do sferoidów grafitu i wysokowęglowy austenit ulega przemianom w perlit. Cyna zwiększa stopień dyspersji perlitu. Cyna w ilości powyżej 0,1% gromadzi się na granicach komórek w postaci filmu, powodując zwiększenie kruchości odlewu [24,28,30].

Chrom, wanad, molibden, bor, tellur należą do grupy pierwiastków węglotwórczych. Węglik zmniejszają ciągliwość, ciągliwość struktury i odporność na obciążenia udarowe, silnie zmniejszają skrawalność odlewu. Mogą one występować w trzech postaciach: węgliki tworzące się na granicach komórek eutektycznych, węgliki eutektyczne utworzone w skutek przechłodzenia oraz węgliki powstałe w centralnej części odlewu w wyniku zabielenia wstecznego. Z wymienionych pierwiastków, najbardziej sprzyjającym pierwiastkiem kształtowaniu się węglików w żeliwie sferoidalnym jest chrom. Jego zawartość nie powinna przekraczać 0,05%. Węglik chromu są bardzo odporne na rozpad w podwyższonej temperaturze i często pozostają nawet po długotrwałym wyżarzaniu w wysokiej temperaturze. Zawartość wanadu powinna być ograniczona do poziomu 0,03%. Przy zawartości 0,2-0,3% wanad zwiększa wytrzymałość na rozciąganie i umowną granicę plastyczności żeliwa sferoidalnego o podstawie ferrytycznej przy minimalnym zmniejszeniu wydłużenia i wytrzymałości na obciążenia udarowe. Molibden wykorzystuje się do polepszenia właściwości trybologicznych w podwyższonych temperaturach i poprawy hartowności żeliwa. W odlewach grubościennych, gdzie zawartość molibdenu przekracza 0,3% często pojawiają się węgliki obecne na granicach ziaren. Bor wykazuje dużą skłonność do segregacji. Przy zawartości 0,002% może powodować powstawanie węglików na granicach komórek eutektycznych, zmniejszając wyraźnie właściwości mechaniczne. Poziom wydłużenia może być zmniejszony z 14% do 1% przy obecności 0,01% boru. Bor neutralizuje wpływ miedzi na perlityzację. Źródłem boru mogą być materiały ogniotrwałe, niektóre rodzaje węgliku krzemu oraz złom stalowy. Tellur powyżej 0,01% silnie sprzyja tworzeniu węglików. Czasami jest stosowany do kontrolowania nakłuc, jednak w nadmiarze ma ujemny wpływ na postać grafitu. Może również pochodzić z kubków do analizy termicznej, dlatego należy kontrolować złom obiegowy [12,24,28,29,30].

Aluminium jest pierwiastkiem, który zakłóca krystalizację grafitu sferoidalnego i jest przyczyną powstawania nakłuc w odlewach. Jego zawartość powinna być ograniczona do 0,1%. Szkodliwy wpływ aluminium na wytwarzanie żeliwa sferoidalnego można zneutralizować wykorzystując FeSiMg z cerem. Odnotowano, że nakłucia mogą powstawać już przy zawartości aluminium 0,005% w obecności Ti.

Aluminium jest pierwiastkiem sprzyjającym ferrytyzacji osnowy. Źródłem aluminium jest stal uspokojona, żelazostopy oraz niektóre modyfikatory [12,24,31].

Tytan działa niekorzystnie na krystalizację grafitu kulkowego i powoduje powstawaniu nakłuć znacznie silniej niż aluminium. W żeliwie sferoidalnym dopuszcza się maksymalnie do 0,1% tytanu. Negatywny efekt jest tym wyraźniejszy im większy jest przekrój odlewu. Źródłem tytanu są niektóre surówki, żelazostopy oraz złom stalowy [12,24,31].

Bismut najsilniej zakłóca powstawanie grafitu kulkowego. Pod nieobecność metali ziem rzadkich Re, przy zawartości 0,003% może spowodować powstanie w żeliwie sferoidalnym grafitu płatkowego o rozmieszczeniu międzykomórkowym, silnie pogarszając własności mechaniczne odlewu. W obecności tytanu niekorzystny wpływ bizmutu ujawnia się już przy 0,002%. W obecności Re, bizmut silnie sprzyja zarodkowaniu grafitu, prowadząc do zwiększenia gęstości kulek, umożliwiając wytwarzanie cienkościennych odlewów z żeliwa sferoidalnego pozbawionych węglików. Niektóre modyfikatory typu FeSi zawierają określoną ilość Bi i metali ziem rzadkich Re [3,24,28,31].

Antymon przy zawartości powyżej 0,026% pod nieobecność ceru powoduje zniekształcenie grafitu. Pierwiastek ten powoduje zwiększenie udziału perlitu w strukturze żeliwa. Antymon w małych ilościach może eliminować powstawanie grafitu chunky w odlewach grubościennych [24,32].

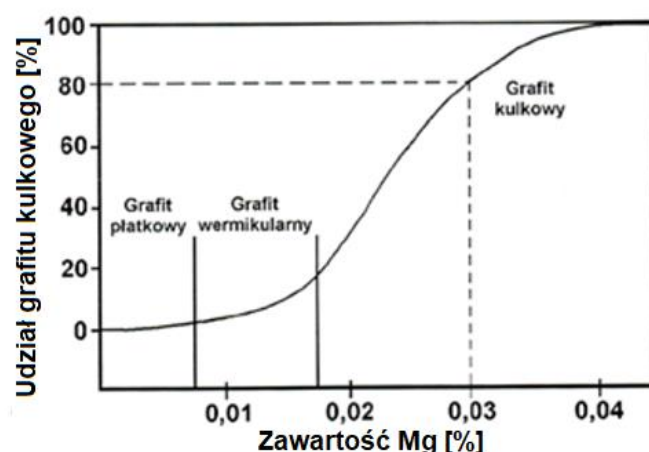
Ołów powoduje powstawanie grafitu płatkowego w żeliwie sferoidalnym. Zawartość tego pierwiastka nie powinna przekroczyć 0,003%. Negatywny wpływ jest najbardziej zauważalny w odlewach grubościennych i może być neutralizowany dodatkiem miszmetalów. Ołów sprzyja powstawaniu perlitu. Źródłem mogą być zanieczyszczenia materiałów wsadowych oraz stal automatowa [12,24,31,33].

Do najczęściej występujących gazów w żeliwie zalicza się *azot, tlen i wodór*. Zazwyczaj obserwowana zawartość azotu w żeliwie wynosi od 0,002 do 0,008%. Źródłem azotu może być nawęglacz oraz złom stalowy. W żeliwie może występować w postaci cząsteczkowej oraz atomowej. Azot cząsteczkowy stosowany do usuwania wodoru nie oddziałuje na właściwości żeliwa, natomiast rozpuszczony w żeliwie w granicach 0,010- 0,020% stabilizuje perlit. Azot i tlen powiększają aktywność węgla w roztworze ciekłym i stałym, natomiast wodór działa przeciwnie. Wszystkie trzy pierwiastki działają antygrafityzująco, przy czym najmniejszy wpływ wywiera tlen. Tlen w żeliwie występuje tylko w postaci związanej w tlenki lub w postaci krzemianów. Głównym źródłem są utlenione materiały wsadowe oraz zabiegi przelewania żeliwa w procesie technologicznym. Zawartość tlenu w żeliwie rośnie wraz ze wzrostem zawartości węgla i zmniejszeniem zawartości krzemu. Sferoidyzacja oraz modyfikacja żeliwa zmniejsza wyraźnie zawartość tlenu. Ze

względu na kontakt z atmosferą utleniającą, żeliwo wytapiane w żeliwiaku zawiera więcej tlenu niż żeliwo wytapiane w piecach elektrycznych. Zwiększenie udziału złomu stalowego we wsadzie z 25% do 100% powoduje zwiększenie zawartości tlenu w żeliwie wytapianym w żeliwiaku z 11-24 do 17-42 ppm, z uwagi na większą powierzchnię względną i większy stopień powierzchniowego utlenienia niż w przypadku surówki [35]. Wodór może powodować obniżenie właściwości plastycznych i powstawanie nakłuc. Rozpuszczalność wodoru w żeliwie ulega zmniejszeniu w obecności węgla, krzemu, chromu i tlenu, a powiększa się w miarę zwiększania zawartości manganu. W żeliwie nadeutektycznym węgiel zwiększa rozpuszczalność wodoru wskutek adsorpcji na wydzieleniach grafitu pierwotnego [12,31,34].

3.3. Sferoidyzacja żeliwa

Technologia otrzymywania żeliwa z grafitem kulkowym nosi nazwę sferoidyzacji. Istota procesu polega na wprowadzeniu do ciekłego żeliwa reagentów w postaci techniczne czystego magnezu lub jego stopów oraz pierwiastków ziem rzadkich w postaci „mieszmetal”. Z powodu niskiej temperatury wrzenia magnezu, która wynosi 1107°C i bardzo dużej prężności par w temperaturze ciekłego żeliwa, przebieg obróbki jest bardzo burzliwy. Towarzyszą temu silnie efekty świetlne, rozpryski metalu oraz duży spadek temperatury ciekłego żeliwa (może przekroczyć 100°C), ze względu na endogeniczny charakter reakcji. Dla uzyskania grafitu kulkowego, zalecana zawartość Mg w żeliwie powinna mieścić się w przedziale od 0,03 do 0,045% (rys. 14). Wzrost ilości sferoidyzatora i poziomu magnezu w żeliwie zwiększa skłonność do tworzenia wad skurczowych i powstawania cementytu ze względu na węglotwórczy charakter magnezu. Najczęściej stosowanymi metodami sferoidyzacji jest metoda przewodu elastycznego (PE), zastosowanie zapraw magnezowych umieszczonych na dnie kadzi (metoda Sandwich i Tundish) oraz umieszczenie zaprawy w komorze reakcyjnej formy (metoda Inmold) [24,37,38].

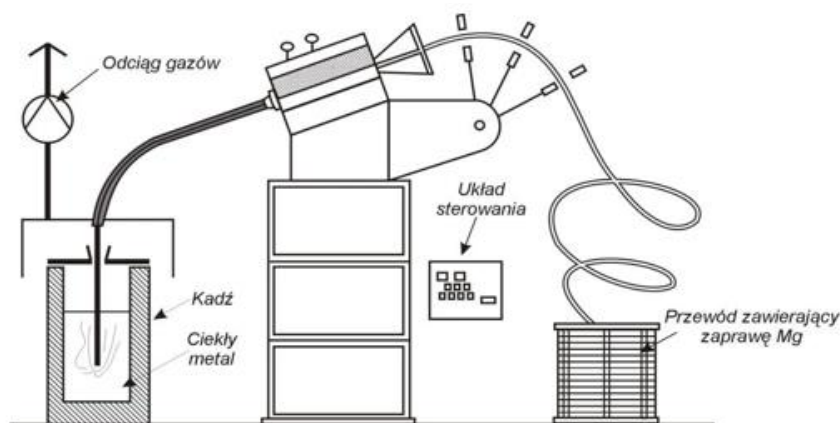


Rys. 14. Postać grafitu w strukturze żeliwa w zależności od zawartości Mg [13]

Metoda przewodu elastycznego PE polega na wprowadzeniu do żeliwa nośnika magnezu znajdującego się w stalowym przewodzie elastycznym o średnicy 9 lub 13 mm. Przewód wprowadzany jest za pomocą podajnika rolkowego i powinien być podawany prostopadle do lustra metalu w osi kadzi. Obecne stanowiska są w pełni zautomatyzowane. Dokładną długość przewodu elastycznego w zależności od zawartości siarki w żeliwie przed i po sferoidyzacji, masy i temperatury ciekłego żeliwa, masy magnezu w jednym metrze przewodu elastycznego oraz zakładanego uzysku i oczekiwanej zawartości magnezu w żeliwie, możemy obliczyć zgodnie z poniższym wzorem:

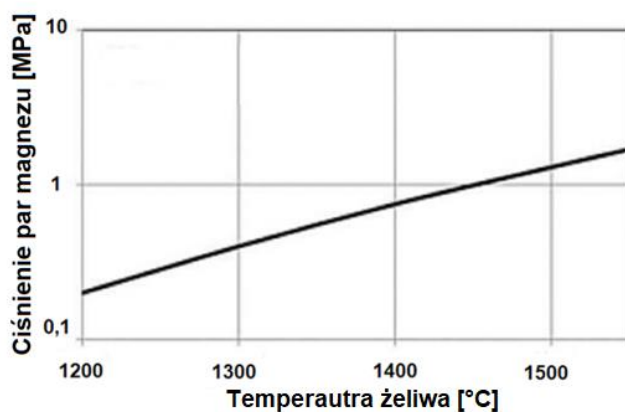
$$L = \frac{(0,76 \Delta S + Mg_{kr}) M_z}{(Mg_p \eta)} \quad (4)$$

gdzie: $\Delta S = S_1 - S_2$ (różnica zawartości siarki w żeliwie przed i po wprowadzeniu Mg) [%], Mg_{kr} - krytyczna zawartość Mg w żeliwie (powinna się mieścić w przedziale od 0,030 do 0,050) [%], M_z - masa sferoidyzowanego metalu [kg], η - zakładany uzysk magnezu [%], Mg_p - masa sferoidyzatora w jednym metrze przewodu elastycznego [kg/m], 0,76 - współczynnik, wynikający ze stosunku mas atomowych siarki i magnezu.

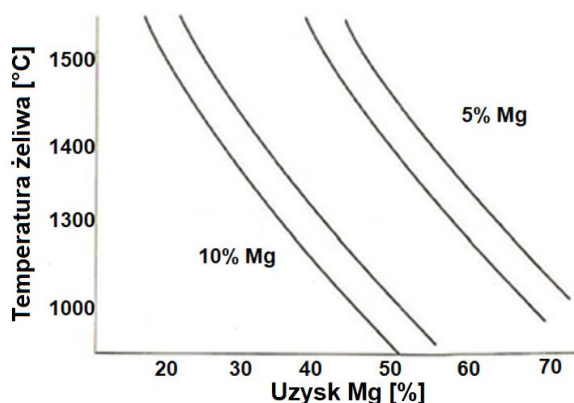


Rys.15. Schemat stanowiska do sferoidyzacji żeliwa metodą przewodu elastycznego [27]

Wraz ze wzrostem poziomu siarki w żeliwie wyjściowym, wymagana jest większa długość przewodu elastycznego zawierającego magnez do uzyskania grafitu kulkowego w żeliwie, ze względu na duże powinowactwo do siarki i spadek skuteczności metody sferoidyzacji. Zaleca się, aby zawartość siarki w żeliwie wyjściowym nie przekraczała 0,02%. Jednak w przypadku procesu żeliwiakowego jest to niemożliwe do wykonania. Wraz ze wzrostem temperatury żeliwa poddawanego sferoidyzacji zwiększa się prężność par magnezu czego wynikiem jest burzliwy przebieg procesu obróbki i zmniejszony uzysk magnezu. Opisane zależności przedstawiono na rys.16 i 17.

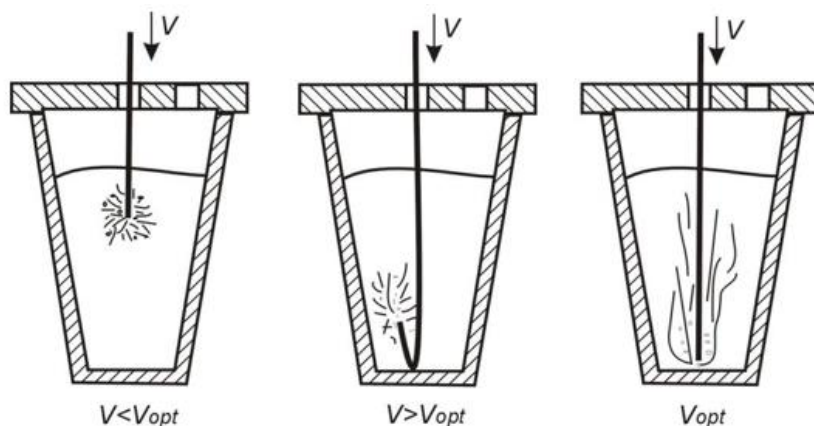


Rys.16. Zależność ciśnienia par magnezu od temperatury ciekłego żeliwa [39]



Rys. 17. Uzysk magnezu w funkcji temperatury wyjściowej żeliwa [40]

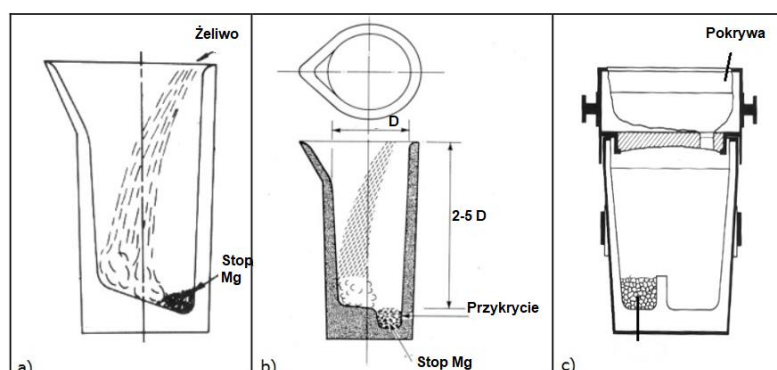
Prędkość podawania przewodu elastycznego powinna być tak dobrana, aby zagwarantować rozpuszczanie się drutu w okolicach dna kadzi (rys. 18). Jej dobór powinien odbywać się na drodze doświadczalnej, uwzględniając smukłość kadzi. Zbyt mała prędkość podawania sprawia, że zawartość magnezu w całej objętości metalu nie jest jednakowa, natomiast zbyt duża prędkość powoduje zwiększenie zużycia przewodu elastycznego i wzrost kosztów produkcji.



Rys.18. Uzysk magnezu w funkcji temperatury wyjściowej żeliwa [27]

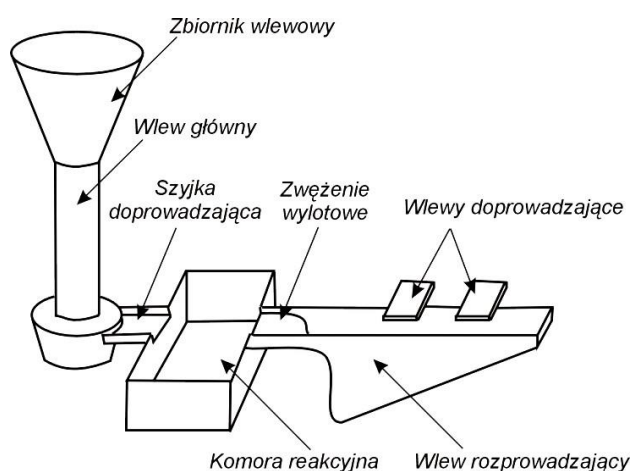
Sferoidyzacja w kadzi jest najprostszym sposobem sferoidyzacji. Stop FeSiMg do obróbki jest umieszczany w kieszeni na dnie pustej kadzi a następnie zalewany żelivem wyjściowym. W celu opóźnienia reakcji pomiędzy sferoidyzatorem a ciekłym metalem stosuje się przykrycie kawałkami złomu stalowego, wiórami żeliwa sferoidalnego (w ilości około 2% masy obrabianego żeliwa) lub granulkami FeSi. Bardzo ważna z punktu widzenia wydajności i uzysku Mg jest geometria kadzi. Zgodnie z zaleceniami, stosunek wysokości do średnicy kadzi powinien wynosić od 2 do 5. Do najpopularniejszych należy metoda Sandwich (rys. 19a i rys. 19b) oraz metoda Tundish (rys.19c). Różnica między tymi dwoma metodami polega na tym, że w metodzie Tundish stosuje się pokrywę na kadzi, co przynosi korzyści w postaci

zmniejszenia zadymienia odlewni powstającym MgO, zmniejszenie strat Mg ze względu na zmniejszone utlenienie oraz poprawa uzysku magnezu.



Rys.19. Konstrukcja kadzi dla tradycyjnych metod obróbki stopu typu Sandwich (b) i Tundish (c) [36]

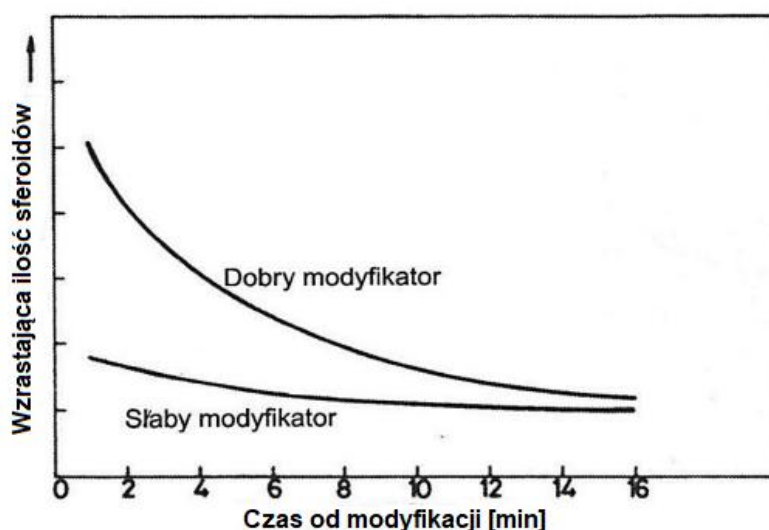
Metoda sferoidyzacji bezpośrednio w formie Inmold polega na wprowadzeniu zaprawy magnezowej do specjalnie zaprojektowanej komory reakcyjnej, stanowiącej część układu wlewowego. Ciekłe żeliwo wyjściowe przepływające przez komorę reaguje ze sferoidyzatorem i następuje przenikanie Mg do metalu. Szybkość wypełniania formy (kg/s) w stosunku do powierzchni komory reakcyjnej (mm^2) nazywana jest współczynnikiem rozpuszczania i umożliwia regulację reakcji rozpuszczania sferoidyzatora. Metoda ta charakteryzuje się dużymi wymaganiami w stosunku do ciekłego metalu polegającymi na kontroli i utrzymywaniu zawartości siarki na bardzo niskim stałym poziomie (maksymalnie 0,012 %), oraz zapewnienia temperatury zalewania w bardzo wąskich granicach ($\pm 10^\circ\text{C}$). Proces zapewnia bardzo duży uzysk magnezu przewyższający 90%. Przykładowy schemat układu wlewowego wraz z komorą reakcyjną pokazano na rysunku 20 [27,42].



Rys.20. Schemat układu wlewowego do sferoidyzacji metodą Inmold [27]

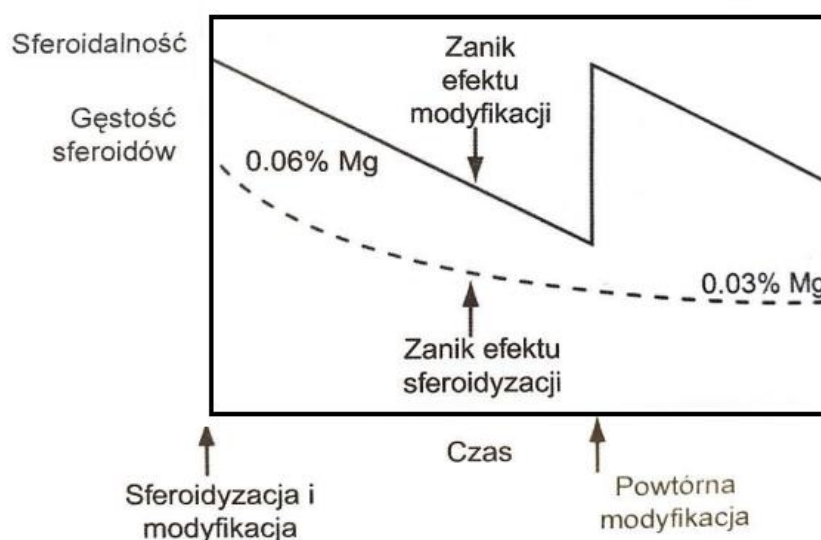
3.4. Modyfikacja żeliwa

Zabiegiem modyfikacji żeliwa, nazywamy wprowadzenie do ciekłego żeliwa związków na bazie FeSi zawierających pierwiastki takie jak: Ca, Sr, Zr, Ba, Al, które stanowią zarodki grafitu, ponieważ są trudno rozpuszczalne w ciekłym żeliwie. Proces ten jest jednym z kluczowych etapów wytwarzania żeliwa sferoidalnego. Pozwala na kontrolowanie mikrostruktury i właściwości żeliwa przez minimalizację przechłodzenia podczas przemiany eutektycznej. Efekt modyfikacji jest tym silniejszy, im większa jest zdolność do przechłodzenia żeliwa (tj. im mniej zawiera ono aktywnych zarodków grafityzacji). Modyfikacja zwiększa gęstość kulek grafitu, przeciwdziała tworzeniu węglików oraz sprzyja zaokrągleniu kulek. Przyczynia się do uzyskania zbliżonej wielkości grafitu w całej objętości odlewu oraz zmniejsza niejednorodność struktury odlewu, wywołaną segregacją składników stopu. Wobec tego uzyskuje się izotropię takich właściwości jak wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie, twardość oraz skrawalność. Zabieg modyfikacji powoduje zwiększenie właściwości mechanicznych oraz plastycznych żeliwa dzięki rozdrobnieniu struktury. Dzięki procesowi modyfikacji osiąga się efekt niewspółmiernie duży w porównaniu z niewielką zmianą składu chemicznego, wynikającą z wprowadzenia pierwiastków modyfikujących. Nowe dostarczone zarodki są miejscem, gdzie rozpoczyna się krzepnięcie i wzrost stabilnej eutektyki grafit + austenit. Działanie modyfikatora po jego wprowadzeniu jest natychmiastowe, jednak wraz z upływem czasu maleje. Szybkość zaniku działania zależy od temperatury żeliwa, szybkości chłodzenia do zakończenia krzepnięcia oraz od składu modyfikatora. Zanik efektu modyfikacji jest największe w ciągu pierwszych minut po jego dodaniu. Po upływie 5 minut traci on ok. 50% swojej skuteczności (rys. 21). Należy dołożyć wszelkich starań, aby zalanie formy odbyło się jak najszybciej. Bardzo ważnym czynnikiem jest temperatura żeliwa w czasie zabiegu modyfikacji. Nie powinno się modyfikować przy zbyt wysokich temperaturach, ponieważ może zostać zniszczona część zarodków (rozpuszczą się). Poza tym czas oczekiwania na spadek temperatury do temperatury zalewania, zmniejsza skuteczność działania modyfikacji, gdyż z upływem czasu efekt działania zanika. Z drugiej jednak strony, temperatura nie może być za niska; ponieważ modyfikator musi się całkowicie rozpuścić [7,13,24,43].



Rys. 21. Wpływ upływu czasu od momentu modyfikacji na ilość sferoidów w żeliwie [24]

Na rys. 22 przedstawiono jak ważny jest zabieg wtórnej modyfikacji przed wlaniem żeliwa do formy dla jakości metalurgicznej określanej przez gęstość wydzielił grafitu sferoidalnego w mikrostrukturze żeliwa.



Rys.22. Wydajność wtórnej modyfikacji żeliwa [24]

Istnieje wiele metod przeprowadzania modyfikacji. Do najpopularniejszych należą:

- modyfikacja w kadzi - polega na równomiernym wprowadzeniu modyfikatora o granulacji 2 – 6 mm na strugę ciekłego żeliwa podczas przelewania z kadzi smukłej do kadzi zalewowej. Innym sposobem wykonania modyfikacji w kadzi jest zastosowanie przewodu zawierającego rdzeń modyfikujący. Wymaga to

użycia stanowiska do sferoidyzacji posiadającego co najmniej dwa podajniki PE,

- modyfikacja na strugę metalu - polega na wprowadzeniu modyfikatora o granulacji 0,2 – 0,8 mm w czasie zalewania form odlewniczych. Najnowocześniejsze narzędzia stosowane do tego typu modyfikacji składają się z dozownika pneumatycznego wyposażonego w system wizyjny pozwalający ocenić skuteczność modyfikacji oraz zatrzymać zalewanie form odlewniczych w przypadku wykrycia braku modyfikatora w strudze metalu,
- modyfikacja w formie (metoda Inmold) lub zbiorniku wlewowym- modyfikator w postaci wkładki modyfikującej umieszcza się w układzie wlewowym lub w samym zbiorniku wlewowym. Masę wkładki dobiera się w zależności od metalochłonności formy, zazwyczaj około 0,1%.

W zależności od masy odlewu, porcji żeliwa poddanego modyfikacji, temperatury zalewania, metody wprowadzania oraz stanu fizykochemicznego żeliwa określanego przy użyciu analizy termiczno - derywacyjnej ATD, ilość modyfikatora dla modyfikacji pierwotnej zawiera się najczęściej w przedziale od 0,25 do 0,50 %, natomiast dla modyfikacji wtórnej od 0,05 do 0,20%.

Najczęściej stosowane są modyfikatory na osnowie żelazokrzemu, które zawierają od 70 do 75% Si, 1-2% Al i od 0,2 do 0,5% Ca, gdyż czysty krzem i czyste stopy krzemu nie są efektywnymi modyfikatorami. Specyficznym modyfikatorem jest modyfikator z barem. Bar częściowo odtlenia żeliwo tworząc stabilne tlenki będące podstawą zarodków oraz powoduje wydłużenie czasu zaniku efektu modyfikacji. Modyfikatory barowe są stosowane w produkcji zarówno żeliwa szarego jak i sferoidalnego i najczęściej zawierają ok.2 - 3% Ba oraz domieszki Ca i Al. Związki modyfikujące zawierające ok.2 - 3% Zr są głównie stosowane do produkcji żeliwa sferoidalnego i również pozytywnie wpływają na wydłużenie czasu trwania efektu modyfikacji. Modyfikatory zawierające ok.2 - 3% Ce oraz modyfikatory z Bi i RE stosowane są do produkcji odlewów cienkościennych z żeliwa sferoidalnego, ponieważ zwiększają ilość grafitu oraz zmniejszają skłonność do zabielen.

Najnowszym odkryciem są modyfikatory zawierające tlen i siarkę o wydłużonym czasie działania [7,24,41].

4. Teorie zarodkowania grafitu

Zarodkowanie grafitu w żeliwie jest przedmiotem wielu dyskusji i na przestrzeni wielu dziesięcioleci przedstawiono liczne teorie na ten temat. Poniżej znajdują się krótkie wprowadzenia opisujące istotę teorii:

– *Teoria grafitu*

Według Boylesa w 1947 roku [44] grafit wyrasta z obecnego już w stopie grafitu krystalicznego o niewielkich rozmiarach. Eash [45] przedstawił ideę obszarów bogatych w Si wokół rozpuszczających się cząstek grafitu, gdy stop jest poddawany modyfikacji przy użyciu modyfikatorów na bazie Si. Rozpuszczalność C jest wystarczająco niska w tych regionach, które mogą sprzyjać wytrącaniu się grafitu, ale Feest i inni [46] wykazali, że czas rozpuszczania żelazokrzemu w ciekłym żelazie wynosi kilka sekund, a grafit tworzy się na granicy faz między rozpuszczającą się cząstką a ciekłym żelazem. Zmodyfikowali teorię i zaproponowali, że te kryształy zaszczipające zostaną zachowane w stopie pod warunkiem, że Ba lub Sr są obecne w ilościach wystarczających, aby zapobiec ponownemu rozpuszczeniu się grafitu w stopie.

– *Teoria pęcherzyków gazu*

Karasy [47] przedstawił tę teorię w 1976 roku. Według Karsaya grafit ma tendencję do krystalizacji na dowolnej powierzchni lub niedoskonałościach, takich jak pęknięcia, dziury, wtrącenia itp. Według teorii grafit może krystalizować tylko wtedy, gdy jest chroniony przez jakąś granicę faz, taką jak pęcherzyk tlenku węgla w stopie i wówczas będzie w tym pęcherzyku narastał. Pęcherzyki tlenku węgla są bardzo drobno rozproszone w stopie, a ich wielkość jest mniejsza niż 10 μm . Jednak nie jest możliwe wyhodowanie pełnego grafitu w bańce, ponieważ węgiel nie może dyfundować do ciała stałego wyhodowanego grafitu.

– *Teoria węglików podobnych do soli*

Lux w 1964 roku [48] rozważał zarówno homogeniczne, jak i heterogeniczne zarodkowanie grafitu. Według niego pewne pierwiastki, takie jak Ca, Sr i Ba, tworzą w cieczy węgliki podobne do soli, co zapewnia bliskie dopasowanie parametrów sieci do grafitu i zmniejsza energię międzyfazową między jądrem a podłożem, aby umożliwić rozległe zarodkowanie grafitu podczas krzepnięcia.

– *Teoria węglika krzemu*

Po rozpuszczeniu żelazokrzemu w ciekłym żelazie Wang i Fredriksson (1981-1984) [49,50] zaobserwowali, że kryształy SiC i cząstki grafitu tworzyły się w stopie blisko rozpuszczających się cząstek żelazokrzemu. Opracowano teorię i przeprowadzono obliczenia w celu wyjaśnienia zarodkowania grafitu i mechanizmu zanikania tych cząstek. Teoria opiera się na założeniu istnienia lokalnego przesycenia C i Si w stopie po rozpuszczeniu SiC, co zapewnia niezbędną siłę napędową dla jednorodnego zarodkowania grafitu. Efekt zanikania wyjaśniono homogenizacją C i Si w stopie poprzez konwekcję i dyfuzję.

– *Teoria tlenków/siarczków*

Wtrącenia niemetaliczne i metaliczne odgrywają ważną rolę w wytrącaniu cząstek tlenków, siarczków i azotków. Kusakawa (1988) [51] podał, że wtrącenia niemetaliczne wykazują największy efekt zarodkowania. Uważa on, że tlenki, zwłaszcza krzemionka, działają jak jądro grafitu. Do identyfikacji cząstek zarodkujących wykorzystano technikę mikroanalizy rentgenowskiej i dyfrakcji elektronów. Kilku innych badaczy zasugerowało wzrost grafitu na siarczkach, tlenkach i azotkach (Gadd [52], Jacobs [53], Muzmudar [54,55] itd.). Warrick [56] sugeruje, że jądra grafitu płatkowego i sferoidy są złożone ze złożonych tlenków i siarczków. Również Skaland [57] wysunął hipotezę, że cząstki tlenosiarczków będą miały co najmniej jeden odstęp między sieciami, który mógłby odpowiadać odstępom między sieciami grafitu. Stwarza to możliwość powstania preferowanego podłoża do wzrostu grafitu. Igarashi i inni [58] stwierdzili, że MgO/MgS otoczone przez (Mg,Si,Al)N powodują zarodkowanie grafitu. Zaobserwował również CaS, MgO i Al₂O₃ w rdzeniu oraz (Al,Mg,Si)N w powłoce otoczonej kulką grafitu. W innym artykule Igarashi i inni [59] zaproponowali hipotezę o powstawaniu cząstki FeCl_x+(Mg,Al,Si)_xO_x w rdzeniu grafitu kulkowego o wysokiej czystości. Nakae [60] przeprowadził analizę różnych sferoidów i stwierdził, że mechanizm powstawania grafitu kulkowego nie opiera się na zarodkach. Odkrył różne typy związków, takie jak (Mg,Si,Al)N-tlenki, (La,Ce,Nd)O_xS_y, FeCl_x, (Ce,La,Nd)S i SiO₂ jako związki rdzeniowe.

Campbell [61] podaje koncepcję unoszącego się bifilmu tlenkowego w stopie w obszarze przechłodzonym. Mówi, że siarczki tworzą otoczkę wokół cząstek tlenku, a następnie grafit zarodkuje cząstkę znajdującą się na bifilmie i podąża za jej wzrostem nad warstwą siarczku, aż utworzy płatek grafitu. Najczęściej obserwowanymi tlenkami, które odgrywają rolę w zarodkowaniu grafitu, są Al₂O₃, BaO, CaO, Ce₂O₃, La₂O₃, MgO, SrO, SiO₂ i MgO. Siarczki, które zaobserwowano w związku z grafitem to CaS, CeS, BaS, MgS, MnS, Mo₂S. Istnieje kilka azotków, które można utworzyć, takich jak TiN, AlN i MgN. Jednak wydajność zarodkowania grafitu jest większa na tlenkach niż na siarczkach i azotkach. Oprócz czystych tlenków zaobserwowano również tlenki złożone, takie jak MgO.SiO₂, MgO.Al₂O₃, MgO.Al₂O₃.SiO₂, CaO.Al₂O₃, MgO.CaO.SiO₂, CaO.Ce₂O₃. Al₂O₃.SrO. Istnieją złożone związki mieszanych tlenków i siarczków, które występują w połączeniu z grafitem, takie jak CaS.Al₂O₃, MnS.Al₂O₃, MnS.SrO, MnS.CaO.Al₂O₃ itp. W stopach o wysokiej zawartości fosforu możliwe jest tworzenie cząstki Mg₃P₂ podczas krzepnięcia. Jednak fosfor nie odgrywa znaczącej roli w zarodkowaniu grafitu.

5. Podstawy teoretyczne krystalizacji grafitu sferoidalnego

Proces krystalizacji żeliwa zawsze rozpoczyna się poprzez heterogeniczne zarodkowanie i wzrost zarodków. Zarodkami krystalizacji żeliwa sferoidalnego są zespoły bliskiego uporządkowania węgla lub austenitu o wielkości większej od krytycznej, do których przyłączają się kolejne atomy. Zarodek, który osiągnął wielkość umożliwiającą samorzutny wzrost w warunkach obniżającej się energii swobodnej układu nazywany jest zarodkiem krystalizacji. Wielkość promienia zarodka krytycznego jest odwrotnie proporcjonalna do przechłodzenia. Wraz ze wzrostem przechłodzenia względem temperatury równowagowej wzrasta prędkość zarodkowania fazy stałej w żelwie sferoidalnym [60,61]. Wzrost zarodków o promieniu krytycznym nazywany krystalizacją, jest związany z wydzielaniem utajonego ciepła krystalizacji, co powoduje podniesienie temperatury układu. Wobec tego, aby mogła zaistnieć nieprzerwana krystalizacja należy w sposób ciągły odprowadzać ciepło z układu [62]. Istnieje wiele hipotez opisujących krystalizację grafitu kulkowego w żelwie. Najbardziej prawdopodobne z nich zakładają, że:

- zarodki grafitu kulkowego powstają w sąsiedztwie dendrytów austenitu, który krystalizując powoduje wzbogacenie ciekłego żeliwa w węgiel,
- zarodkowanie grafitu kulkowego zachodzi w ciekłym żelwie po osiągnięciu składu eutektycznego (dla składów podeutektycznych i eutektycznych),
- w warunkach ciągłego odprowadzania ciepła wydzielenia grafitu, które osiągnęły rozmiar krytyczny zostają otoczone austenitem,
- dalszy wzrost wydzieleń grafitu jest możliwy dzięki dyfuzji atomów węgla z cieczy poprzez otoczkę austenitu.

Zarodkowanie katalityczne to rozwinięcie zarodkowania heterogenicznego i zostaje zapoczątkowane przez reakcje chemiczne lub rozpuszczania. W wyniku reakcji tworzy się nowa faza stała jako wtrącenie, bądź też warstwa przejściowa na istniejącym już w cieczy wtrąceniu niemetalicznym. Warunkiem koniecznym zarodkowania katalitycznego jest zapewnienie styku cieczy i podłoża w określonym czasie, niezbędnym dla zajścia reakcji chemicznej lub rozpuszczania. Na podstawie analizy literaturowej można założyć, że [12,13]:

- znaczenie w kształtowaniu grafitu mają pierwiastki zwiększające napięcie powierzchniowe ciekłego żeliwa. Zauważono, że grafit kulkowy krystalizuje po dodaniu do ciekłego żeliwa magnezu lub ceru, co wiąże się z podniesieniem napięcia powierzchniowego o około 60% (do 1,6 [N/m]). Pierwiastki obniżające napięcie powierzchniowe ciekłego żeliwa zakłócają krystalizację grafitu kulkowego,

- wtrącenia niemetaliczne o sieci regularnej sprzyjają krystalizacji grafitu kulkowego,
- morfologia wydzielen grafitu może być związana z prędkością wzrostu grafitu w kierunkach [0001] i $\langle 1010 \rangle$

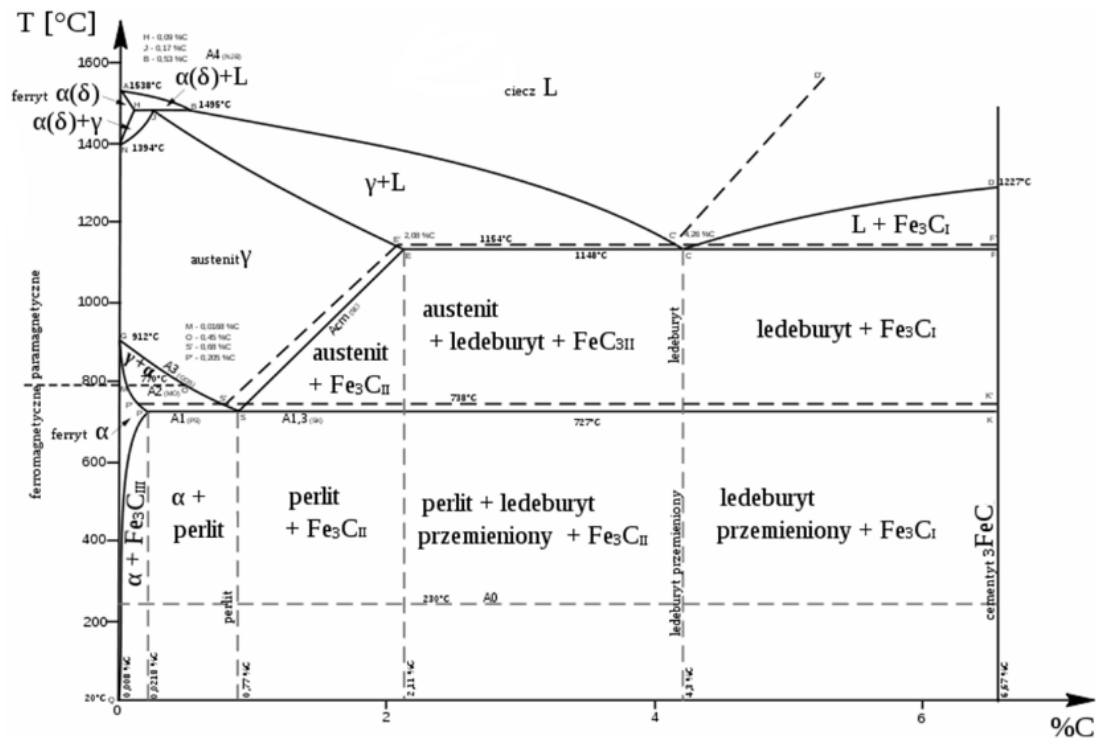
6. Krzepnięcie żeliwa sferoidalnego

Krzepnięcie jest niezwykle ważnym etapem powstawania odlewów. Mikrostruktura powstała w wyniku procesu krzepnięcia jest tą, która nada ostateczne właściwości mechaniczne materiału, gdy nie zostaną zastosowane dalsze manipulacje (na przykład obróbka cieplna). Niemniej jednak wpływ krzepnięcia na mikrostrukturę nie tylko oddziałuje na właściwości mechaniczne, ale może być również przyczyną powstawania defektów, takich jak skurcz czy porowatość [62,64].

Gdy krzepnięcie jest etapem, który definiuje mikrostrukturę żeliwa (w stanie odlewu), ważne jest poznanie i zrozumienie różnych mikrostruktur, które mogą powstać w wyniku krzepnięcia żeliwa sferoidalnego. Jednym z najważniejszych narzędzi do badania i zrozumienia rozwoju mikrostruktury są wykresy równowagi fazowej. Diagram fazowy określa różne fazy, które współistnieją w układzie równowagi, a także skład tych faz w zakresie temperatury (zakładając, że wpływ ciśnienia na termodynamikę układu jest zawsze stały). Niestety, ze względu na swoje termodynamiczne podstawy, diagramy fazowe wskazują, co powinno się wydarzyć podczas krzepnięcia, a nie to, co naprawdę się stanie, gdy na zachowanie rzeczywistego układu wpłyną procesy kinetyczne, takie jak rozpuszczanie, wymiana ciepła i zarodkowanie [63].

Żeliwa są wieloskładnikowymi stopami, które krzepną w wyniku przemiany eutektycznej cieczy w austenit + grafit (lub Fe_3C). Oznacza to, że stop zawiera więcej niż 2,11% węgla, gdy jest to górna zawartość węgla, która może rozpuścić się w austenicie. Punkt eutektyczny na wykresie osiąga się przy zawartości węgla około 4,30%. Jest to punkt, w którym ciecz krzepnie, tworząc dwie fazy stałe. Ten eutektyczny punkt przemiany może wystąpić w dwóch różnych temperaturach, zależnie od tego czy krzepnięcie odbywa się w układzie stabilnym czy metastabilnym. Temperatura przemiany 1154°C odpowiada stabilnej przemianie eutektycznej, w której węgiel krzepnie w postaci grafitu (linia nieciągła w miejscu przemiany eutektycznej na rys. 23). Temperatura przemiany 1148°C odpowiada metastabilnej przemianie eutektycznej (linia ciągła w miejscu przemiany eutektycznej na rys. 23), w której węgiel krzepnie jako cementyt (Fe_3C). Dla składów węgla wyższych niż skład eutektyczny występują również dwie linie solidus. Nieciągła linia

solidusu ponownie odpowiada krzepnięciu grafitu, a ciągła linia solidusu krzepnięciu cementytu (Fe_3C). Wszystkie stopy o zawartości węgla niższej niż 4,30% nazywane są podeutektycznymi, a wszystkie stopy o zawartości węgla większej niż 4,30% nazywane są nadeutektycznymi. Stopy zawierające 4,3% węgla nazywane są po prostu eutektykami. O ile krzepnięcie żeliwa sferoidalnego jest przemianą izotermiczną, o tyle rzadko zdarza się aby wartość równoważnika węgla CE wynosiła dokładnie 4,30%. Z praktycznego punktu widzenia, mechanizm krzepnięcia nigdy nie jest eutektyczny, lecz zawsze pod, albo nadeutektyczny. Spośród wszystkich składników obecnych w żeliwie za wyjątkiem węgla, największy wpływ na zawartość węgla w eutektyce wywiera krzem. Zgodnie z przeprowadzonymi pomiarami, 1% krzemu zmniejsza zawartość węgla w eutektyce o 0,31% (przesunięcie punktu eutektycznego w lewo na wykresie układu równowagi) [25].



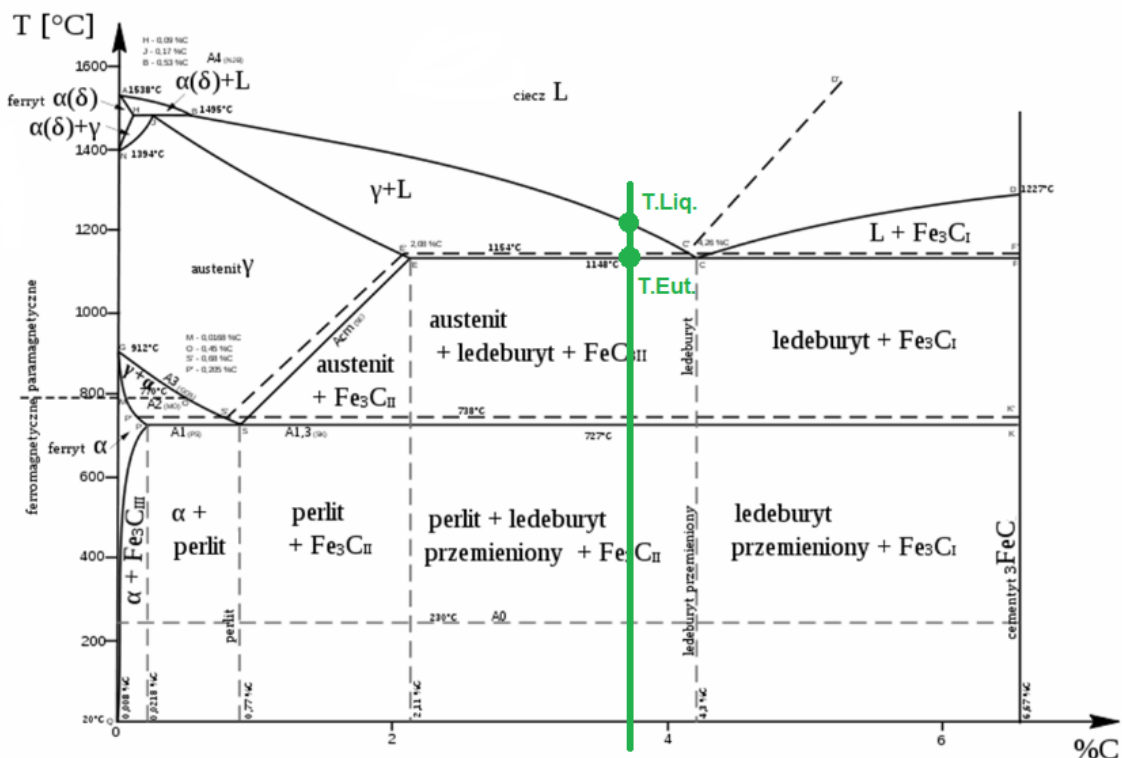
Rys. 23. Wykres równowagi fazowe Fe-C [24]

6.1. Krzepnięcie żeliwa podeutektycznego

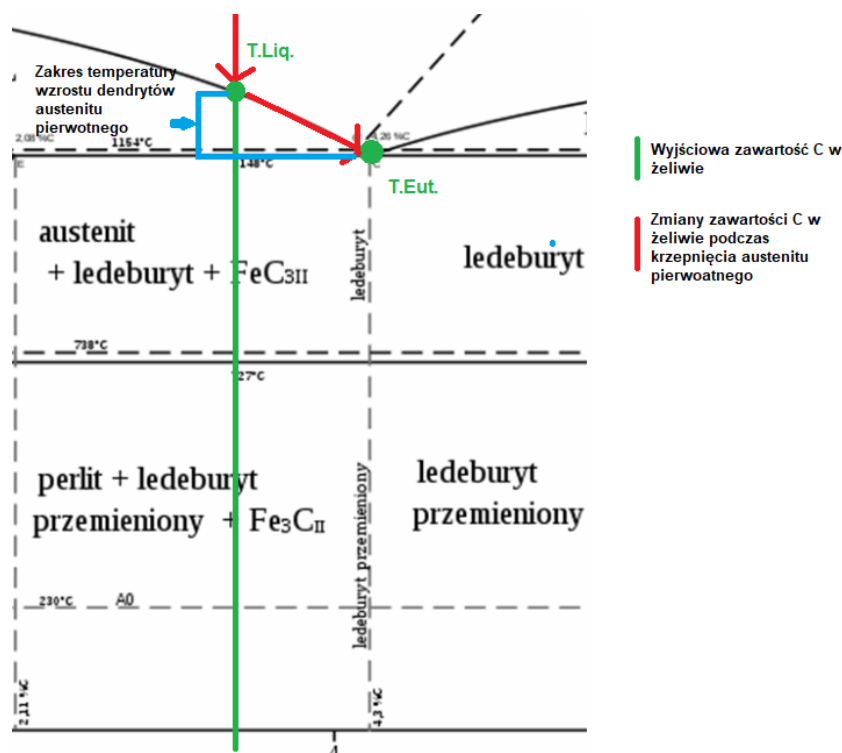
Zawartość węgla w żeliwie podeutektycznym jest mniejsza niż 4,3% (punkt eutektyczny) (rys. 24). Krzepnięcie żeliwa sferoidalnego podeutektycznego rozpoczyna się od wydzielenia dendrytów austenitu w postaci rozgałęzionych kryształów. Proces przebiega do momentu osiągnięcia przez ciecz temperatury eutektycznej lub nieco niższej. Po przechłodzeniu następuje równoczesne

wydzielanie grafitu i austenitu. Krzepnięcie eutektyki jest opisywane częściowo przez ciągły wzrost dendrytów austenitu, a częściowo przez sprzężony wzrost austenitu i grafitu, gdzie austenit tworzy otoczkę wokół grafitu. Globule grafit-austenit stykają się wzajemnie z dendrytami austenitu. Pojedyncze zespoły globuli łączą się z grupami oddzielonymi przez ciekły stop tworząc grupy nazywane komórkami eutektycznymi.

Wraz ze spadkiem temperatury poniżej linii likwidus, austenit nadal zarodkuje i rośnie. Pozostały skład stopu zmienia się wraz ze wzrostem zawartości węgla. Ten wzrost zawartości węgla w stopie jest spowodowany segregacją węgla z nowo utworzonych kryształów austenitu do stopu. Dlatego zawartość węgla w stopie będzie podążać wzdłuż linii likwidus austenitu, aż do osiągnięcia punktu przemiany eutektycznej (rys. 25) [67]. Zawartość węgla w austenicie można określić w każdej temperaturze podczas chłodzenia, odczytując zawartość węgla na osi X dla punktu przecięcia między linią danej temperatury a linią solidus dla pola austenitu. W ten sam sposób można oznaczyć zawartość węgla w pozostałym płynnym stopie w każdej temperaturze podczas chłodzenia, ale tym razem przez przecięcie linii temperatury z linią likwidusu austenitu.



Rys.24. Wykres równowagi fazowe Fe-C przedstawiający drogę krzepnięcia żeliwa podutektycznego



Rys. 25. Szczegółowy przekrój wykresu Fe-C w pobliżu punktu eutektycznego pokazujący zmiany zawartości węgla w stopie podczas pierwotnego krzepnięcia i wzrostu austenitu w żelwie podeutektycznym

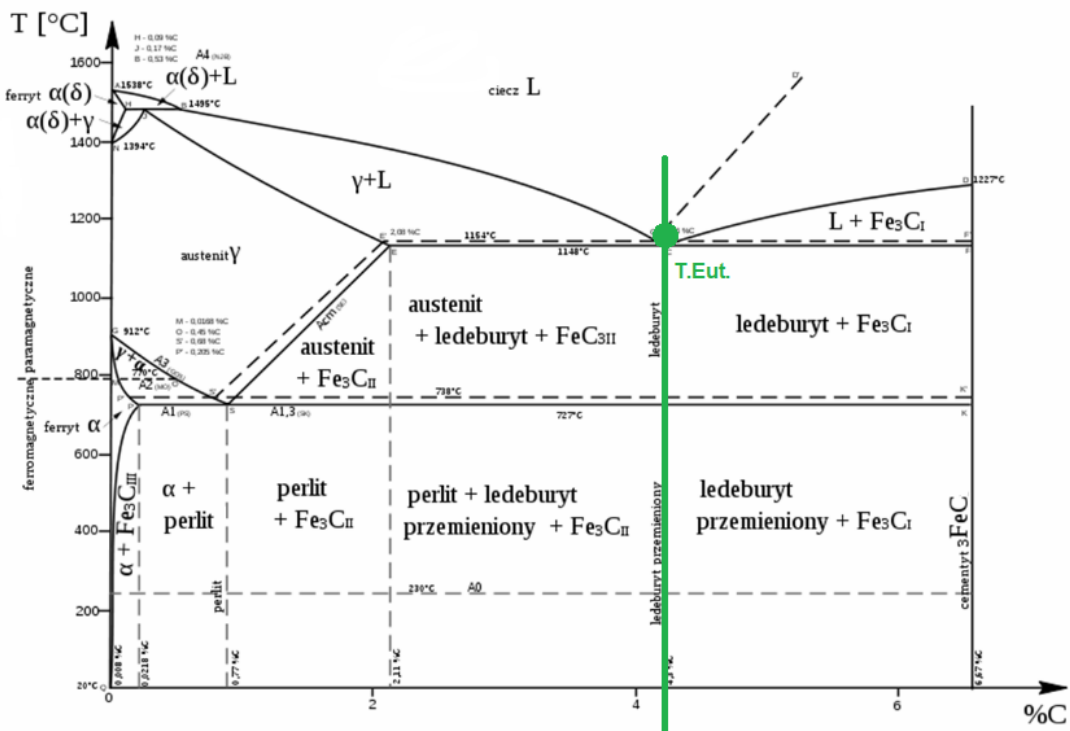
6.2. Krzepnięcie żeliwa eutektycznego

W momencie osiągnięcia przez ciekły stop temperatury przemiany eutektycznej, która jest równa temperaturze likwidus, następuje całkowite zestalenie stopu. W zależności właściwości kinetycznych stopu zajdzie przemiana stabilna (ciecz = $\gamma_{Fe} + C_{grafit}$) lub metastabilna (ciecz = $\gamma_{Fe} + Fe_3C$) (rys.26).

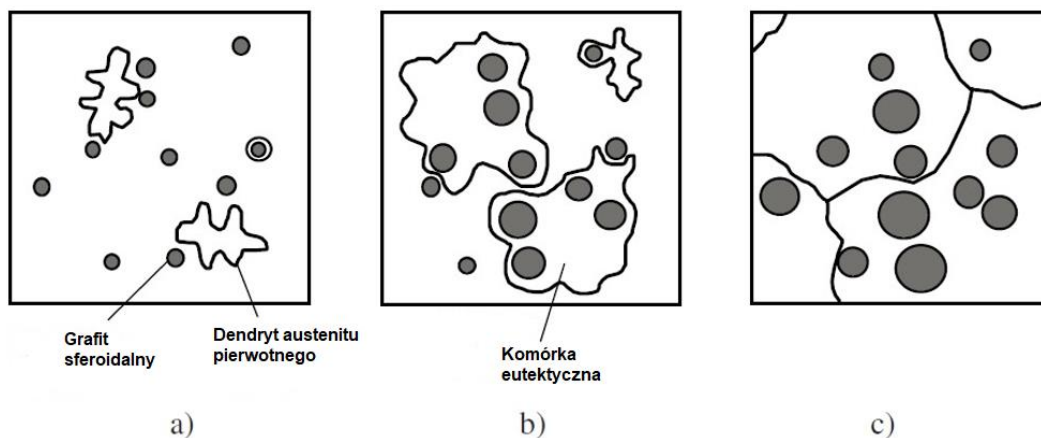
Zgodnie z modelem zaproponowanym przez D. Stefanescu, na początku przemiany eutektycznej zarówno dendryty austenitu, jak i cząstki grafitu zarodkują niezależnie w stopie (rys. 27a). W miarę postępu krzepnięcia dendryty nadal rosną, a cząstki grafitu mogą być otoczone powłoką austenitu. Uważa się, że w punkcie koherencji dendrytycznej zachodzi oddziaływanie między cząstkami grafitu a dendrytami austenitu. Oddziaływanie dendrytów austenitu i cząstek grafitu może skutkować włączeniem więcej niż jednego grafitu w jedno ziarno austenitu (rys. 27b). Uważa się, że to włączanie odbywa się za pomocą mechanizmu określanego jako pochłanianie i wypychanie cząstek [65].

Cząstka może zostać pochłonięta przez rosnący dendryt z boku ramienia dendrytu lub przez rozszczepienie końcówki dendrytu. Pchanie występuje, gdy cząstka przemieszcza się w obszar międzidendrytyczny i zostaje uwięziona w LTF

(ostatnia strefa zamarzania). Również w tym modelu, gdy cząstka grafitu otoczona jest austenitem, dalszy wzrost jest możliwy jedynie poprzez dyfuzję węgla w stanie stałym z cieczy przez powłokę austenitu do cząstki grafitu. Oczekuje się, że pierwszymi wprowadzonymi cząstkami będą te, które mają najdłuższy czas wzrostu i staną się największymi wydzieleniami. Mniejsze cząstki grafitu to te, które rosną później i zostaną później otoczone, znajdując się blisko granicy kryształu austenitu. Pod koniec krzepnięcia (rys. 27c) ziarna eutektyczne (austenit + grafit) spotykają się ze sobą, a ciecz została się, kończąc proces krzepnięcia [66].



Rys. 26. Wykres równowagi fazowe Fe-C przedstawiający drogę krzepnięcia żeliwa eutektycznego

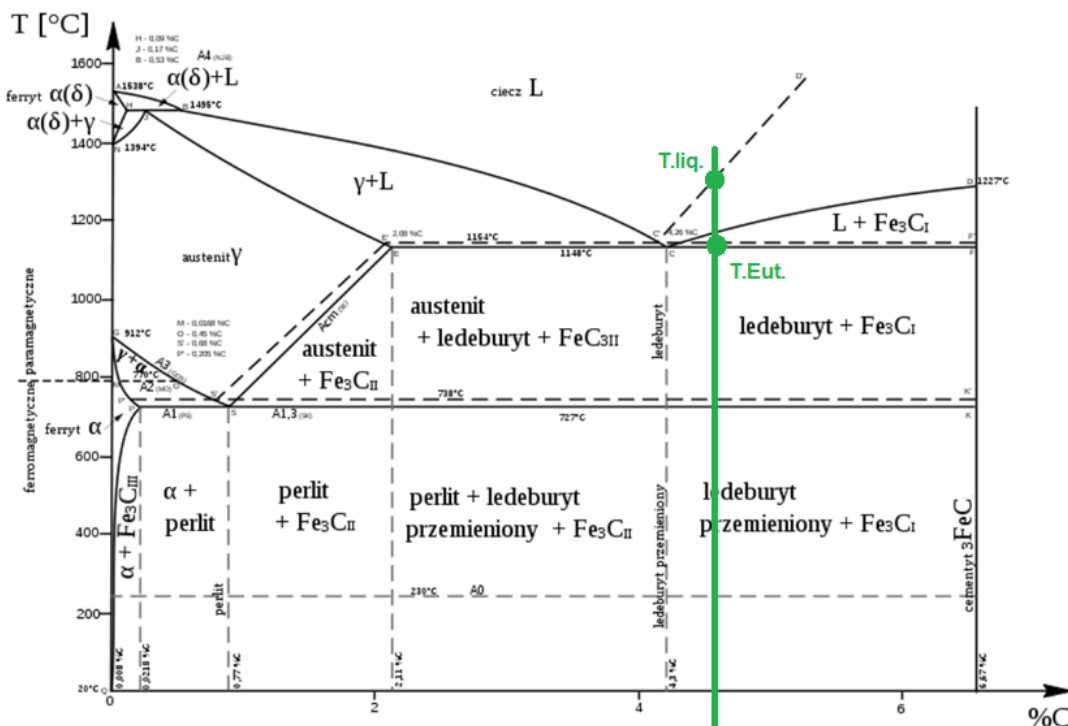


Rys. 27. Sekwencja tworzenia się komórek eutektycznych w żeliwie sferoidalnym w przypadku krzepnięcia podczas ciągłego chłodzenia wg. Stefanescu [65]

6.3. Krzepnięcie żeliwa nadeutektycznego

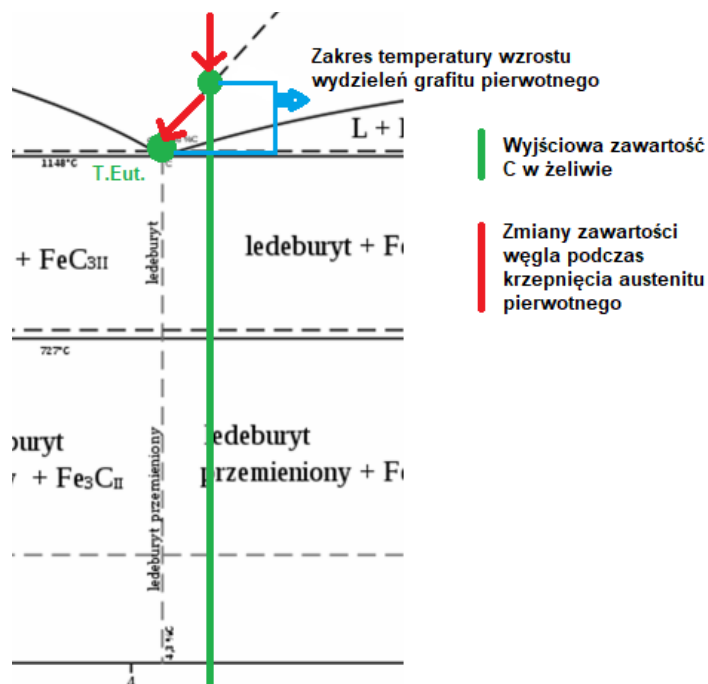
Zawartość węgla w żeliwie nadeutektycznym jest większa niż 4,3% (punkt eutektyczny) (rys. 28). Krzepnięcie żeliwa nadeutektycznego jest bardzo zbliżone do krzepnięcia żeliwa podutektycznego. Jediną różnicą jest to, że fazą pierwotną jest grafit wydzielający się w postaci sferoidalnej zamiast austenitu.

Globule grafit/austenit tworzą się warstwa po warstwie, przy czym niektóre warstwy są prostopadłe do kierunku odprowadzania ciepła. Z tym zjawiskiem nie mamy do czynienia w żeliwie podutektycznym, ponieważ fazą wiodącą się austenit. W wyniku tego rozmieszczenie globuli jest uporządkowane i zależy tylko od gradientu stężenia węgla w ciekłym stopie.



Rys.28. Wykres równowagi fazowej Fe-C przedstawiający drogę krzepnięcia żeliwa nadeutektycznego

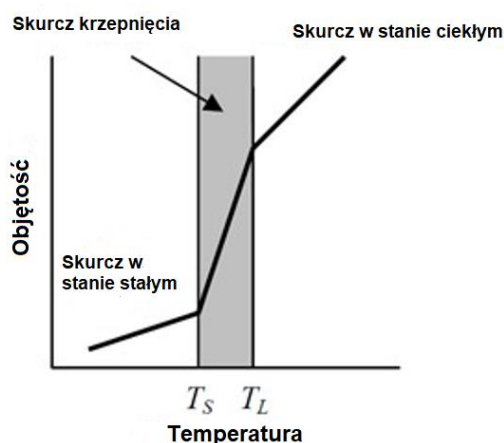
Podczas okresu krzepnięcia grafitu, pomiędzy linią likwidus grafitu a linią przemiany eutektycznej, zawartość węgla w pozostałej cieczy będzie się zmniejszać z powodu dyfuzji węgla ze stopu do rosnących cząstek grafitu. Zawartość węgla w stopie będzie następnie podążać wzdłuż linii likwidus grafitu, aż do osiągnięcia składu eutektycznego (rys. 29).



Rys. 29. Szczegółowy przekrój wykresu Fe-C w pobliżu punktu eutektycznego pokazujący zmiany zawartości węgla w stopie podczas pierwotnego krzepnięcia i wzrostu grafitu w żeliwie nadeutektycznym

7. Wady skurczowe w odlewach żeliwnych

Krzepnięcie charakteryzuje się występowaniem trzech etapów skurczu, przedstawionych na rys. 30. Skurcz w stanie ciekłym następuje przed rozpoczęciem krzepnięcia i ma na niego wpływ temperatura zalewania, ponieważ roztopiony stop kurczy się wraz ze spadkiem temperatury. Wysoka temperatura zalewania dla tych samych stopów spowoduje większą objętość skurczu cieczy. Skurcz krzepnięcia występuje podczas przemiany ciecz/ciało stałe, natomiast skurcz w stanie stałym występuje podczas dalszego schładzania materiału. Spośród trzech etapów skurczu, skurcz krzepnięcia charakteryzuje się największą zmiennością objętości, następnie skurcz w stanie ciekłym i wreszcie skurcz w stanie stałym [66].



Rys.30. Etapy zmiany objętości (skurczu) podczas krzepnięcia [66]

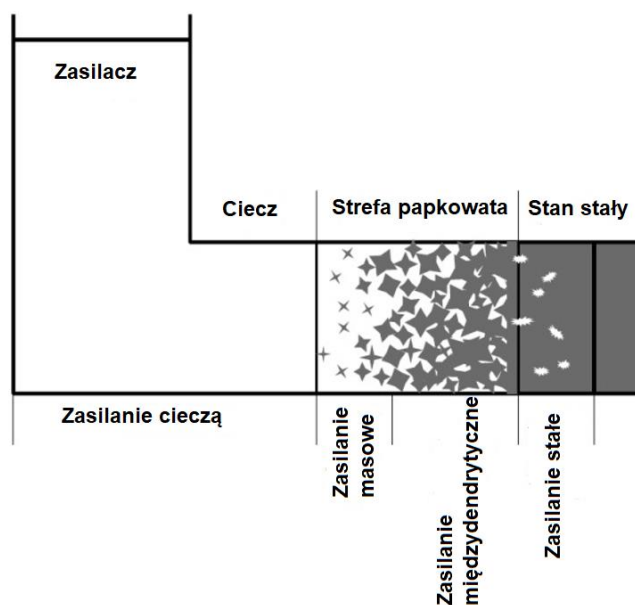
Jednak w przypadku żeliwa ta koncepcja skurczu jest bardziej złożona ze względu na wytrącanie się grafitu podczas krzepnięcia. Tabela 2 pokazuje gęstość objętościową różnych faz biorących udział w stabilnym i metastabilnym krzepnięciu żeliwa, gdzie możemy zaobserwować, że przemiana ciecz/austenit będzie obejmować skurcz, gdy objętość właściwa austenitu będzie mniejsza niż objętość cieczy. To samo dzieje się, gdy węgliki żelaza są produktem zestalania ciekłego żelaza. Jednak grafit ma objętość właściwą 3,5 razy większą niż objętość właściwa płynnego żelaza. Oznacza to, że podczas krzepnięcia grafitu nastąpi zjawisko ekspansji związane ze wzrostem cząstek grafitu.

W zależności od ilości krzepnącego grafitu i czasu wystąpienia tego rozprężania, ogólny skurcz krzepnięcia może być dodatni (zmniejszenie objętości) lub ujemny (wzrost objętości). Żeliwo sferoidalne może mieć objętościowy skurcz krzepnięcia od -4,5% do 2,7%. W porównaniu z żeliwem szarym żeliwo sferoidalne charakteryzuje się większym skurczem objętościowym krzepnięcia [32].

Tabela 2. Gęstość różnych faz biorących udział w krzepnięciu żeliwa [68,69].

Faza	Gęstość [cm ³ /g]
Płynne żeliwo [3,9%C w 1450°C]	0,143
Austenit (Fe _γ) [20°C]	0,136
Grafit (C) [20°C]	0,448
Węglik żelaza (Fe ₃ C) [20°C]	0,130

Aby skompensować skurcz cieczy i krzepnięcia, odlewy muszą mieć system odpowiedniego zasilania, który dostarcza dodatkową objętość stopu niż ta potrzebna do wypełnienia wnęki odlewu. Na rys. 31 przedstawiono model zaproponowany przez Campbella w 1969 roku dla mechanizmów zasilania, uwzględniający model makrokrzepnięcia stopu.



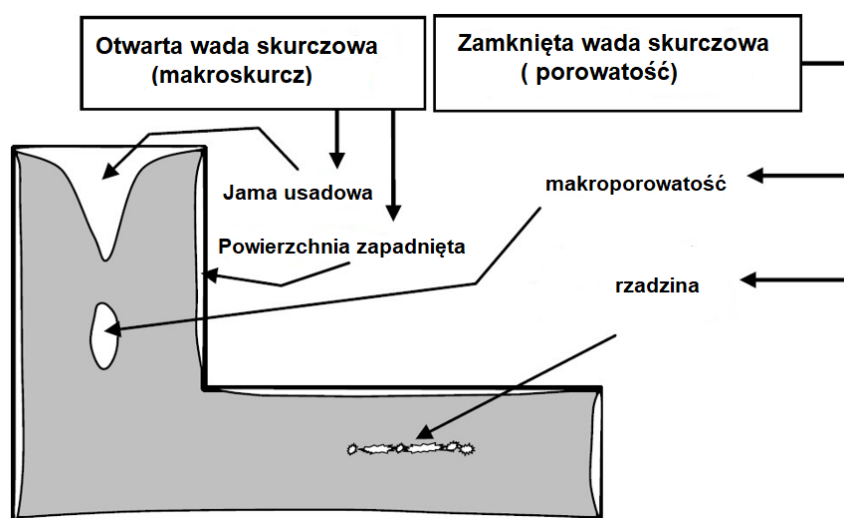
Rys. 31. Etapy zmiany objętości (skurczu) podczas krzepnięcia [65]

Model uwzględnia cztery różne mechanizmy zasilania. *Zasilanie cieczą* następuje przed rozpoczęciem krzepnięcia, a ciekły stop ma dużą płynność przez wnękę odlewniczą. *Zasilanie masowe* następuje we wczesnych stadiach krzepnięcia i charakteryzuje się spadkiem płynności stopu z powodu obecności w cieczy drobnych cząstek stałych, co oznacza pojawienie się strefy papkowatej. Po zaistnieniu spójności dendrytycznej, przejawiającej się powstaniem sztywnej struktury podobnej do wzajemnie połączonego szkieletu, rozpoczyna się mechanizm *zasilania międzydendrytycznego*, w którym przepływ stopu jest silnie uwarunkowany obecnością zakrzepłej struktury „szkieletowej” i możliwy tylko między przestrzeniami międzydendrytycznymi. Po zestaleniu stopu niemożliwe jest dalsze zasilanie płynnego stopu, a zasilanie ciała stałego jest prawdopodobnie ograniczone przez sprężyste i plastyczne odkształcenie metalu [65,66]. Punkt spójności dendrytycznej jest często uważany w literaturze za najbardziej krytyczny punkt w zasilaniu odlewu, ponieważ jest to punkt, w którym nakłada się więcej ograniczeń na płynność stopu i prędkość zasilania.

Klasyfikacja wad skurczowych odlewów nie jest zgodna, co do stosowanej terminologii. Często różni badacze i odlewnie klasyfikują te same wady, stosując różne metody klasyfikacji i terminologię. Według Stefanescu [65] defekty skurczowe dzielą się na dwie odrębne grupy, pokazane na rys. 32: otwarte wady skurczowe (makroskurcz) i zamknięte wady skurczowe (makroporowatość oraz rzadizny).

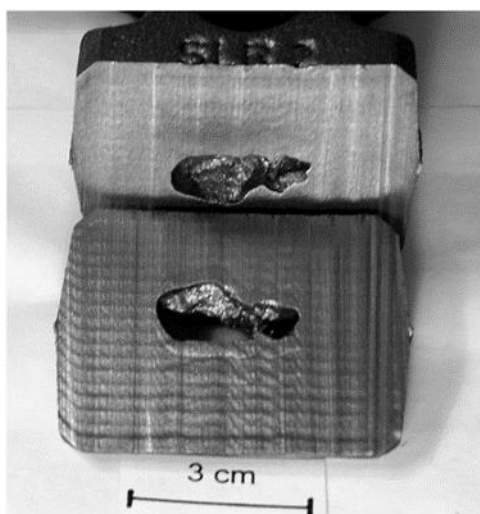
Otwarte wady skurczowe charakteryzują się jamami skurczowymi, które stykają się z powierzchnią odlewu i mogą mieć kształt rury lub po prostu powierzchnię zapadniętą (na bocznej lub górnej powierzchni odlewu). Wady te są konsekwencją

skurczu w stanie ciekłym (powierzchnie zapadnięte) oraz podczas krzepnięcia (kształt rury). Zamknięte defekty skurczowe charakteryzują się brakiem kontaktu z powierzchnią odlewu i powstają w wyniku skurczu metalu podczas krzepnięcia, w wyniku powstania strefy papkowatej. W zależności od rozmiaru defektu skurczowego można go sklasyfikować jako makroporowatość, gdy defekt jest pojedynczą dużą pustką (rys. 33) lub mikroporowatość/mikroskurcz (rys. 34), gdy wnęki są małe i połączone ze sobą (wnęki międzidendrytyczne) [78].

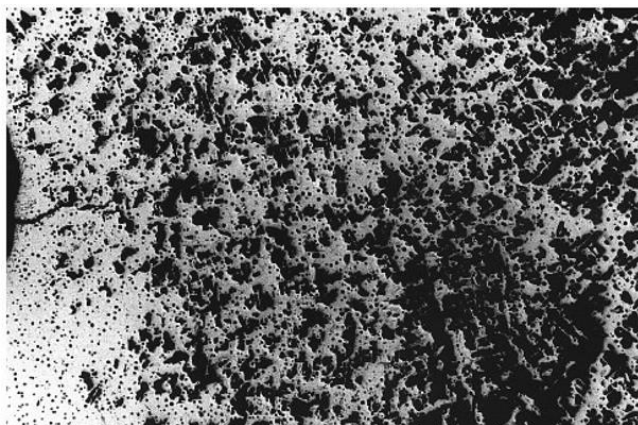


Rys. 32. Klasyfikacja wad skurczowych [65]

Hasse przedstawia w swojej książce podobną klasyfikację do dokonanej przez Stefanescu, poza różnicą terminologiczną odnośnie większej objętości skurczu zamkniętego, którą Hasse klasyfikuje jako „skurcz wewnętrzny”. Rozróżnia także mikroskurcz od mikroporowatości, biorąc pod uwagę że mikroporowatość to mniejsza skala defektów mikroskurczu, ale przyczyny tych defektów mogą być takie same [68].



Rys.33. Makroskurcz w odlewie z żeliwa sferoidalnego w obszarze wlewowym [67]



Rys.34. Mikrografia próbki odlewu z żeliwa sferoidalnego posiadającego mikroporowatość międzidendrytyczną (pow.10x, nietrawiona) [67]

8. Zastosowanie technik analizy termicznej do produkcji żeliwa sferoidalnego

Analiza termiczna jest wykonywana w metalurgii żelaza poprzez uzyskanie krzywej stygnięcia (krzywej temperatura/czas) z próbki ciekłego stopu, który stygnie do całkowitego zestalenia lub do temperatury pokojowej, w zależności od właściwości próbki, poprzez zastosowanie termopary zanurzonej w próbce. Ta krzywa chłodzenia wyraża równowagę między wydzielaniem się ciepła w próbce a transportem ciepła z próbki.

Podczas stygnięcia stopu, bez zmiany jego właściwości, transport ciepła musi być równy wydzielaniu się ciepła w próbce (po schłodzeniu stopu wydzielanie ciepła będzie ujemne). Krzywa chłodzenia będzie charakteryzować się spadkiem temperatury w czasie, z zadaniem nachyleniem (dT/dt). Transport ciepła (dQ/dt) w tych warunkach oblicza się zgodnie z równaniem 5, gdzie V to objętość próbki, ρ to gęstość stopu, a C_p to pojemność cieplna.

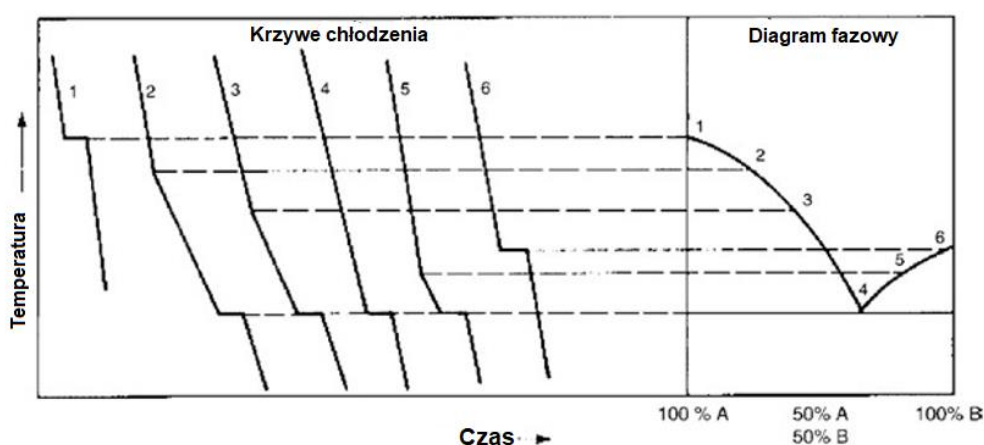
$$\frac{dQ}{dt} = V \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (5)$$

Transport ciepła musi być równy wydzielaniu ciepła w próbce. Przed i po procesie krzepnięcia jest to równoważone utratą pojemności cieplnej. Podczas krzepnięcia, przejście ze stanu ciekłego do stałego wiąże się z uwolnieniem utajonego ciepła krzepnięcia (ΔH). Dlatego podczas krystalizacji, poprzednie

równanie musi uwzględniać to zjawisko występujące w stopie. Równanie 6 zawiera człon odzwierciedlający fazę stałą tworzącą się w cieczy.

$$\frac{dQ}{dt} = (V \cdot \rho \cdot C_p + \rho \Delta H \frac{df}{dT}) \cdot \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Udział objętościowy ciała stałego utworzonego w zmieniającej się temperaturze (df/dT) i związane z nim utajone ciepło krzepnięcia, będą wpływać na szybkość chłodzenia próbki (dT/dt) dla tego samego transportu ciepła. Oznacza to, że im większa szybkość wzrostu frakcji objętościowej ciał stałych (df/dT), tym mniejsze będzie nachylenie (dT/dt) krzywej stygnięcia. Tak więc, na krzywej chłodzenia pojawi się przystanek odpowiadający procesowi krzepnięcia kryształu ze stopu. Identyfikacja tych przystanków dla różnych składów stopu jest podstawą tworzenia diagramu fazowego, jak pokazano na rys. 35, gdzie linia likwidus dla diagramu fazowego została uzyskana na podstawie ewolucji głównych przystanków krzepnięcia z krzywych chłodzenia dla różnych zawartości pierwiastka A i B [70].



Rys.35. Ilustracja zależności między krzywymi stygnięcia a wykresami fazowymi (przykład dla stopów A-B) [70]

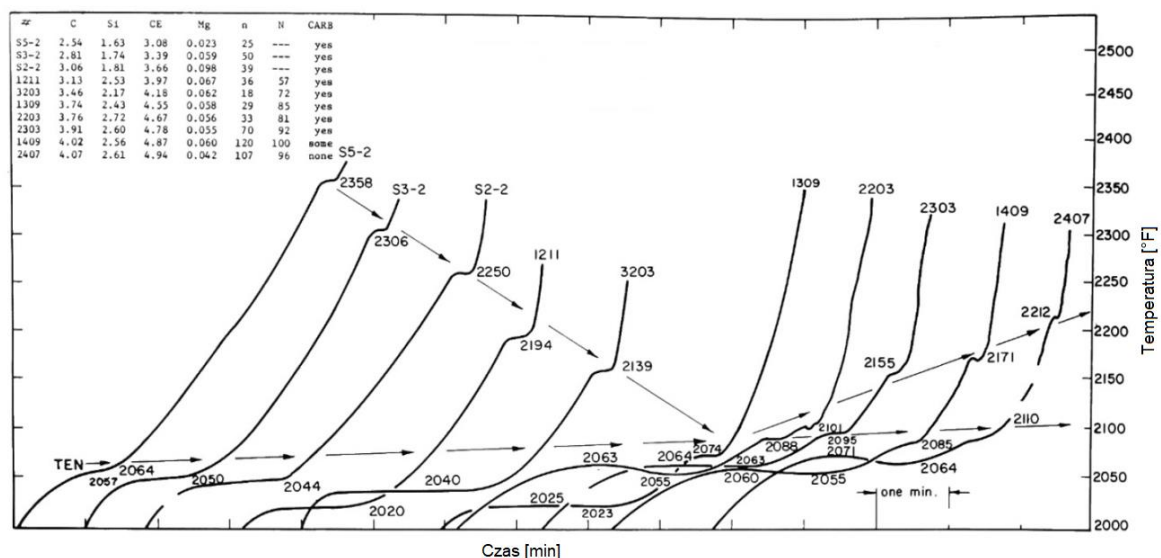
Zgodnie z równaniem 6, redukcja nachylenia krzywej stygnięcia, która tworzy przystanek, będzie zależała od natury krzepnącego kryształu ze względu na jego właściwe utajone ciepło krzepnięcia (ΔH) i udział objętościowy ciała stałego utworzonego przy zmianie temperatury (df/dT). Charakterystyki te są różne dla różnych kryształów, a zatem poprzez ocenę krzywej stygnięcia możliwe jest ustalenie związku między punktami na krzywej a kolejnością krzepnięcia różnych faz.

8.1. Interpretacja krzywych stygnięcia uzyskanych podczas analizy termicznej

Interpretacja krzywych stygnięcia wymaga długiego procesu uczenia się, opartego na manipulacji roztopionym materiałem, przeprowadzeniu testów analizy termicznej i ocenie wyników. W oparciu o ocenę przyczynowo - skutkową, zgodnie z danymi procesowymi, wynikami laboratoryjnymi i krzywymi chłodzenia, można zidentyfikować przemiany zachodzące podczas krzepnięcia.

8.1.1. Morfologia krzepnięcia

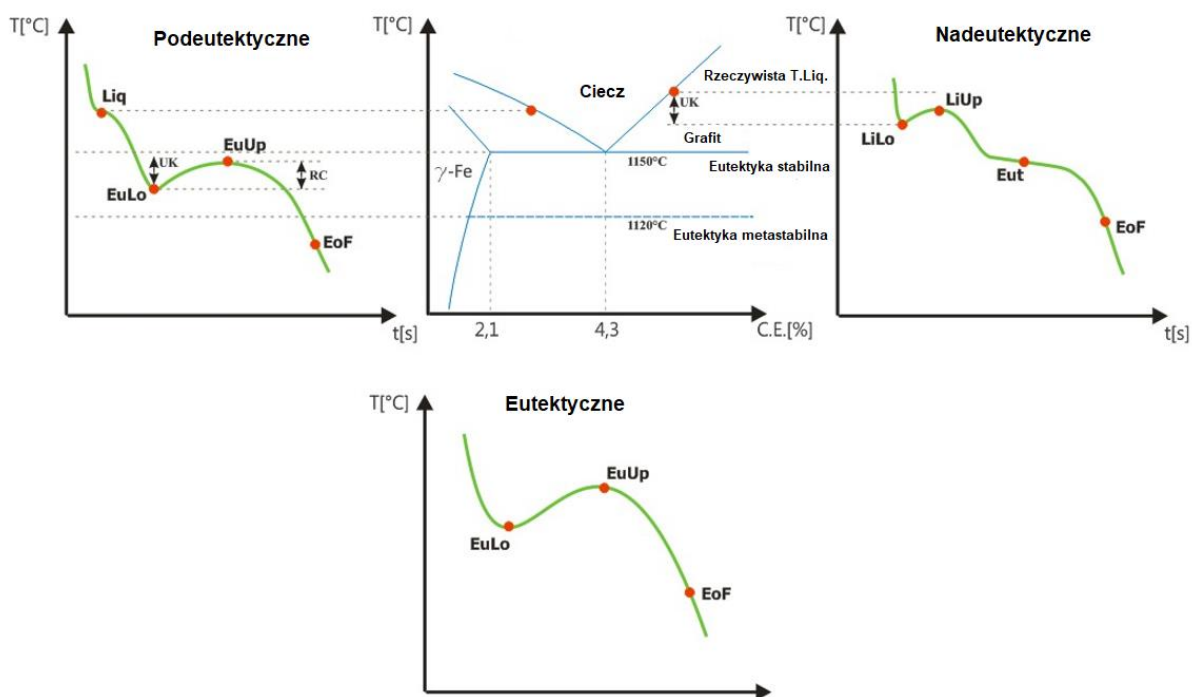
W 1974 roku Loper i inni [71] opisali zmiany krzywych krzepnięcia spowodowane przez postępujący wzrost wartości CE (poprzez jednoczesny wzrost zawartości C i Si w stopie). Wynik tego eksperymentu przedstawiono na rys. 36, na którym widać, że wraz ze wzrostem wartości CE, pierwszy przystanek na krzywej stygnięcia maleje i zaczyna ponownie rosnać dla wartości CE powyżej punktu eutektycznego. Na podstawie tych wyników można było następnie określić, że pierwsze plateau na krzywej odpowiadało temperaturze cieczy, a drugie eutektyce (choć najprawdopodobniej reprezentuje metastabilną eutektykę ze względu na silną obecność węglików).



Rys. 36. Zmiana morfologii krzywej krzepnięcia, dla wartości CE w zakresie od podeutektycznego do nadeutektycznego [71]

Dzięki ulepszeniom technologicznym na przestrzeni lat, zarówno w urządzeniach do pomiaru temperatury, jak i w systemach komputerowych, możliwe jest bardziej precyzyjne i szczegółowe pozyskiwanie krzywych krzepnięcia. Krzywe krzepnięcia ze

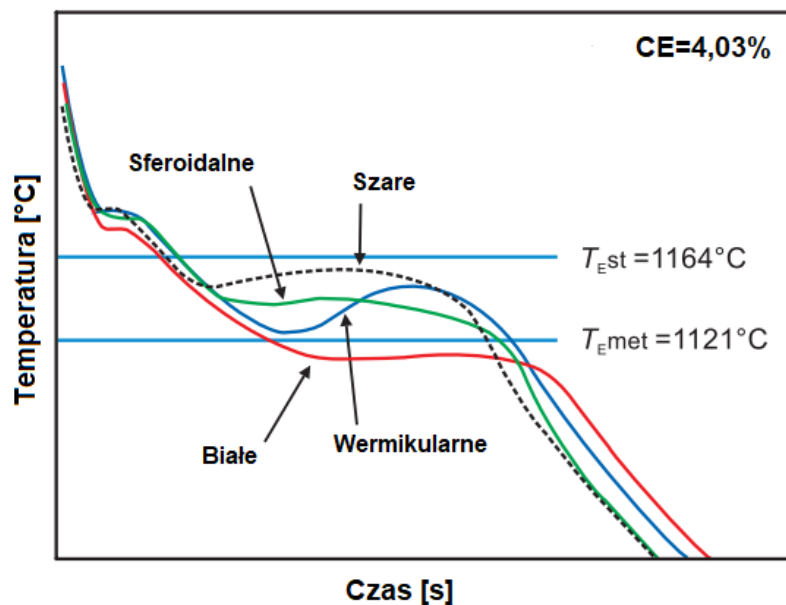
stopów podeutektycznych charakteryzują się dwoma przystankami temperatury. Pierwszy jest rozpoznawalny dzięki niewielkiemu przegięciu, które może nie mieć żadnej rekalescencji lub niewielką (maksymalnie 2°C) i która występuje w krótkim okresie czasu (do 4 sekund). To pierwsze plateau jest identyfikowane jako temperatura likwidus (Liq). Następnie temperatura spada, aż do osiągnięcia drugiego plateau, które charakteryzuje się większą rekalescencją zarówno w temperaturze, jak i w czasie, co jest identyfikowane jako przemiana eutektyczna. Po drugim plateau temperatura ponownie spada i następuje koniec krzepnięcia. W wytopach nadeutektycznych wyróżnia się również dwa główne przystanki temperatury, ale o odwrotnej charakterystyce niż w wytopach podeutektycznych. Pierwszy ma wyższą rekalescencję, a drugi jest płaski (bez nachylenia) lub ma niewielki spadek, ale nigdy nie ma rekalescencji i trwa dłużej niż pierwszy. Po drugim przystanku osiąga się koniec krzepnięcia. Pierwszy przystanek temperatury odpowiada za pierwotne krzepnięcie grafitu, a drugi za przemianę eutektyczną. Wytopy o składzie eutektycznym są łatwo rozpoznawalne, ponieważ wykazują tylko jedno duże plateau, odpowiadające przemianie eutektycznej [72,73].



Rys. 37. Kształt krzywych krzepnięcia oraz sugerowana klasyfikacja morfologii krzepnięcia podeutektycznej, eutektycznej i nadeutektycznej [73]

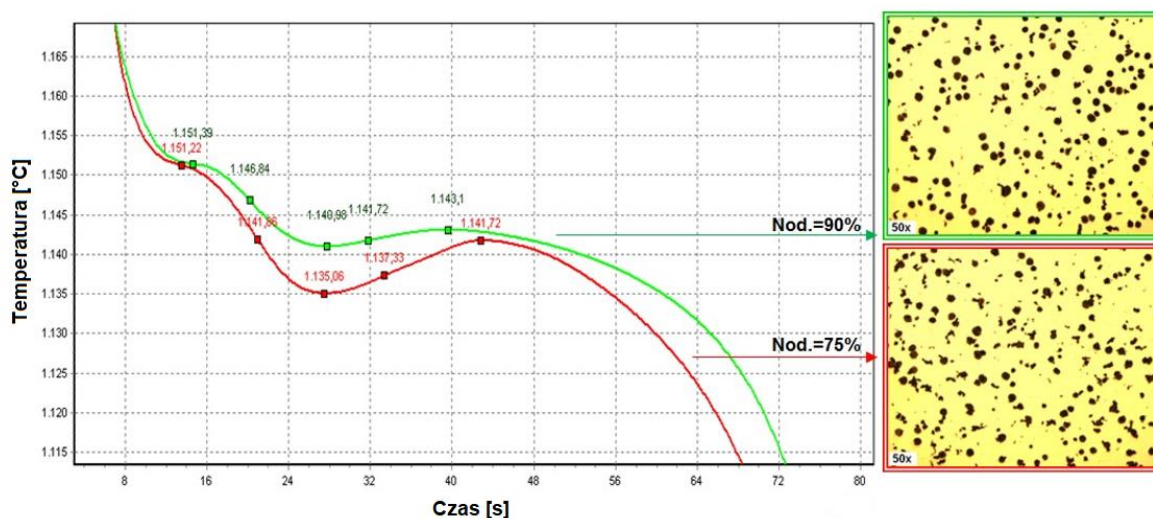
8.1.2. Prognozowanie kształtu grafitu

Istnieje wiele podmiotów dostarczających technologię analizy termicznej w oparciu o modele matematyczne, które korelują dane analizy termicznej z kształtem grafitu. Praca Loppera i inni [74] z 1967 r. pokazała wpływ na krzywe analizy termicznej dodatku ceru w celu zmiany grafitu płytkowego w grafit sferoidalny. W 1971 r. także Lopper [75] sformułował model matematyczny do przewidywania sferoidalności grafitu w odlewach z żeliwa sferoidalnego o dużych przekrojach w oparciu o analizę termiczną. Bäckerud i inni [76] oraz Stefanescu i inni [77] zastosowali tę samą zasadę, co w badaniach żeliwa o zwartym graficie, gdzie ujawnili, że żeliwo o zwartym graficie wykazuje dużą rekalescencję w porównaniu z żeliwem sferoidalnym. W 2013 Baumgart [72] przedstawił sformułowanie modelu matematycznego do oszacowania kształtu grafitu w żeliwie sferoidalnym na podstawie analizy krzywej chłodzenia z dokładnością 85% (wykorzystując tylko 3 zmienne analizy termicznej). Różnice w krzywej chłodzenia między żeliwem z grafitem płytkowym, zwartym i sferoidalnym pokazano na rys. 38.



Rys.38. Przebieg krzywych chłodzenia dla żeliwa podeutektyczne z różnym kształtem grafitu [72]

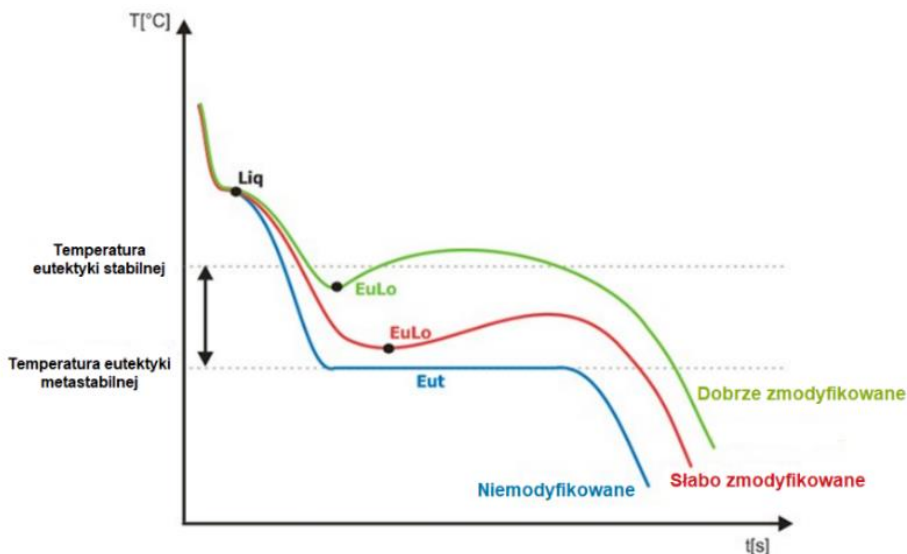
Żeliwo sferoidalne z wysokim stopniem kulistości grafitu charakteryzuje się małą rekalescencją (od 1°C do 4°C). W miarę zmniejszania się sferoidalności rekalescencja ma tendencję do wzrostu, co przedstawiono na rys. 39 [79].



Rys. 39. Krzywe krzepnięcia żeliwa sferoidalnego o dużej i małej sferoidalności [79]

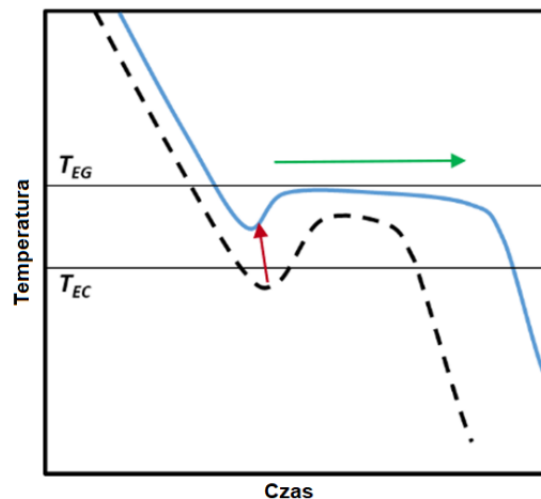
8.1.3. Ocena zarodkowania

W produkcji żeliwa, analiza termiczna jest często stosowana do oceny stopnia zarodkowania grafitu. Poprzez pomiar przechłodzenia można ocenić, czy wytop jest odpowiednio zmodyfikowany do produkcji danego odlewu. Zgodnie z zasadami zarodkowania heterogenicznego, modyfikacja spowoduje zmniejszenie ilości energii potrzebnej do zapoczątkowania zarodkowania, co w przypadku wytrącania grafitu dla wytopów podeutektycznych i eutektycznych ocenia się wielkością przechłodzenia [73]. Dla żeliwa sferoidalnego krzywa bez modyfikacji charakteryzuje się tym, że temperatura eutektyki stabilnej odpowiada temperaturze eutektyki metastabilnej co pokazano na rys. 40, często bez żadnej rekalescencji. Dodatek modyfikatora spowoduje wzrost temperatury przemiany eutektycznej.



Rys. 40. Wpływ modyfikacji na przebieg krzywych chłodzenia

Efekt modyfikacji przedstawiono również na rys. 41, pokazując krzywe chłodzenia dla żeliwa niemodyfikowanego (czarna kropkowana linia) i modyfikowanego (niebieska ciągła linia). Modyfikacja zmniejsza stopień przechłodzenia potrzebnego do powstania grafitu (czerwona strzałka). Ponadto przedłuża powstawanie i wzrost grafitu, zwiększając czas krzepnięcia (zielona strzałka).

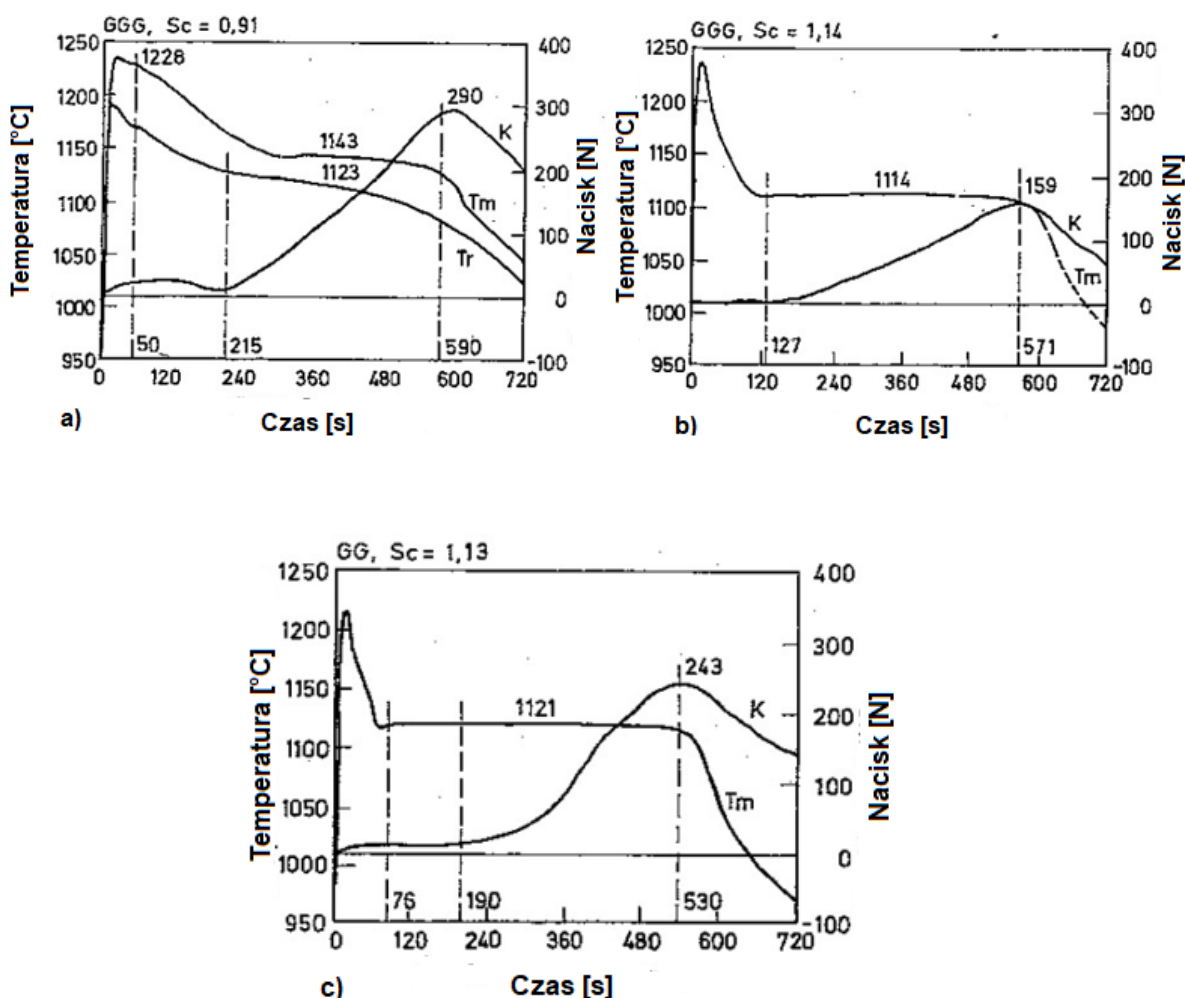


Rys. 41. Wpływ modyfikacji na krzywą chłodzenia [80]

8.1.4. Prognozowanie wad skurczowych

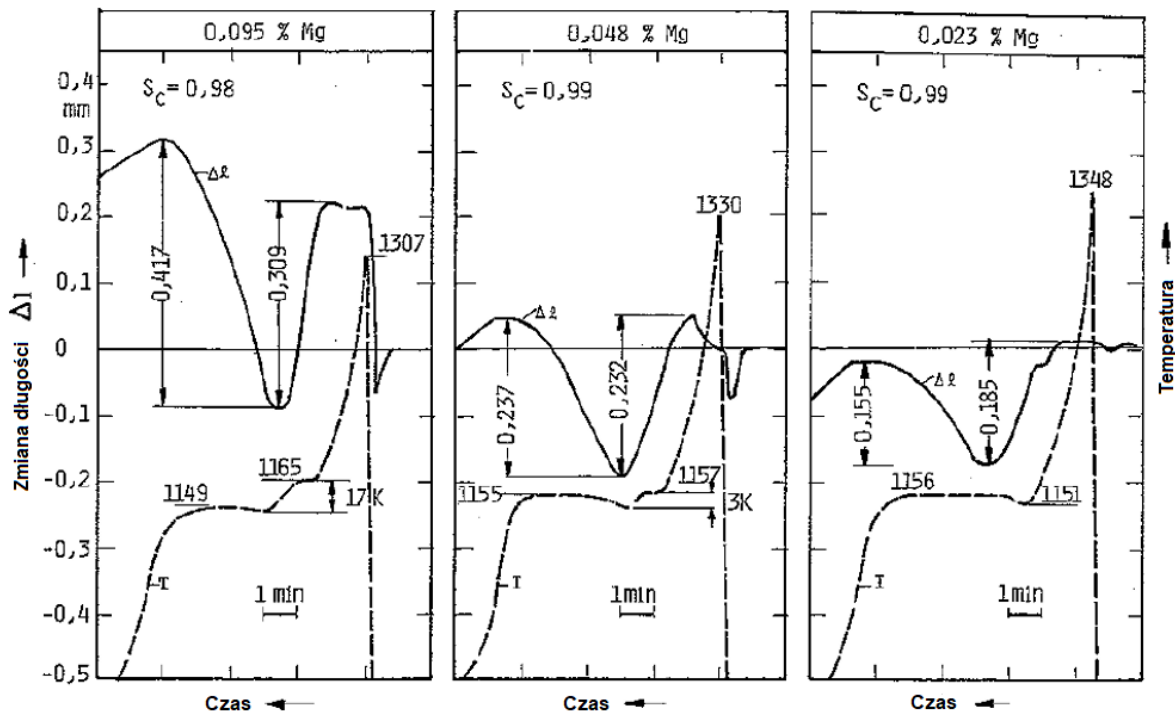
Kolejnym celem wykorzystania technik analizy termicznej w produkcji żeliwa jest próba przewidywania występowania defektów takich jak skurcz i porowatość. Na podstawie interpretacji krzywej analizy termicznej oraz oszacowania kształtu grafitu i morfologii krzepnięcia (podeutektyka, eutektyka lub nadeutektyka) przeprowadzono badania mające na celu zbadanie zależności między kształtem grafitu a ekspansją podczas krzepnięcia [82]. W zależności od kształtu grafitu i morfologii krzepnięcia, żeliwo będzie miało różną wrażliwość na skurcz, ze względu na różnice w zjawisku rozszerzania się grafitu podczas krzepnięcia. Badania przeprowadzone przez Hummera i innych [83] oraz Gedeonová i innych [81] z wykorzystaniem analizy termicznej i czujników przemieszczenia wykazały, że żeliwo z grafitem płatkowym ma większą rozszerzalność (większe przemieszczenie i nacisk na styku metal/forma) niż żeliwo sferoidalne o tym samym stopniu nasycenia eutektycznego (S_c). Według badania przeprowadzonego przez Gedeonová, nacisk na powierzchnię styku metal/forma dla żeliwa z grafitem płatkowym o składzie nadeutektycznym wynosi maksymalnie 243 N (rys. 42c), a dla żeliwa z grafitem sferoidalnym tylko 159 N (rys. 42b). To samo badanie wskazuje również, że podeutektyczne żeliwa z grafitem sferoidalnym mają wyższy nacisk na powierzchnię międzyfazową metal/forma

i większe przemieszczenie niż żeliwa nadeutektyczne (rys. 42a i b). Schmidt i inni [83] badali wpływ stopnia nasycenia eutektycznego na ciśnienie wywierane na ściankę formy, wykazując, że zarówno dla żeliwa z grafitem płytkowym, jak i z grafitem sferoidalnym ciśnienie wzrasta wraz ze wzrostem Sc od podeutektycznego ($Sc < 1$) do eutektycznego ($Sc = 1$) podczas wzrostu grafitu w przemianie eutektycznej. Stwierdzili, że ciśnienie wzrasta wraz ze wzrostem zawartości węgla w stopie. Na krzywej chłodzenia wzrost zawartości węgla jest reprezentowany przez spadek temperatury likwidus, co wskazuje, że wraz ze spadkiem temperatury likwidus, przynajmniej dla kompozycji podeutektycznych, zwiększa się ekspansja spowodowana wzrostem grafitu podczas przemiany eutektycznej.



Rys.42. Krzywe chłodzenia, nacisku i ewolucji mikrostruktury podczas krzepnięcia dla żeliwa z grafitem sferoidalnym (a i b) i żeliwa z grafitem płytkowym (c) [81]

Hummer wykazał również, że wzrost zawartości magnezu zwiększa skurcz w żelwie z grafitem sferoidalnym, gdyż zwiększa różnicę temperatur między temperaturą likwidus a temperaturą przemiany eutektycznej od 0°K do 17°K (morfologia krzepnięcia zmienia się z eutektycznej na podeutektyczną) na krzywej analizy termicznej, a co za tym idzie, skurcz na początku krzepnięcia również wzrasta z 0,185 mm do 0,309 mm (rys. 43) [83].



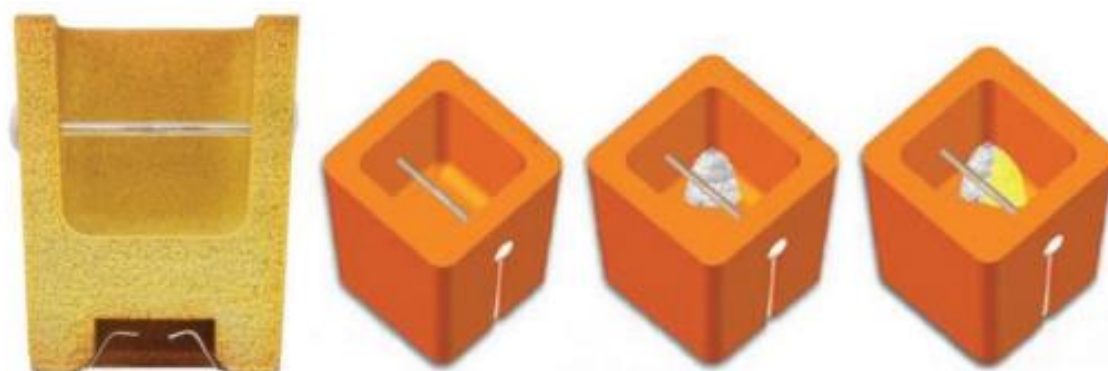
Rys. 43. Krzywe chłodzenia i krzywe dylatacji dla żeliwa z grafitem sferoidalnym wraz ze wzrostem zawartości magnezu [83]

Z pracy Hummera wynika również, że krzepnięcie żeliwa sferoidalnego charakteryzuje się początkowym silnym skurczem, a ekspansja następuje później, pod koniec krzepnięcia. Równowaga między początkowym skurczem a późniejszym rozszerzaniem wpłynie na ostateczną objętość skurczu. W przypadku żeliwa z grafitem płatkowym ekspansja jest stała podczas całej przemiany eutektycznej [83].

Niemniej jednak wszystkie te rozważania dotyczące rozszerzalności w wyniku wzrostu grafitu zależą również od rodzaju formy piaskowej użytej do produkcji odlewu. Schmitz i inni [84,85,86] wykazali w swoich badaniach nad zachowaniem się formy piaskowej podczas zalewania i krzepnięcia stopu, że to samo żeliwo wlane do formy piaskowej o różnych stopniach stabilności może skutkować powstawaniem masywnego skurczu lub brakiem skurczu, na skutek deformacji ścian formy [84].

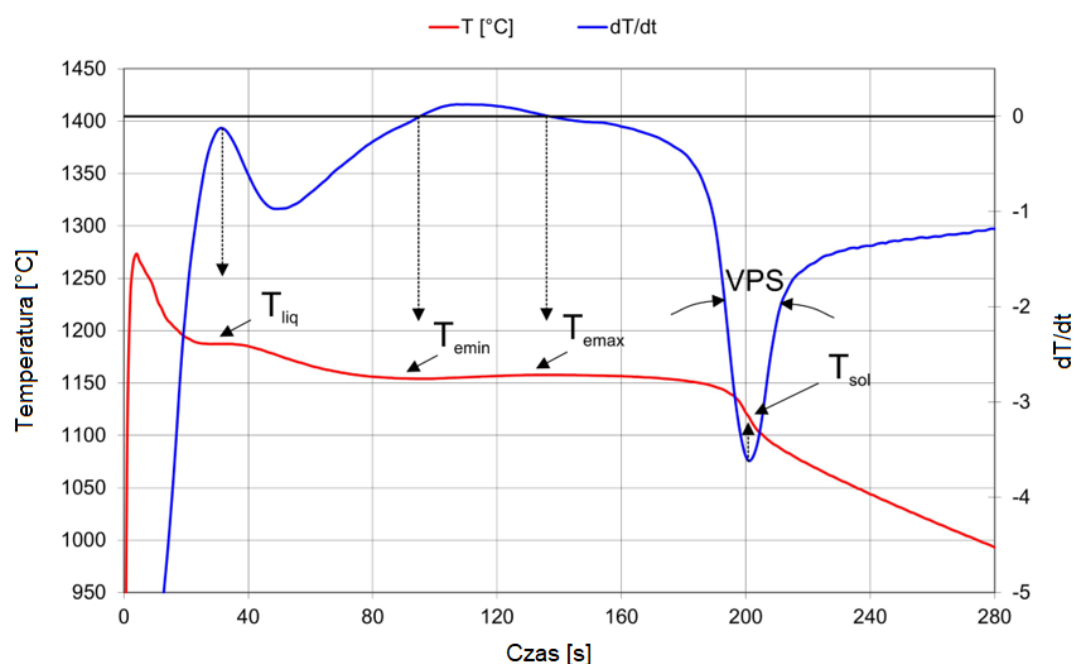
8.2. Oznaczenie parametrów analizy termiczno-derywacyjnej ATD

W odlewniach często zdarzają się sytuacje, w których podczas produkcji pojawiają się odlewy brakowe, nawet jeśli analiza chemiczna, temperatury zalewania i czasy zalewania są identyczne. Takie sytuacje są często spowodowane faktem, że proces krzepnięcia jest różny ze względu na różnice w potencjale zarodkowania i jakości metalurgicznej żeliwa. W tym celu, do znalezienia fundamentalnych przyczyn służą nowoczesne systemy ATD (DTA). Istotą badania, jak już wcześniej wspomniano jest rejestracja krzywej zmiany temperatury krzepnięcia $T(t)$ danego materiału jak i również pochodnej po czasie, uznawanej jako krzywa krystalizacji $T'(t)$. Proces analizy rozpoczyna się po wlaniu ciekłego metalu do specjalnie przygotowanego próbnika posiadającego termoelement, pozwalający na pomiar temperatury. Następnie dane z termoelementu przesyłane są do aparatury rejestrująco - przetwarzającej, a następnie zapisywane. Używane próbniki to najczęściej standardowe kubki Quick Cup z jedną termoparą pośrodku. Istnieją różne rodzaje próbników: ogólne, z Te oraz zawierające Te i S (rys.44).



Rys.44. Przykład rodzajów próbników Quik Cup dostępnych na rynku [86]

Na rys. 45 przedstawiono przykładowy wykres ATD z zaznaczonymi punktami charakterystycznymi.



Rys.45. Przykładowy wykres analizy termiczno -derywacyjnej ATD [5,89]

Rejestracja pochodnej stygnięcia odbywa się w tym samym czasie co pomiar temperatury. Dzięki krzywej wyznaczającej pochodną stygnięcia można określić parametry zamieszczone w tabeli nr 3. Najważniejsze parametry i ich oznaczenia będą wykorzystane dalszej części pracy.

Tabela 3. Opis parametrów ATD [86,87,89]

Parametr	Opis	Zalecenia wg producenta systemu ATD
Tliquidus [°C]	Temperatura w której formowane są pierwsze cząstki stałe: rozpoczyna się proces krzepnięcia. Przedstawiony jako poziomy przystanek (plateau), spowodowany wydzielaniem się austenitu pierwotnego w żelwie podeutektycznym i jako minimalna temperatura dla stopów eutektycznych	Działania jakie należy podjąć w celu skorygowania złej wartości Tliquidus zależą od aktualnego położenia na wykresie Fe-C. Zazwyczaj żeliwo wyjściowe powinno być podeutektyczne.

Temin [°C]	Minimalna temperatura osiągnięta podczas krzepnięcia eutektyki. W tym punkcie utajone ciepło krystalizacji jest równe ciepłu oddanemu podczas chłodzenia. Wzrost temperatury powoduje poprawę sferoidalności i zwiększenie ilości wydzielań grafitu oraz zmniejsza przechłodzenie żeliwa. W praktyce niski Temin wskazuje na słaby potencjał zarodkowania wytopu żeliwa sferoidalnego, co oznacza małą liczbę miejsc aktywnych do zarodkowania grafitu	Poniżej 1135°C zarodkowanie uważa się za małe i istnieje wówczas duże ryzyko pojawienia się w odlewie węglików pierwotnych. Pomiędzy 1135°C a 1145°C zarodkowanie jest uważane za optymalne, a ryzyko pojawienia się węglików pierwotnych w odlewie należy oceniać na podstawie grubości ścianki odlewu. Powyżej 1145°C zarodkowanie jest bardzo dobre i nie ma ryzyka tworzenia się węglików pierwotnych.
Temax [°C]	Maksymalna temperatura krzepnięcia eutektyki, związana z wydzielaniem utajonego ciepła krystalizacji.	-
Tsolidus [°C]	Temperatura, w której kończy się proces krzepnięcia. Wzrost potencjału zarodkowania stopu powoduje wzrost temperatury solidus. Ponadto na temperaturę solidus duży wpływ ma segregacja pierwiastków węglilotwórczych. Wzrost liczby grafitu powoduje wzrost temperatury solidus.	Poniżej 1080°C ryzyko segregacji wzrasta. Należy zbadać obecność pierwiastków segregujących i/lub poprawić zarodkowanie.
VPS [-]	Wskaźnik szybkości przejścia ze stanu półstałego w stały. Opisuje wartość kąta przez szybkość stygnięcia a jego rozwarcie koreluje z formowaniem jam skurczowych	W żeliwie wyjściowym, optymalne wartości zależą od zawartości węgla: - dla żeliwa o wysokim Ceq musi być <16 - dla żeliwa o średnim Ceq musi być <20 - dla żeliwa o niskim Ceq musi być <23 Należy zwrócić uwagę na ilość używanego modyfikatora i premodyfikatora, gdyż zbyt wysoka

		<p>ilość może pogorszyć zamiast poprawić wskaźnik.</p> <p>W żeliwie końcowym, optymalne wartości wskaźnika zależą od rodzaju żeliwa:</p> <ul style="list-style-type: none">- dla żeliwa szarego optymalne wartości: <16, <20, <23 (zależą od zawartości C) <p>Jeżeli wskaźniki są wyższe od wartości granicznych to wówczas rośnie tendencja do tworzenia jam skurczowych. W tym wypadku należy zwiększyć modyfikację.</p> <ul style="list-style-type: none">- dla żeliwa sferoidalnego , optymalne wartości mieszczą się w granicach od 35 do 55. Jeżeli wskaźniki są wyższe od wartości granicznych to wówczas rośnie tendencja do tworzenia jam skurczowych. W tym wypadku należy zwiększyć modyfikację. <p>Jeżeli wskaźniki są niższe to osnowa jest ok , ale istnieje ryzyko degeneracji grafitu. Należy kontrolować mikrostrukturę i zawartość Mg.</p>
Rec [-]	Różnica pomiędzy Temax i Temin. Powiązania z ilością formowanego grafitu.	<p>Optymalna wartość rekalescencji dla żeliwa szarego wynosi od 4 do 9°C, dla żeliwa sferoidalnego od 2 do 5°C.</p> <p>Niska wartość Rec może wskazywać na niski poziom ekspansji grafitu. To może być przyczyną powstawania porowatości. Wartość tę należy ocenić jako funkcję poziomu zarodkowania i aktualnej jednej pozycji w układzie Fe-C.</p> <p>Wysoka wartość Rec wiąże się z dużym stopniem ekspansji grafitu i może być przyczyną deformacji</p>

		formy.
HEH [-]	Szczególny parametr, który podaje dokładną pozycję na diagramie FeC, pomagając zrozumieć, czy krzepnięcie jest podeutektyczne, eutektyczne czy nadeutektyczne.	Wartość: <ul style="list-style-type: none">• 0 - 40, jeśli żeliwo jest podeutektyczne• 40-60, jeśli żeliwo jest eutektyczne• 60-100, jeśli żeliwo jest nadeutektyczne
Nucelation [-]	Zarodkowanie: Jest to szczególny parametr, który szacuje poziom zarodkowania w żeliwie wyjściowym.	Wartość może wynosić od 0 do 100: 100 to najlepsza jakość, co oznacza dobre zarodkowanie, 0 to zła jakość.

9. Podsumowanie przeglądu literatury

W części analizy literatury przedstawiono charakterystykę żeliwa, wpływ składu chemicznego na kształtowanie się struktury, własności oraz zdolności żeliwa do grafityzacji. Odpowiedni sposób topienia i przygotowanie żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji są kluczowymi etapami wytwarzania żeliwa sferoidalnego o wysokiej jakości metalurgicznej. Wysoka jakość ciekłego metalu zależy od materiałów wsadowych, technologii topienia, odpowiedniego doboru składu chemicznego, temperatury przegrzania oraz kontroli całości procesu. Szczegółowo opisano procesy modyfikacji i sferoidyzacji żeliwa, które stanowią istotę produkcji żeliwa sferoidalnego. Końcowa jakość metalurgiczna żeliwa jest wypadkową przedstawionych etapów procesu. Zarodkowanie grafitu w żeliwie jest przedmiotem wielu dyskusji i na przestrzeni wielu dziesięcioleci przedstawiono liczne teorie na ten temat. W pracy przedstawiono krótkie opisy wybranych teorii takich jak: teoria grafitu, teoria pęcherzyków gazu, teoria węglików podobnych do soli, teoria węgliku krzemu oraz teoria tlenków/siarczków. Przedstawiono podstawy krystalizacji grafitu sferoidalnego oraz mechanizmy krzepnięcia żeliwa podeutektycznego, eutektycznego oraz nadeutektycznego. Dokonano charakterystyki poszczególnych etapów skurczu żeliwa takich jak: skurcz w stanie ciekłym, skurcz krzepnięcia oraz skurcz w stanie stałym. Przedstawiono model zaproponowany przez Campbella dla mechanizmów zasilania, uwzględniający model makrokrzepnięcia stopu. Często różni naukowcy i odlewnie klasyfikują te same wady, stosując różne metody klasyfikacji i terminologię. W pracy opisano klasyfikację wad zaproponowanych przez Stefancescu. Jedną z nowoczesnych metod badań jakości metalurgicznej żeliwa jest analiza termiczna ATD. Dzięki zastosowaniu analizy ATD można określić charakterystyczne temperatury powstawania odpowiednich faz podczas krzepnięcia,

skłonność do powstawania jam skurczowych i porowatości, ilość zarodków grafitu w żeliwie, skłonność do tworzenia cementytu w żeliwie, stopień sferoidyzacji, rodzaj mikrostruktury oraz prognozowane właściwości mechaniczne. Dzięki badaniu możliwe jest minimalizacja kosztów produkcyjnych poprzez dokładną analizę jak również eliminację błędów produkcyjnych we wczesnej fazie produkcji.

Motywnym podjęcia realizowanych badań w ramach doktoratu wdrożeniowego była poprawa i stabilizacja jakości metalurgicznej żeliwa produkowanego w Odlewni Żeliwa Lisie Kąty. Dobór odpowiedniej struktury wsadu i rodzaju modyfikatora wtórnego powinien pozwolić uzyskać żeliwo cechujące się wysokimi własnościami mechanicznymi, dobrą obrabialnością oraz zmniejszoną skłonnością do powstawania wad skurczowych. Dodatkowo do badań został użyty system analizy termiczno-derywacyjnej, który powinien pozwolić na dokładniejsze zrozumienie wpływu zmiennych procesu na stan fizykochemiczny żeliwa. Rosnąca trudność i skomplikowane konstrukcje odlewów, dla których nie ma możliwości wprowadzenia nadlewów na etapie projektowania technologicznego sprawiają, że etap odpowiedniego przygotowania żeliwa staje się jedyną drogą do uzyskania odlewów zgodnych z wymaganiami. Ponadto w wielu pozycjach literaturowych można spotkać stwierdzenia, że najczęściej nie można przenosić uzyskanych w jednej odlewni wyników badań do drugiej. Specyfika produkcji odlewniczej, jak również mnogość parametrów mających wpływ na uzyskanie dobrych odlewów (jakość metalu, jakość formy, warunki krzepnięcia, kształt i wielkość odlewu) powodują, że proponowane rozwiązania i współczynniki należy zweryfikować w danej odlewni.

BADANIA WŁASNE

10. Cel, teza pracy i zakres badań

Cel badań.

Celem badań było przeprowadzenie wytopów żeliwa ze zmiennym udziałem materiałów wsadowych i przy użyciu różnych modyfikatorów wtórnych oraz określenie wpływu tych zmian na jakość metalurgiczną żeliwa w zależności od grubości ścianki odlewu.

Celem wdrożeniowym była poprawa jakości oraz zmniejszenie ilości surówki odlewniczej we wsadzie bez pogorszenia współczynnika braków produkowanych odlewów oraz rozszerzenie struktury asortymentowej o bardziej skomplikowane technologicznie części.

Teza pracy.

Odpowiedni dobór struktury wsadu i rodzaju modyfikatora wtórnego powoduje poprawę parametrów fizykochemicznych, właściwości mechanicznych, parametrów mikrostruktury oraz zmniejszenie wielkości wad skurczowych w produkowanych odlewach z żeliwa.

Zakres pracy obejmował:

1. Studium literaturowe w zakresie: materiałów wsadowych stosowanych do wytopu żeliwa sferoidalnego, pierwiastków obecnych w żeliwie, czynników wpływających na jakość żeliwa wyjściowego, teorii zarodkowania grafitu oraz mechanizmów krzepnięcia żeliwa sferoidalnego, wad skurczowych w odlewach żeliwnych oraz zastosowania technik analizy termicznej do kontrolowania jakości metalurgicznej.
2. Badania wstępne mające na celu określenie wpływu udziału procentowego surówki i złomu stalowego na skład chemiczny, właściwości mechaniczne oraz fizykochemiczne żeliwa szarego.
3. Badania zasadnicze obejmujące następujące etapy:
 - przeprowadzenie badań poziomu zarodkowania żeliwa szarego pochodzącego z różnych źródeł przy użyciu systemu analizy termiczno-derywacyjnej,
 - określenie wpływu struktury wsadu oraz grubości ścianki odlewu na parametry fizykochemiczne, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego przy wykorzystaniu odlewu schodkowego,
 - określenie wpływu różnych rodzajów modyfikatorów wtórnych na parametry fizykochemiczne, mikrostrukturę, właściwości mechaniczne oraz wielkość wad skurczowych żeliwa sferoidalnego przy wykorzystaniu próby Y typ II oraz odlewu schodkowego.

11. Badania wstępne

11.1. Przebieg badań

Celem przeprowadzonych badań było określenie wpływu materiałów wsadowych na jakość metalurgiczną żeliwa szarego. Eksperymenty prowadzono w piecu indukcyjnym o pojemności 20 kg (rys. 44). Wykonano 6 wytopów o różnym udziale surówki i złomu stalowego. Zawartość surówki zmieniała się w zakresie od 0 do 50%.

Po obliczeniu udziału materiałów wsadowych i ich odważeniu, składniki wsadu umieszczono razem z nawęglaczem w piecu. Do nawęglania zastosowano nawęglacz RANCO 9905 o zawartości węgla wynoszącej 99,2%. Po stopieniu i dodaniu FeSi75, przeprowadzono pomiar temperatury i przegrzewano metal do temperatury 1500°C. Kolejnym krokiem było zalanie próbника do analizy termiczno-derywacyjnej (próbnik QC4010 produkcji Electro-Nite z termoparą typu K), pobranie próbki do analizy chemicznej (próbnik SAF DO400 o grubości 4 mm. produkowany przez Electro-Nite) oraz zalanie próbek do badania właściwości mechanicznych. Ostatnim krokiem było przeprowadzenie zabiegu modyfikacji, wprowadzając 0,3% modyfikatora barowego do kadzi i zalanie próbników do analizy ATD. Zabieg modyfikacji został przeprowadzony wyłącznie w celu określenia zmian parametrów ATD, głównie Temin powiązanej z poziomem zarodkowania grafitu w żeliwie. Głównym założeniem było sprawdzenie w jaki sposób zmienia się minimalna temperatura krzepnięcia eutektyki po modyfikacji w zależności od udziału surówki we wsadzie oraz czy w każdym przypadku istnieje konieczność stosowania modyfikatora. Uzasadnione ograniczenie modyfikatora pozwala ograniczyć koszty produkcji żeliwa. W tabeli 4 przedstawiono namiary materiałów wsadowych zastosowanych do wykonania wytopów żeliwa. Natomiast w tabeli 5 zostały przedstawione składy chemiczne surówki i złomu użytego do wytopu.

Tabela 4. Udział materiałów wsadowych w przeprowadzonych wytopach [kg]

Materiał	W1 0%sur	W2 10%sur	W3 20%sur	W4 30%sur	W5 40%sur	W6 50%sur
Surówka [kg]	0,0	1,1	1,9	2,8	3,9	4,7
Złom stalowy [kg]	9,0	8,5	7,7	6,6	5,8	4,7
Nawęglacz RANCO 9905 [kg]	0,330	0,310	0,270	0,220	0,185	0,140
FeSi75 [kg]	0,220	0,220	0,215	0,195	0,190	0,175

Tabela 5. Skład chemiczny surówki i złomu użytego podczas wytopów [%]

Materiał	C	Si	Mn	S	P
Surówka odlewnicza	4,55	0,73	0,03	0,015	0,042
Złom stalowy	0,21	0,4	1,39	0,011	0,020

11.2. Wyniki przeprowadzonych badań

Badania składu chemicznego próbek przeprowadzono na spektrometrze plazmowym LECO GDS500A, które wcześniej przeszlifowano w celu uzyskania jednolitej gładkiej powierzchni. Uzyskane wyniki zostały zamieszczone w tabeli 6.

Obliczono równoważnik węgla CE i współczynnik nasycenia eutektycznego Sc dla wszystkich wytopów. Do obliczenia równoważnika węgla CE wykorzystano zależność [7]:

$$CE = C + 0,31Si + 0,33P + 0,40S - 0,027Mn \quad (7)$$

gdzie: C, Si, P, Mn, S – % zawartość odpowiednio węgla, krzemu, fosforu, manganu i siarki w próbce.

Natomiast do obliczenia współczynnika eutektycznego wykorzystano wzór [8]

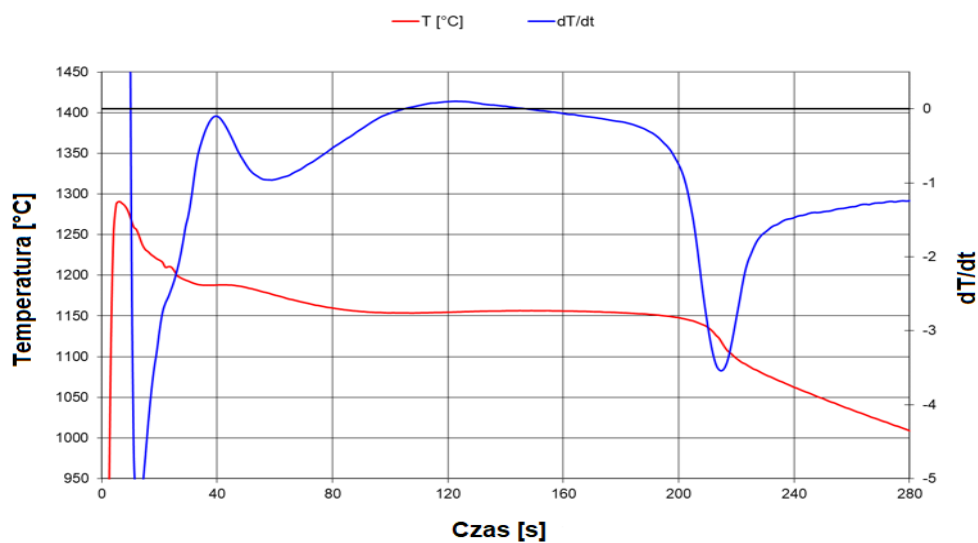
$$Sc = CE/4,3 \quad (8)$$

Tabela 6. Wyniki analizy chemicznej próbek [%]

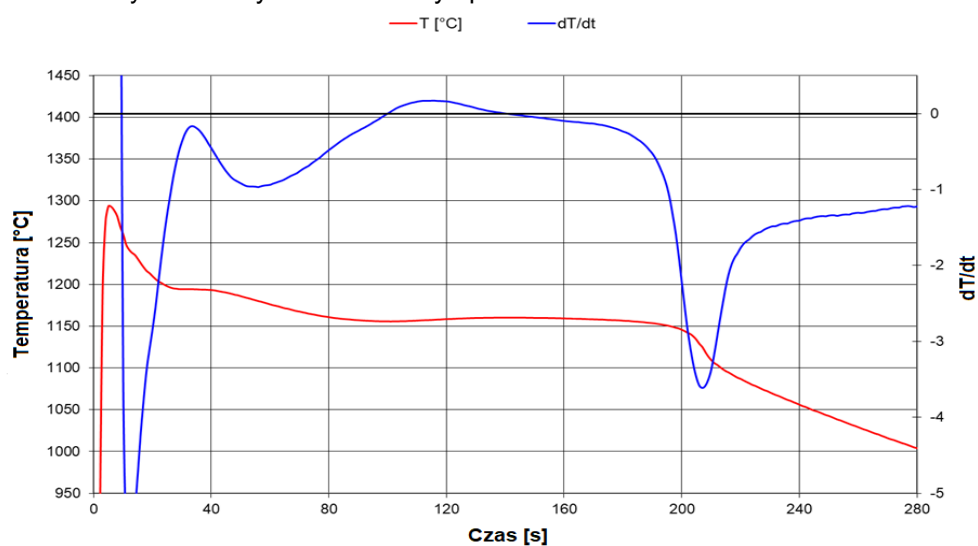
Wytop	C	Mn	Si	P	Cu	Cr	S	CE	Sc
W1 (0%surówki)	3,56	0,75	1,93	0,029	0,102	0,073	0,012	4,15	0,97
W2 (10%surówki)	3,55	0,77	2,01	0,033	0,051	0,054	0,013	4,17	0,97
W3 (20%surówki)	3,59	0,78	1,91	0,033	0,014	0,027	0,015	4,18	0,97
W4 (30%surówki)	3,53	0,77	1,95	0,036	0,050	0,063	0,016	4,13	0,96
W5 (40%surówki)	3,54	0,71	1,90	0,046	0,038	0,041	0,012	4,13	0,96
W6 (50%surówki)	3,60	0,72	1,87	0,043	0,007	0,029	0,013	4,18	0,97

Otrzymane wyniki składu chemicznego pozwalają stwierdzić, że uzyskano zbliżone zawartości pierwiastków istotnych takich jak węgiel i krzem, co pozwoliło jasno określić wpływ zmienności surówki na parametry analizy termiczno-derywacyjnej. Wprowadzenie dobrego nawęglacza powodowało jego całkowite rozpuszczenie, a efektywność wykorzystania węgla wynosiła ok. 95%. Na uwagę zasługuje również bardzo niska zawartość siarki i fosforu w wytopionym żeliwie. Biorąc pod uwagę kryterium składu chemicznego można stwierdzić, że uzyskanie odpowiedniej zawartości węgla i krzemu w żeliwie po wyeliminowaniu surówki ze wsadu nie stwarza problemów przy nawęglaniu grafitem syntetycznym i dodaniu żelazokrzemu FeSi75. Warunkiem jest uzyskanie odpowiednio wysokiej temperatury nawęglania i wysokiego stopnia wymieszania, co zapewnia topienie w elektrycznych piecach indukcyjnych.

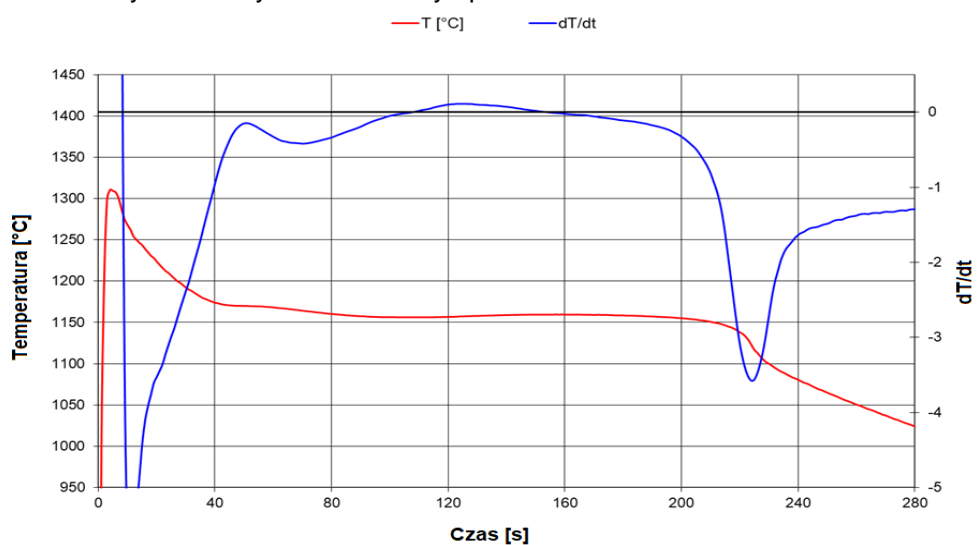
Do analizy ATD wykorzystano przetwornik rejestracji temperatury krzepnięcia i stygnięcia metalu w próbniku. Na podstawie krzywej stygnięcia obliczono jej pierwszą pochodną i wyznaczono krzywą krystalizacji. Dla części wytopów bez modyfikacji przebiegi krzywych przedstawiono na rys. 46-48, natomiast na rys. 49-51 po zabiegu modyfikacji w piecu.



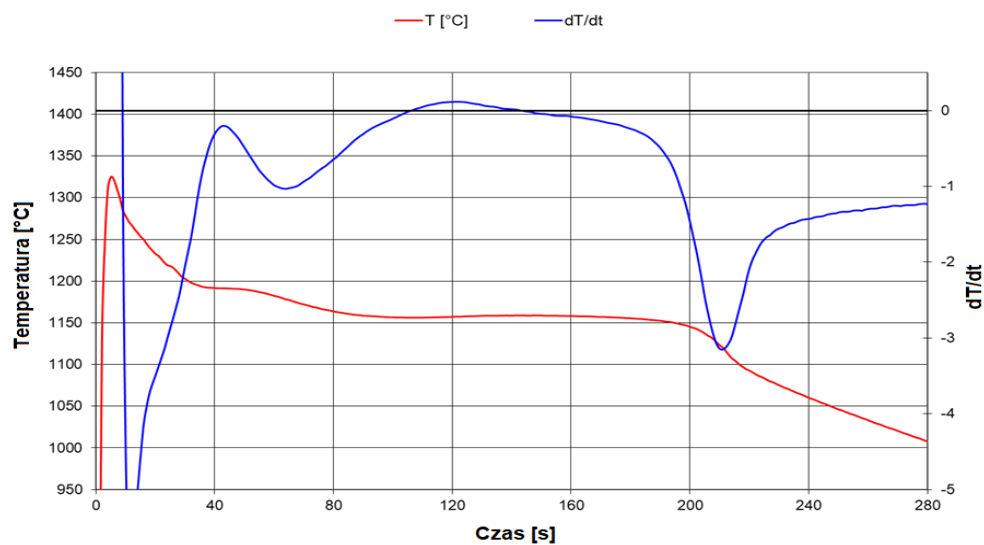
Rys. 46. Krzywa ATD dla wytopu W2 o udziale surówki 10%



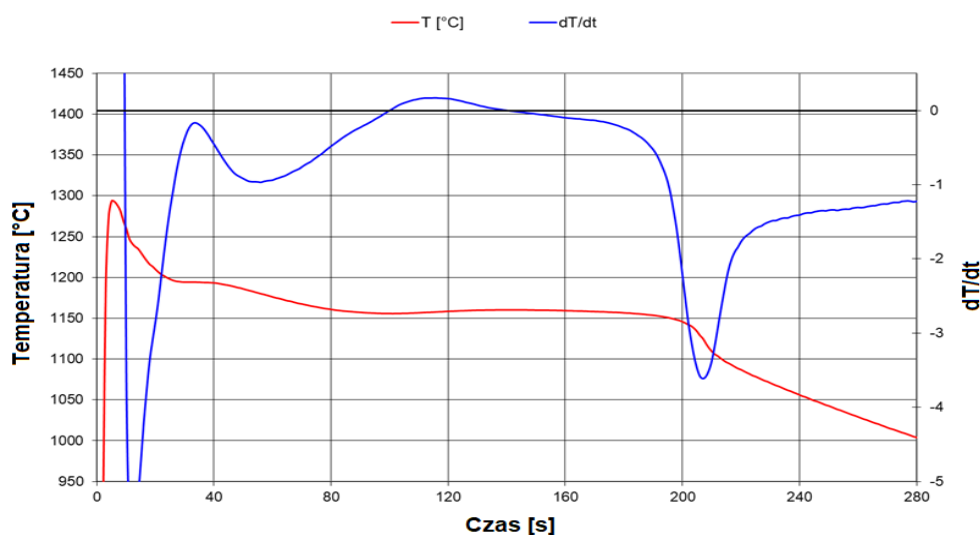
Rys. 47. Krzywa ATD dla wytopu W3 o udziale surówki 20%



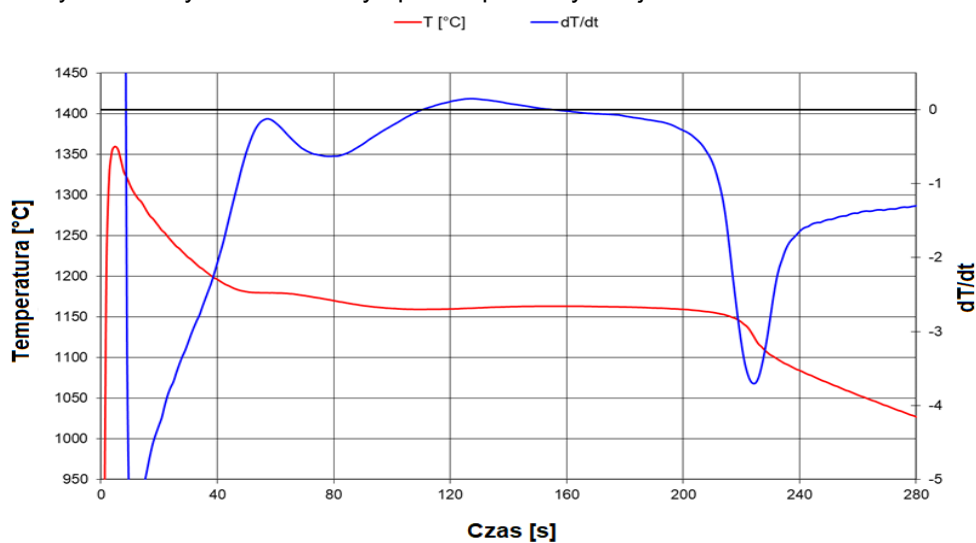
Rys. 48. Krzywa ATD dla wytopu W5 o udziale surówki 40%



Rys. 49. Krzywa ATD dla wytopu W2 po modyfikacji o udziale surówki 10%



Rys. 50. Krzywa ATD dla wytopu W3 po modyfikacji o udziale surówki 20%



Rys. 51. Krzywa ATD dla wytopu W5 po modyfikacji o udziale surówki 40%

W tabeli 7 i 8 zestawiono charakterystyczne temperatury oraz parametry wyznaczone z zarejestrowanych krzywych stygnięcia i krystalizacji dla wszystkich wytopów.

Tabela 7. Charakterystyczne parametry ATD dla poszczególnych wytopów bez modyfikacji

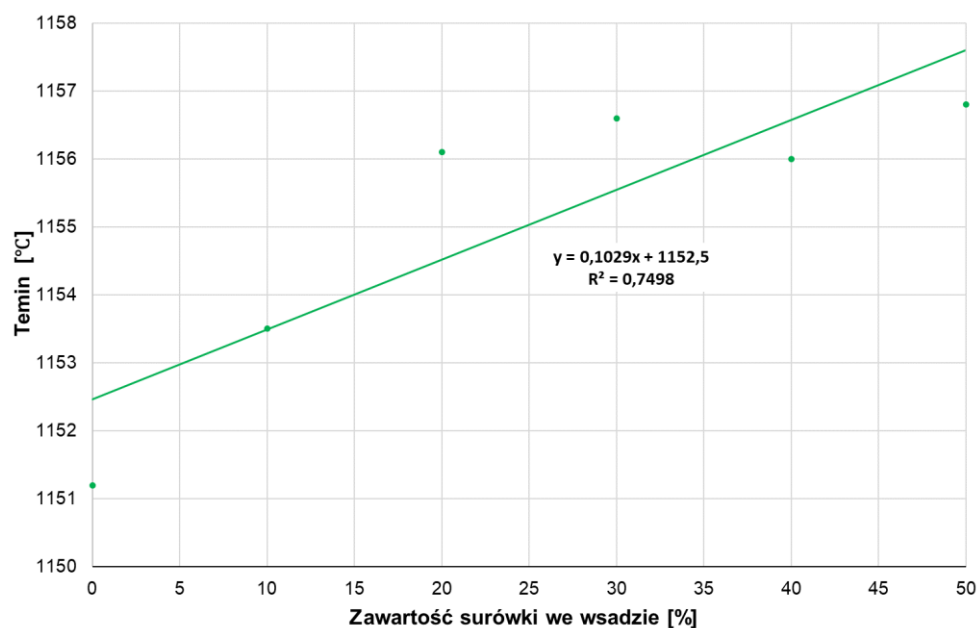
Parametry ATD	W1	W2	W3	W4	W5	W6
Tliquidus [°C]	1176,2	1187,6	1194,5	1199,7	1169,5	1174,0
Temin [°C]	1151,2	1153,5	1156,1	1156,6	1156,0	1156,8
Temax [°C]	1152,5	1156,1	1160,4	1161,4	1161,6	1162,0
Tsolidus [°C]	1109,5	1116,9	1125,4	1121,7	1122,1	1124,6
Rec [°C]	1,3	2,6	4,3	4,8	5,6	5,2
VPS [-]	18	18	18	19	19	26

Tabela 8. Charakterystyczne parametry ATD dla poszczególnych wytopów po modyfikacji

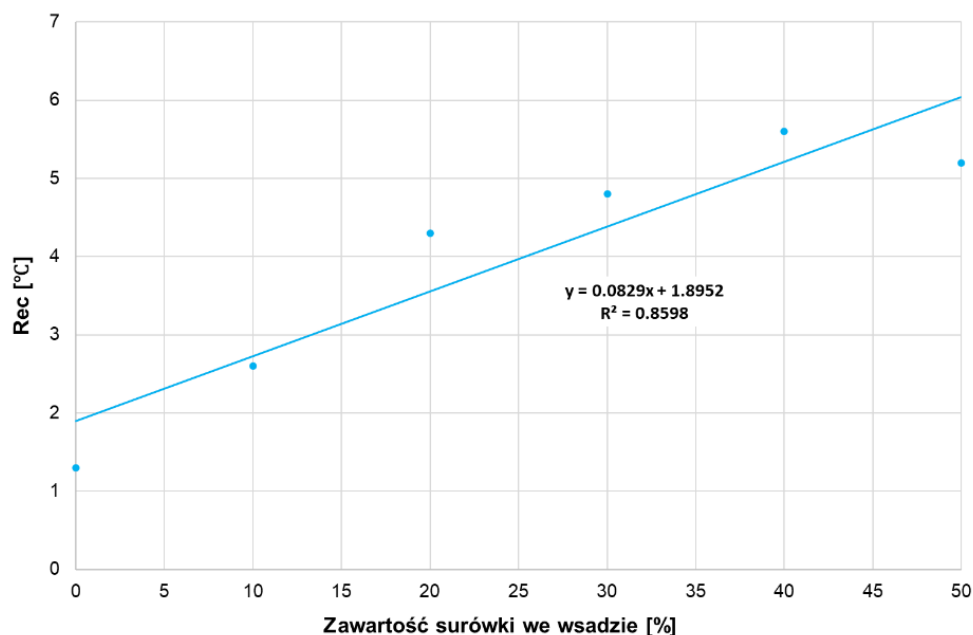
Parametry ATD	W1 mod.	W2 mod.	W3 mod.	W4 mod.	W5 mod.	W6 mod.
Tliquidus [°C]	1167,5	1191,2	1195,0	1203,5	1179,2	1211,0
Temin [°C]	1157,6	1158,2	1160,7	1161,3	1158,9	1158,1
Temax [°C]	1159,3	1158,9	1162,5	1164,0	1162,8	1161,3
Tsolidus [°C]	1115,7	1120,3	1122,5	1123,8	1121,6	1125,9
Rec [°C]	1,7	2,7	2,8	2,7	3,9	3,2
VPS [-]	21	23	19	17	16	18

Za najważniejszy wskaźnik zarodkowania żeliwa uważana jest minimalna temperatura krzepnięcia eutektyki Temin. Im wyższa jej wartość tym lepszy poziom zarodkowania. Poniżej 1135°C zarodkowanie uważane jest za niskie i istnieje duże ryzyko pojawienia się węglików pierwotnych w odlewie. Pomiędzy 1135°C a 1145°C zarodkowanie uważane jest za optymalne a ryzyko pojawienia się węglików pierwotnych jest zależne od grubości ścianki odlewu. Powyżej 1145°C zarodkowanie jest bardzo dobre i nie ma ryzyka pojawienia się węglików pierwotnych. We wszystkich przeprowadzonych wytopach osiągnięto Temin powyżej 1151,2°C. Wartość Temin wzrasta wraz z zawartością surówki we wsadzie. Najbardziej dynamiczny wzrost zaobserwowano dla wytopu z udziałem od 0 do 20% surówki. Zwiększenie udziału surówki od 20% do 50 % nie spowodowało znaczących zmian Temin (rys. 52).

Rekalescencja (Rec) jest powiązana z ilością formowanego grafitu. Zgodnie z danymi literaturowymi, optymalna wartość rekalescencji dla żeliwa szarego bez modyfikacji mieści się w granicach od 4 do 9°C. Wraz ze wzrostem udziału surówki zauważono wzrost wartości rekalescencji. Wartości zgodne z wymaganiami osiągnięto dla wytopów z udziałem surówki 20% i więcej (rys. 53).

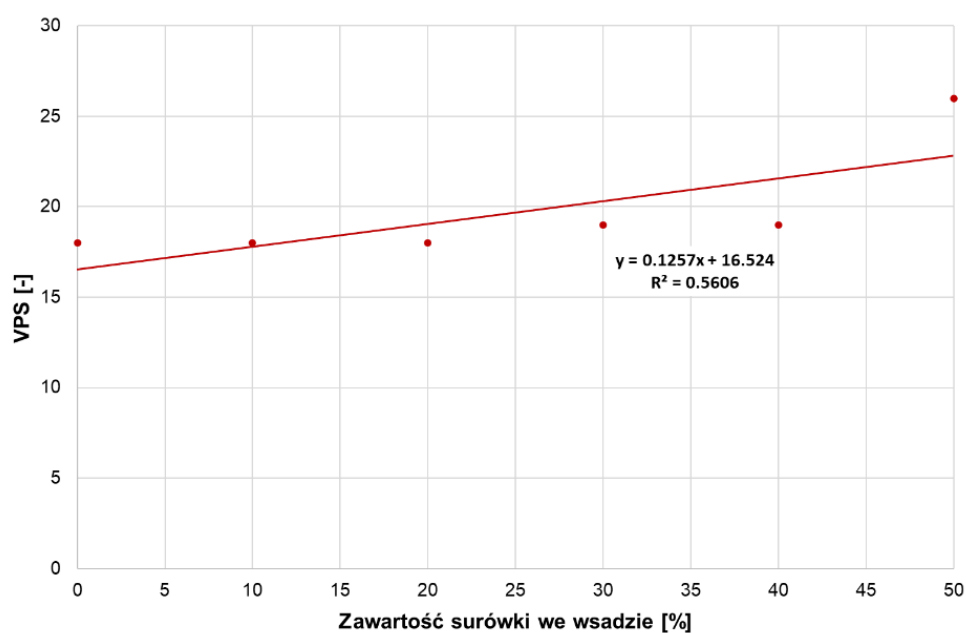


Rys. 52. Temin dla wytopów bez modyfikacji w zależności od procentowej zawartości surówki we wsadzie



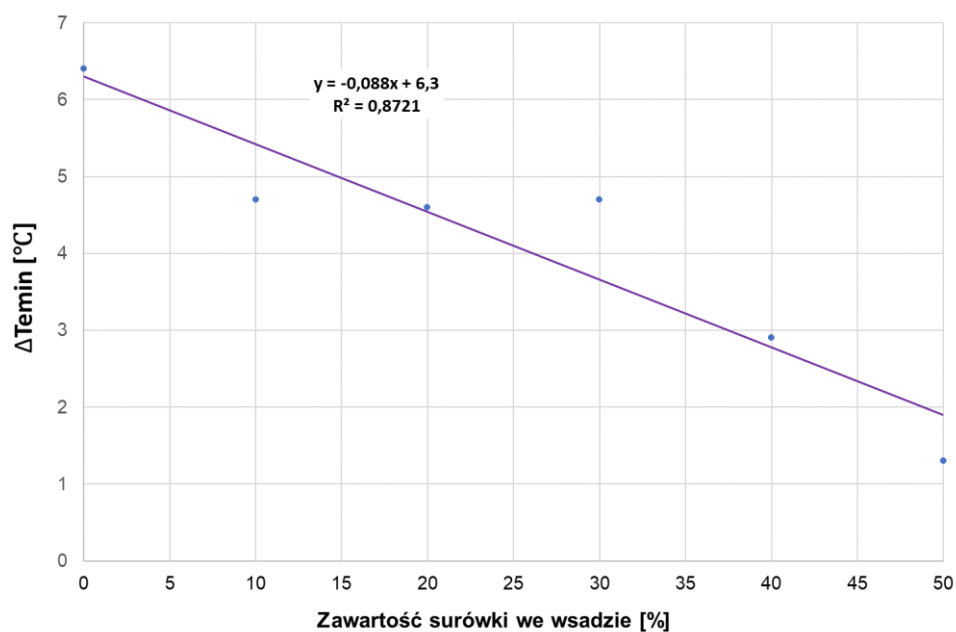
Rys.53. Rekalescencja dla wytopów bez modyfikacji w zależności od procentowej zawartości surówki we wsadzie

VPS jest wskaźnikiem szybkości przejścia żeliwa ze stanu półstałego w stały. Jest to najważniejszy parametr silnie powiązany z formowaniem jam skurczowych. Dla żeliwa szarego niemodyfikowanego optymalne wartości mieszczą się w granicach od 16 do 23. Wartości zgodne z wymaganiami osiągnięto dla wszystkich wytopów z wyjątkiem W5 (rys. 54).



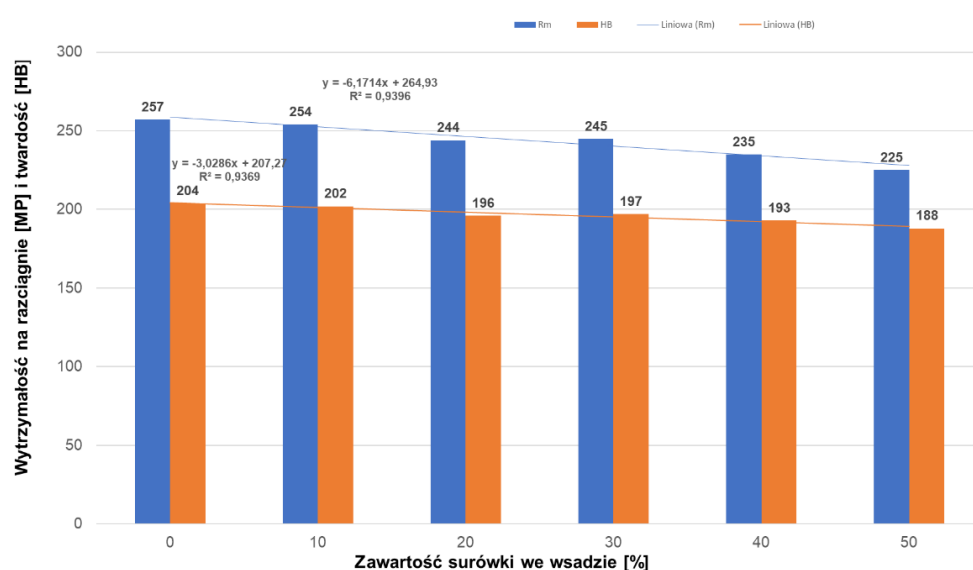
Rys. 54. Zmiany VPS dla wytopów bez modyfikacji w zależności od procentowej zawartości surówki we wsadzie

Dla porównania zmian T_{emin} po modyfikacji wyznaczono różnice ΔT_{emin} . Zależność przedstawiono na rys. 55. Wraz ze wzrostem udziału surówki, wzrost T_{emin} po modyfikacji był mniej wyraźny. Największy wzrost poziomu zarodkowania grafitu w żeliwie zauważono dla wytopu bez udziału surówki. Efekt modyfikacji dla żeliwa o najmniejszym stopniu zarodkowania grafitu w żeliwie bez udziału surówki był największy.



Rys. 55. Różnice T_{emin} przed i po modyfikacji dla wytopów w zależności od procentowej zawartości surówki we wsadzie

W celu przeprowadzenia badań mechanicznych, próbki z wytopów bez modyfikacji zostały poddane próbie statycznego rozciągania przy użyciu maszyny wytrzymałościowej. Wykonano także pomiar twardości w skali Brinella. Analizując uzyskane wyniki (rys. 56) można stwierdzić, że otrzymane żeliwo odpowiada gatunkom GJL 200 i GJL 250. Żeliwo syntetyczne, uzyskane bez udziału surówki posiada najwyższą wytrzymałość na rozciąganie i twardość. Wraz ze wzrostem udziału surówki zmniejsza się wytrzymałość na rozciąganie i twardość w sposób liniowy.



Rys. 56. Wytrzymałość na rozciąganie i twardość HB w zależności od udziału surówki we wsadzie

Na podstawie przeprowadzonych badań wstępnych ze zmienną zawartością surówki we wsadzie, można wysunąć następujące wnioski:

- niezależnie od zastosowanej kompozycji wsadowej osiągnięto wysokie wartości minimalnej temperatury przemiany eutektycznej T_{emin} dla żeliwa niemodyfikowanego świadczącej o poziomie zarodkowania grafitu w żeliwie. Wzrost udziału surówki we wsadzie powoduje podniesienie T_{emin} przez co możliwie jest obniżenie dodawanego modyfikatora zapewniającego krzepnięcie żeliwa w układzie stabilnym Fe-C,
- zgodne z wymaganymi wartościami parametru VPS dla żeliwa niemodyfikowanego powiązanego z formowaniem jam skurczowych osiągnięto dla wszystkich wytopów z wyjątkiem W6,
- wraz ze wzrostem udziału surówki we wsadzie dla żeliwa niemodyfikowanego zauważono wzrost wartości rekalescencji. Wartości zgodne z wymaganymi osiągnięto dla wytopów z udziałem surówki 20% i więcej,

- wraz ze wzrostem udziału surówki, wzrost Temin po modyfikacji był mniejszy. Największy wzrost poziomu zarodkowania grafitu w żeliwie zauważono dla wytopu bez udziału surówki, co potwierdza fakt, że stosowanie modyfikacji przy większych udziałach surówki nie jest konieczne.
- wyniki badań mechanicznych pokazują, że żeliwo syntetyczne posiada najlepsze własności wytrzymałościowe i najwyższą twardość. Zwiększanie zawartości surówki we wsadzie skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie i twardości.

12. Badania zasadnicze

Głównym celem badań zasadniczych, przeprowadzonych w warunkach produkcyjnych odlewni było podniesienie jakości metalurgicznej wytapianego żeliwa. Badania rozpoczęto od oceny skłonności żeliwa do przechłodzenia w zależności od źródła pochodzenia ciekłego metalu. Powstawanie twardego i kruchej cementsytu w strukturze odlewów cienkościennych powoduje utratę właściwości użytkowych, ze względu na kruche pękanie podczas obróbki mechanicznej. Celem było określenie przyczyn wysokiej skłonności do przechłodzenia przy wykorzystaniu próby klinowej (długość zabielenia klina) i powiązanie wyników z parametrami analizy ATD. Kolejnym etapem było określenie wpływu materiałów wsadowych i grubości ścianki na właściwości odlewu schodkowego, a jego celem określenie jak najkorzystniejszej receptury wsadu pod względem jakościowym i ekonomicznym. Badania wykonano dla różnych grubości ścianek odlewu, określając parametry analizy termiczno-derywacyjnej żeliwa wyjściowego, właściwości wytrzymałościowe oraz parametry mikrostruktury. Ostatnim etapem badań było określenie wpływu różnych modyfikatorów wtórnych na właściwości żeliwa. Celem było znalezienie modyfikatora wtórnego, który zapewni najwyższe właściwości mechaniczne, parametry mikrostruktury oraz najmniejszą skłonność do powstawania wad skurczowych. Wykorzystując system analizy ATD, prognozowaną skłonność do powstawania wad skurczowych zestawiono z rzeczywistą powierzchnią wad powstałą po przecięciu odlewów schodkowych.

12.1. Ocena skłonności żeliwa szarego do zabieleń

Skłonność żeliwa szarego do zabieleń oceniono w warunkach produkcyjnych, stosując powszechnie używany równoważnik węgla CE obliczony z zależności [9]

i na podstawie badań spektrometrycznych (CEL) oraz wartości temperatur i parametrów uzyskanych z analizy termiczno-derywacyjnej.

$$CE = C + 0,31Si + 0,33P + 0,40S - 0,027Mn \quad (9)$$

Otrzymane wyniki powiązано z długością zabielen na klinach i źródłem pochodzenia metalu wlewane do pieca dozującego, zalewającego formy. Podczas produkcji pobierano żeliwo z następujących źródeł:

- żeliwiak kampanijny z dmuchem wzbogaconym w tlen (Z1_Zel),
- proces duplex - żeliwo transportowane z pieca przetrzymującego do pieców indukcyjnych, następnie uzupełniane w dodatki węgla i krzemu po czym wlewane do pieca dozującego (Z2_Dupl),
- piec przetrzymujący - żeliwo magazynowane przez dwa dni (Z3_Pprz_2dni),
- piec przetrzymujący - żeliwo magazynowane przez dwa dni + modyfikacja 0,1% w klinie (Z4_Pprz_2dni_mod)
- piec przetrzymujący - żeliwo uzupełniane na bieżąco metalem z żeliwiaka i transportowane do pieca dozującego (Z5_Pprz),

Badania wykonano pobierając żeliwo z rynnicy pieca dozującego o składzie chemicznym potwierdzonym badaniem spektrometrycznym i zalewając kubki do analizy termiczno-derywacyjnej oraz próbę klinową. Dla żeliwa cechującego się największą skłonnością do zabielen, wykonano dodatkową próbę wsypując do klina 0,1% modyfikatora z cyrkonem. Wyniki składu chemicznego przedstawiono w tabeli 9, a uzyskane parametry ATD w tabeli 10.

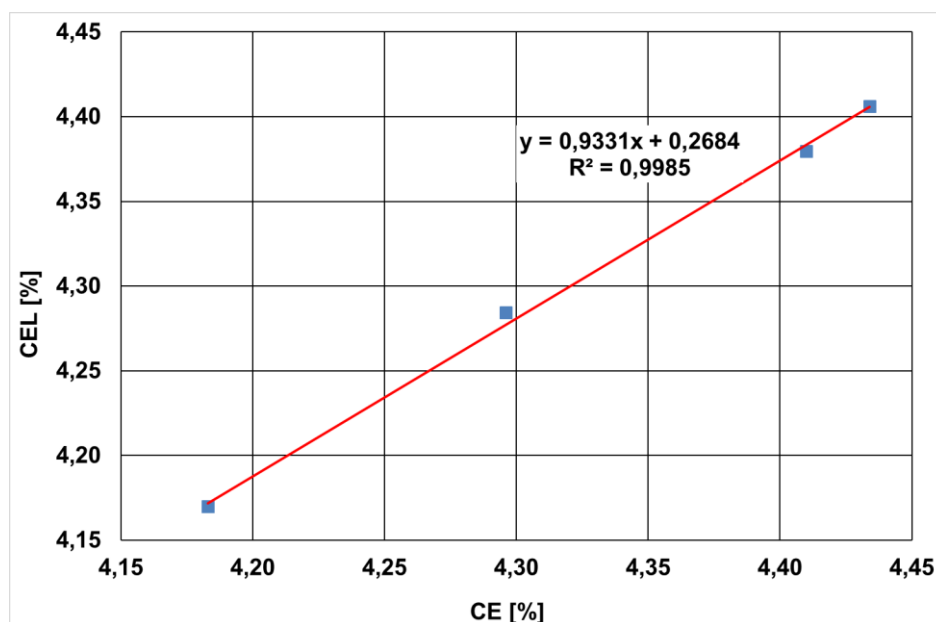
Tabela 9. Wyniki analizy chemicznej przeprowadzonych prób [%]

Źródło metalu	C	Si	Mn	P	S	CE	CEL
Z1_Zel	3,44	2,67	0,43	0,248	0,104	4,38	4,41
Z2_Dupl	3,54	2,59	0,49	0,105	0,105	4,41	4,43
Z3_Pprz_2dni	3,40	2,18	0,40	0,181	0,113	4,17	4,18
Z4_Pprz_2dni_mod	3,40	2,18	0,40	0,181	0,113	4,17	4,18
Z5_Pprz	3,40	2,43	0,40	0,264	0,137	4,28	4,30

Tabela 10. Wyniki parametrów ATD w przeprowadzonych próbach

Źródło metalu	Tliquidus[°C]	Temin[°C]	Temax[°C]	Tsolidus[°C]	Rec[°C]	VPS[-]
Z1_Zel	1150,82	1150,82	1156,24	1099,35	6,21	20
Z2_Dupl	1158,31	1140,03	1143,83	1088,94	3,81	32
Z3_Pprz_2dni	1153,67	1144,75	1144,64	1094,24	1,88	27
Z5_Pprz	1151,35	1145,47	1148,73	1099,30	3,26	32

Analizując współczynnik CE obliczony z zależności [9] oraz wskazany przez system spektrometru CEL, należy stwierdzić, że różnią się one nieznacznie. Wykres zależności CE w funkcji CEL przedstawiono na rys. 58, gdzie wyznaczono linię trendu oraz jej parametry statystyczne.



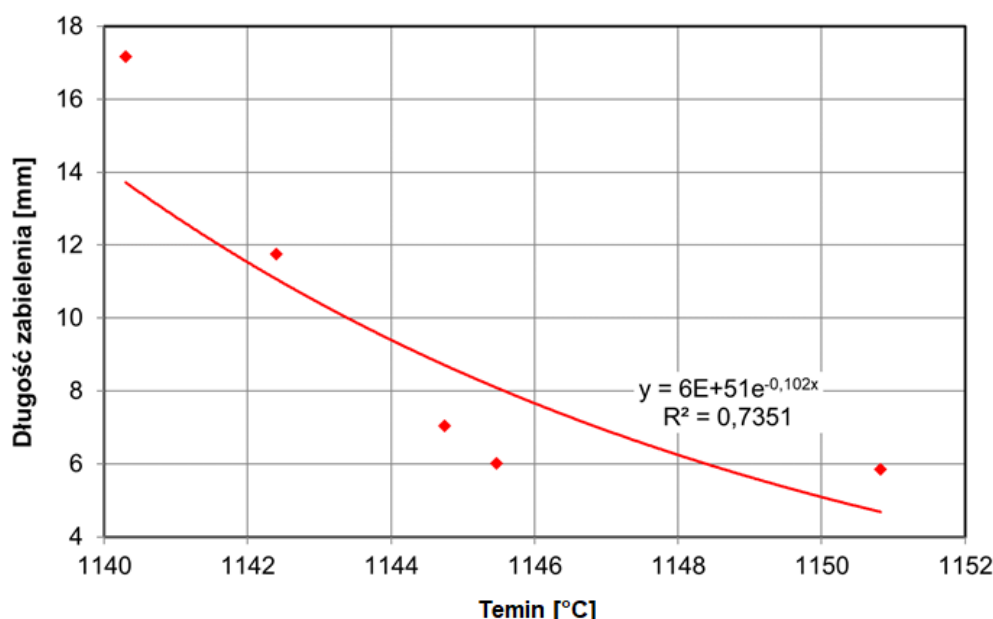
Rys. 58. Obliczony równoważnik węgla CE w funkcji uzyskanego na spektrometrze CEL

Analizując wyniki pomiarów temperatur i parametrów charakteryzujących własności fizykochemiczne uzyskanych podczas rejestracji krzywych stygnięcia i krystalizacji można zauważyć, że minimalna temperatura osiągnięta podczas krzepnięcia eutektyki (T_{emin}) zawiera się w zakresie 1140 do 1150°C. Jak już wcześniej wspomniano, zgodnie z zaleceniami producenta temperatura ta powinna wynosić powyżej 1135°C, a ryzyko pojawienia się węglików pierwotnych w odlewie należy oceniać na podstawie grubości ścianki odlewu. Analizując wartości rekalescencji oraz współczynnika VPS można zauważyć, że tylko żeliwo uzyskane bezpośrednio z żeliwiaka posiada wartości mieszczące się w zalecanych zakresach.

Tabela 11. Wyniki pomiarów długości zabielenia klina

Źródło metalu	Długość zabielenia [mm]
Z1_Zel	7,04
Z2_Dupl	5,85
Z3_Pprz_2dni	17,17
Z4_Pprz_2dni_mod	11,76
Z5_Pprz	6,02

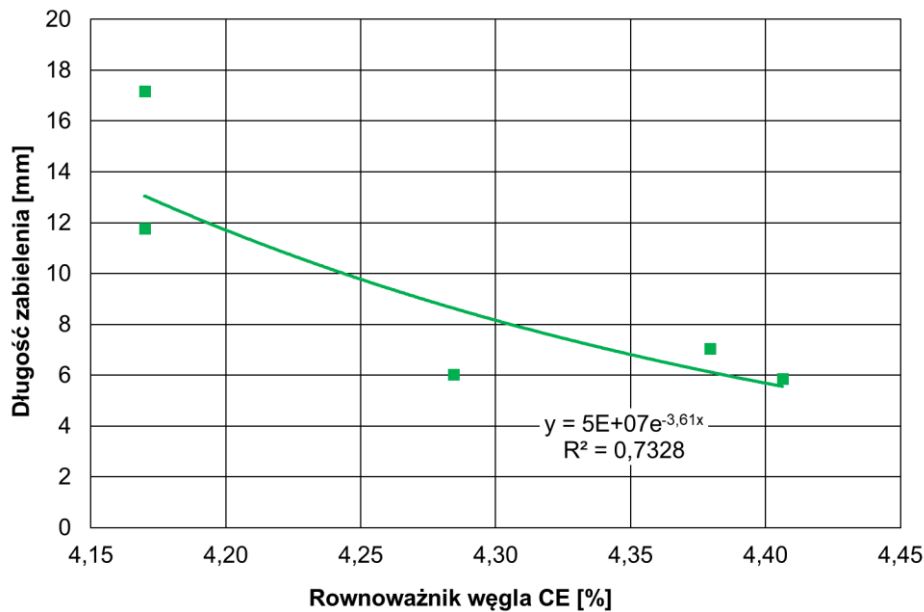
Pomiary długości zabielenia klina wykazały, że uzyskano podobne wartości dla żeliwa pobranego z żeliwiaka, pieca przetrzymującego oraz z systemu duplex. Ponad dwukrotny wzrost długości zabielenia występuje przy długim przetrzymywaniu żeliwa w piecu (2 dni). Przetrzymywanie metalu powoduje spadek jego jakości oraz zdolności do zarodkowania grafitu, co wykazują wskaźniki uzyskane na podstawie krzywych ATD.



Rys. 59. Długości zabielenia klina w zależności od temperatury Temin

Na rys. 59 przedstawiono zależność ilustrującą wpływ Temin na długość zabielenia klina. Wraz ze wzrostem Temin spada długość zabielenia. Oznacza to, że należy tak prowadzić proces metalurgiczny, aby Temin nie spadała poniżej 1145°, ponieważ wówczas następuje wyraźny wzrost długości zabielenia związany ze znacznym pogorszeniem się stanu fizykochemicznego żeliwa.

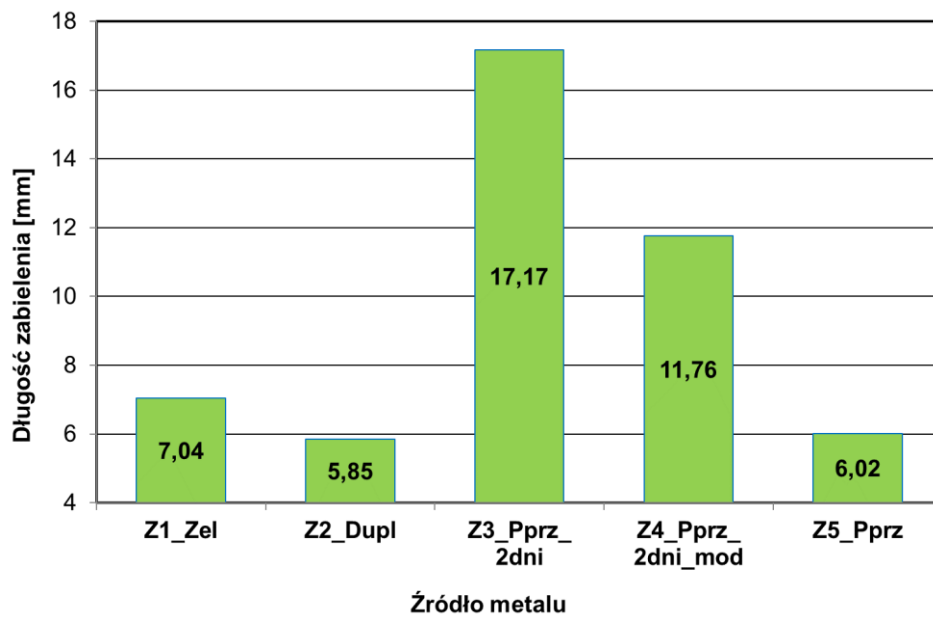
Skład chemiczny nie odzwierciedla stanu fizykochemicznego żeliwa co pokazuje rys. 60. Wyższy równoważnik węgla nie oznacza lepszej jakości metalurgicznej i mniejszej skłonności do zabielenia. Klin zalany żeliwem o równoważniku węgla CE równym 4,28 % posiada w swojej strukturze mniej węglików w porównaniu do klina odlanego z żeliwa o równoważniku węgla 4,38%. Pomimo, że pochodzenie żeliwa jest niemal identyczne (piecem topialnym jest żeliwiak kampanijny), to różnic należy się doszukiwać w temperaturze przegrzania żeliwa.



Rys. 60. Długości zabeleń klina w zależności od równoważnika węgla CE

Wpływ źródła pochodzenia żeliwa na długość zabeleń został przedstawiony na rys.61. Najmniejszą skłonnością do zabeleń cechuje się żeliwo pochodzące z procesu duplex, a największą żeliwo z pieca przetrzymującego magazynowego przez dwa dni. Proces duplex charakteryzuje się tym, że skład żeliwa przed wlaniem do pieca dozującego jest uzupełniany w takie pierwiastki jak węgiel i krzem, które są zarodkami grafitu i poprawiają kondycję wyjściową ciekłego metalu. W przypadku żeliwa magazynowanego w piecu przetrzymującym, czas i temperatura negatywnie wpływa na jakość metalurgiczną z powodu degradacji zarodków grafitu. Z drugiej strony efekty przetrzymania ciekłego żeliwa w wysokiej temperaturze nie są procesami nieodwracalnymi. Poprzez zabiegi technologiczne takie jak wprowadzenie modyfikatorów, premodyfikatorów, SiC czy nawęglaczy, możemy poprawić potencjał zarodkowania i zmniejszyć lub uniknąć problemów z zabeleń. Pozytywny wpływ działania modyfikatora widać już po dodaniu 0,1%. Pozwoliło to zmniejszyć długość zabeleń z 17,17 mm na 11,76 mm co stanowi ok. 32%.

Analizując otrzymane wyniki, można zauważyć, że znacznie bardziej efektywną kontrolę nad stanem fizykochemicznym żeliwa zapewnia analiza termiczno-derywacyjna niż równoważnik węgla CE. Metoda pozwala świadomie stabilizować proces metalurgiczny w warunkach dynamicznych. Daje ona możliwość oceny jakości metalurgicznej żeliwa przed wlaniem do formy odlewniczej.



Rys. 61. Długość zabielenia klina w zależności od źródła pochodzenia żeliwa

Na podstawie przeprowadzonych badań można wysunąć następujące wnioski:

- wraz ze wzrostem T_{emin} spada długość zabielenia. Należy tak prowadzić proces metalurgiczny, aby T_{emin} nie spadała poniżej $1145^{\circ}C$. Wyniki badań pozwoliły wprowadzić zasadę oceny skłonności do przechłodzenia dla szczególnej grupy odlewów cienkościennych i wyeliminować problem zabielenia w tych odlewach,
- wyższy równoważnik węgla nie oznacza lepszej jakości metalurgicznej i mniejszej skłonności do zabielenia,
- czas i temperatura przetrzymywania żeliwa negatywnie wpływa na jakość metalurgiczną z powodu degradacji zarodków grafitu. Należy unikać długiego przetrzymywania żeliwa w wysokiej temperaturze. W przypadku braku innej możliwości należy poprawić stan fizykochemiczny przed dodaniem modyfikatora i innych materiałów uszlachetniających.

12.2. Wpływ materiałów wsadowych i grubości ścianki na właściwości odlewu schodkowego

12.2.1. Przebieg badań

Wytopy żeliwa przeprowadzono w warunkach produkcyjnych przy użyciu żeliwiaka kampanijnego z dmuchem wzbogaconym w tlen. Piec topiący wyposażony jest w system automatycznego naważania składników, który pozwala zmieniać proporcje materiałów w dowolny sposób, zależny od wymaganego składu

chemicznego żeliwa. Spust żeliwa następował w sposób ciągły rynną do pieca przetrzymującego, z którego pobierano próbkę do badania składu chemicznego przy pomocy spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem iskrowym wzorcowanym na skład chemiczny w zakresie odpowiednim dla żeliwa sferoidalnego. Trudnością badań był fakt, że zmiana struktury wsadu w żeliwiaku, nie powodowała natychmiastowej zmiany składu chemicznego w piecu przetrzymującym, ze względu na żeliwo już tam przebywające. Dlatego stosowano założenie co najmniej 4 godzin pracy żeliwiaka przy jednakowej kompozycji wsadowej. Kontrolowano własności fizykochemiczne żeliwa wyjściowego za pomocą analizy termiczno-derywacyjnej. Udział poszczególnych materiałów wsadowych używanych podczas kolejnych wytopów przedstawiono w tabeli 12, a ich skład w tabeli 13.

Tabela 12. Udział poszczególnych materiałów wsadowych

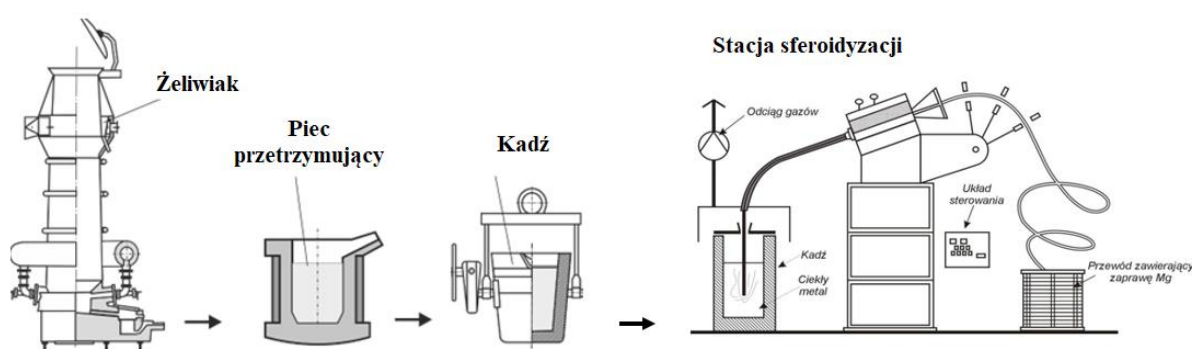
Nr wytopu	Materiały wsadowe [kg]							
	Surówka LS	Złom stalowy	Złom ob. sferoid.	Antracyt	FeSi	Koks	Kamień wapienny	SiC
1	240 (22%)	490	370	38	25,4	144,0	33	36
2	385 (35%)	330	385	33	22,0	144,0	33	30
3	385 (35%)	330	385	33	24,2	143,0	33	30
4	440 (40%)	275	385	22	22,0	137,5	33	30
5	440 (40%)	275	385	22	21,0	143,0	33	30
6	495 (45%)	275	330	22	17,6	154,0	33	21
7	550 (50%)	275	275	22	18,7	159,5	33	0
8	605 (55%)	110	385	0	11,6	159,5	33	20

Tabela 13. Skład chemiczny materiałów wsadowych zastosowanych w wytopach

Materiał	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Inne [%]
Surówka LS	4,51	0,85	0,07	0,045	0,013	-
Stal akcesoryjna	0,27	0,30	0,45	0,050	0,032	-
Złom obiegowy sferoidalny	3,55	2,62	0,30	0,055	0,003	-
Antracyt	77,00	-	-	-	0,250	-
FeSi75	0,20	75,00	-	0,030	0,020	-
SiC	27,00	63,00	-	-	-	-
Koks	95,00	-	-	-	1,500	-

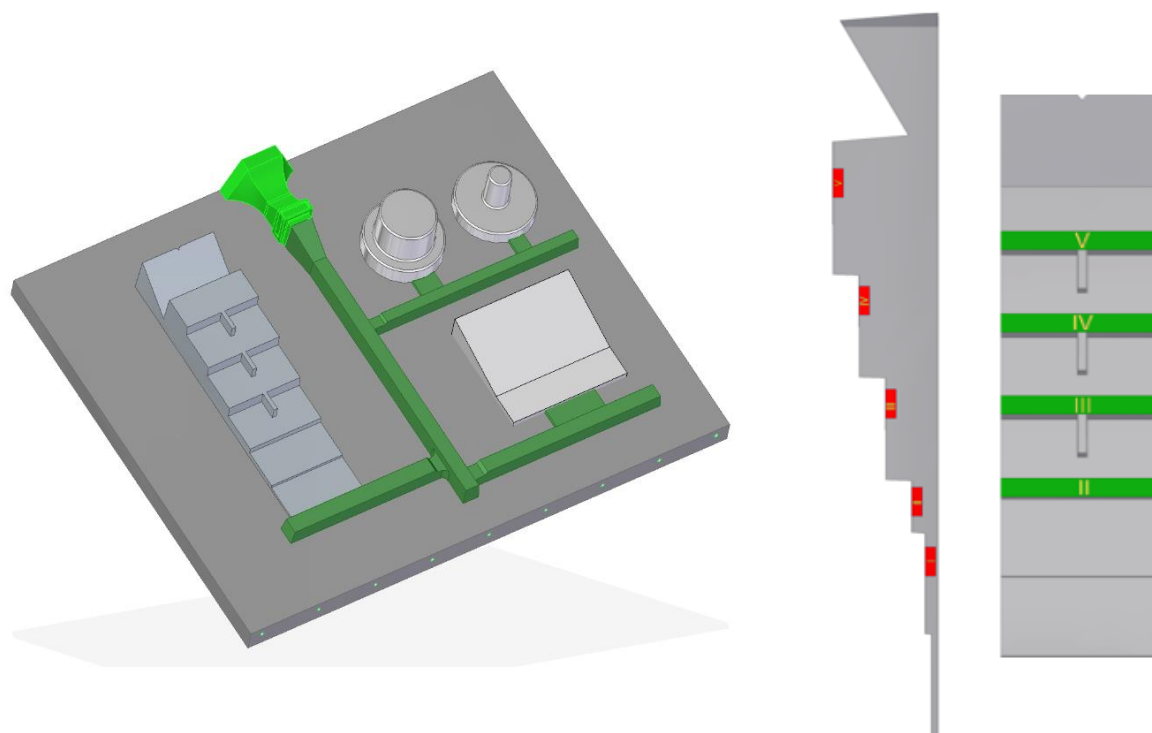
Następnie żeliwo z pieca przetrzymującego wylewano do kadzi i transportowano do stacji sferoidyzacji metodą przewodu elastycznego PE. Średnica przewodu

elastycznego wynosiła 13 mm. Sferoidyzacja polegała na wprowadzeniu reagentów zawierających Mg. Powodowało to zmianę postaci grafitu z płatkowego na kulkowy co prowadziło do wyraźnej poprawy własności wytrzymałościowych i plastycznych. Podczas zabiegu stosowano przewód elastyczny WHS 1525 o procentowej zawartości Mg = 25,4%, Si = 44,2 %, RE = 1%. Z uwagi na to, że magnez przeciwdziała grafityzacji, ciekłe żeliwo po zabiegu sferoidyzacji modyfikowano grafityzująco. W procesie modyfikacji zastosowano modyfikator w przewodzie elastycznych FeSiBa o zawartości Si = 75 %, Ca = 0,2 %, Al = 0,5 %, Ba=2,5% w ilości 0,15%.



Rys. 62. Schemat wytopu żeliwa sferoidalnego

Do określenia wpływu grubości ścianki odlewu na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego wykorzystano zaprojektowaną eksperymentalną płytę modelową zawierającą m.in. odlew schodkowy (rys. 63). Odlewy były wytwarzane na linii z pionowym podziałem formy odlewniczej i zalewane przy wykorzystaniu automatycznego pieca dozującego, kontrolując temperaturę zalewania. Do modyfikacji wtórnej użyto modyfikatora cyrkonowego o granulacji 0,2-0,7mm w ilości 0,3%, wykorzystując dozownik pneumatyczny z systemem wizyjnym kontrolującym skuteczność modyfikacji wtórnej. Próbkę do badań pobrano z przekrojów odlewu schodkowego o różnej grubości. Na rys. 63 kolorem czerwonym oznaczono miejsca badania mikrostruktury od I do V, a kolorem zielonym miejsca z których pobrano próbki do badań mechanicznych. W tabeli 14 zamieszczono grubości odlewu schodkowego w poszczególnych miejscach. Statyczną próbę rozciągania przeprowadzono w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1:2016. Wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie (R_m) [MPa], granicę plastyczności ($R_{p0,2}$) [MPa] oraz wydłużenie względne (A) [%]. Badania metalograficzne wykonano przy użyciu mikroskopu świetlnego przy powiększeniu 200x, z wykorzystaniem programu Nikon NiS-Elements do ilościowej analizy mikrostruktury.



Rys. 63. Eksperymentalna płyta modelowa oraz miejsca pobierania próbek (z prawej)

Tabela 14. Grubości odlewu w miejscach pobrania próbki

Miejsce pobrania próbki	Grubość odlewu [mm]
I	6,3
II	12,7
III	25,4
IV	38,1
V	50,8

12.2.2. Wyniki przeprowadzonych badań

Analizę chemiczną wykonano za pomocą spektrometru emisyjnego ze wzbudzeniem iskrowym wzorcowanym na skład chemiczny w zakresie dla żeliwa sferoidalnego. Próbki do badań żeliwa wyjściowego pobierano bezpośrednio z pieca przetrzymującego, natomiast próbki po zabiegach obróbki pozapiecowej pobierano w ten sam sposób, z rynnę pieca dozującego podczas zalewania form. Próbki do badań spektrometrycznych zalewano do miedzianej kokili. Wszystkie próbki zostały oszlifowane i ostudzone do temperatury pokojowej. Przedstawione wyniki badań (tab. 15 i 16) obejmują średnią z trzech paeli dla próbek przed sferoidyzacją oraz po sferoidyzacji.

Tabela 15. Skład chemiczny żeliwa wyjściowego dla poszczególnych wytopów

Nr wytopu	Skład chemiczny [%]							
	CEL	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
1	4,26	3,63	1,84	0,23	0,065	0,067	0,049	0,071
2	4,48	3,82	1,92	0,22	0,057	0,067	0,048	0,066
3	4,39	3,72	1,98	0,20	0,046	0,067	0,048	0,063
4	4,53	3,81	2,12	0,20	0,049	0,054	0,047	0,062
5	4,37	3,59	2,28	0,20	0,052	0,059	0,047	0,066
6	4,45	3,72	2,11	0,24	0,055	0,053	0,055	0,077
7	4,71	3,97	2,16	0,22	0,053	0,047	0,053	0,073
8	4,57	3,82	2,19	0,21	0,052	0,044	0,054	0,070

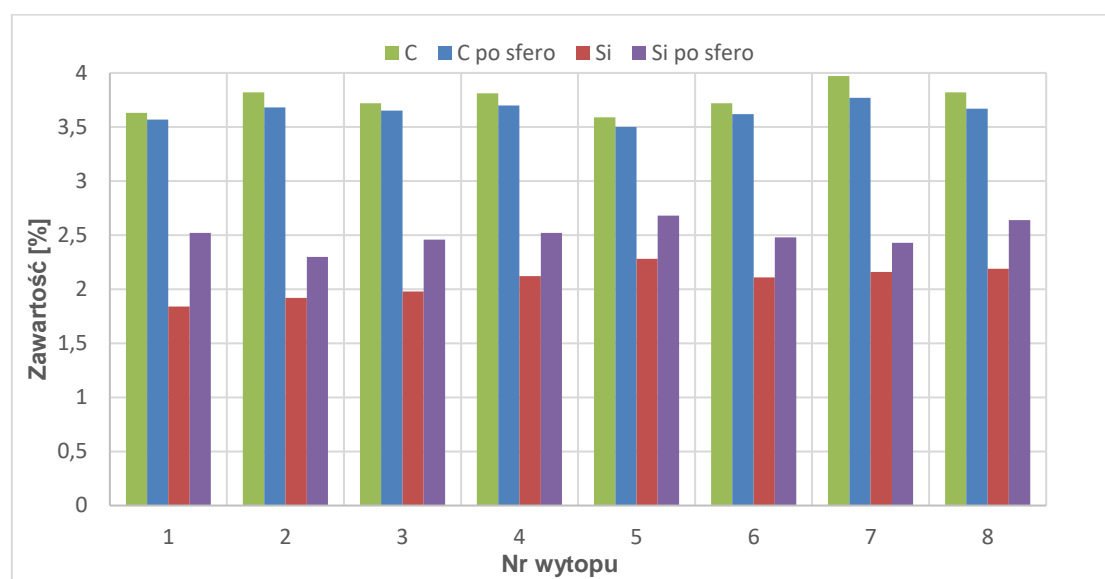
Podczas obróbki pozapiecowej żeliwa sferoidalnego następują zmiany składu chemicznego polegające na wzroście zawartości krzemu oraz spadku zawartości węgla. Skład chemiczny wytopów po sferoidyzacji przedstawiono w tabeli 16.

Tabela 16. Skład chemiczny wytopów po sferoidyzacji.

Nr wytopu	Skład chemiczny [%]								
	CEL	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mg
1	4,43	3,57	2,52	0,25	0,062	0,004	0,048	0,072	0,044
2	4,46	3,68	2,3	0,23	0,051	0,004	0,048	0,065	0,036
3	4,48	3,65	2,46	0,21	0,044	0,001	0,048	0,064	0,048
4	4,55	3,7	2,52	0,20	0,046	0,002	0,047	0,063	0,041
5	4,41	3,5	2,68	0,20	0,048	0,002	0,047	0,065	0,050
6	4,47	3,62	2,48	0,25	0,054	0,003	0,054	0,076	0,033
7	4,6	3,77	2,43	0,23	0,052	0,002	0,055	0,073	0,041
8	4,56	3,67	2,64	0,22	0,053	0,004	0,054	0,072	0,050

Analizując skład chemiczny przeprowadzonych wytopów można zauważyć, że zmieniał się on w stosunkowo niewielkim zakresie uwzględniając znaczne zmiany namiarów wsadowych. Zawartość surówki specjalnej LS we wsadzie zmieniała się od 22 do 55%, zawartość złomu stalowego wynosiła od 10 do 45% natomiast złom obiegowy sferoidalny stanowił 25 - 35% wsadu. Poziom C i Si uzupełniano przy użyciu antracytu, FeSi i SiC. Zauważono, że wraz ze wzrostem zawartości złomu stalowego we wsadzie, rosła ilość dodawanego antracytu i SiC, co mogło mieć korzystny wpływ na zdolność do zarodkowania przez odświeżenie żeliwa. W przeprowadzonych wytopach uzyskano poziom węgla oraz krzemu w obszarze zalecanym przez wykres Hendersona. Spadek węgla wynosił średnio 0,12% i był związany z wypaleniem i rozpuszczeniem, natomiast wzrost zawartości krzemu

wynosił średnio 0,43% i wynikał z jego obecności w zaprawach modyfikujących i sferoidyzujących (rys.64).



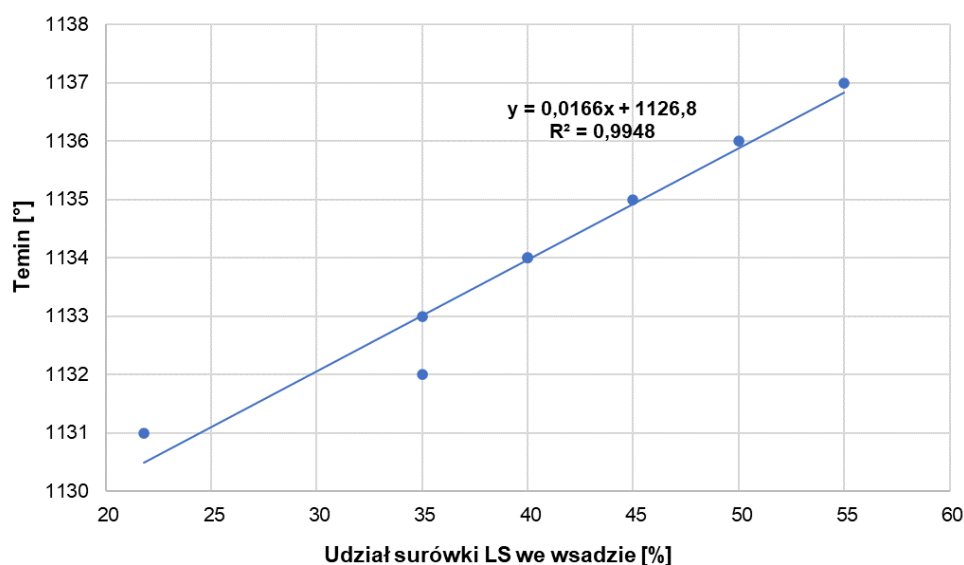
Rys. 64. Zawartość węgla i krzemu przed i po sferoidyzacji dla poszczególnych wytopów

Skład chemiczny nie odzwierciedla stanu fizykochemicznego żeliwa, dlatego dodatkowo zalewano kubki ATD. W tabeli 17 przedstawiono charakterystyczne parametry analizy termiczno-derywacyjnej dla poszczególnych wytopów żeliwa wyjściowego pobieranego z pieca przetrzymującego.

Tabela 17. Parametry ATD poszczególnych wytopów żeliwa

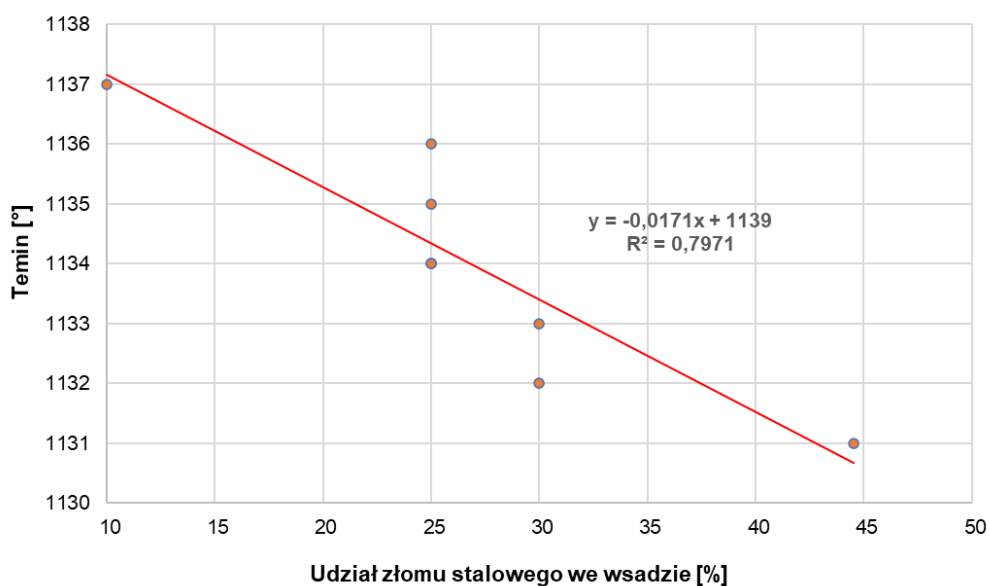
Nr wytopu	Parametry ATD			
	Tliquidus [°C]	Temin [°C]	VPS [-]	Rec [°C]
1	1131	1131	27	6
2	1137	1132	27	8
3	1138	1133	28	7
4	1134	1134	31	8
5	1135	1134	31	8
6	1148	1135	33	10
7	1135	1136	35	12
8	1142	1137	40	14

Na rys. 65 przedstawiono wpływ ilości surówki na wartość minimalnej temperatury osiąganą podczas przemiany eutektycznej Temin. Zauważono, że wraz ze wzrostem ilości surówki wzrastała wartość Temin, co oznacza, że surówka poprawia jakość metalurgiczną żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji.



Rys. 65. Uzyskane wartości Temin w zależności od udziału surówki LS we wsadzie

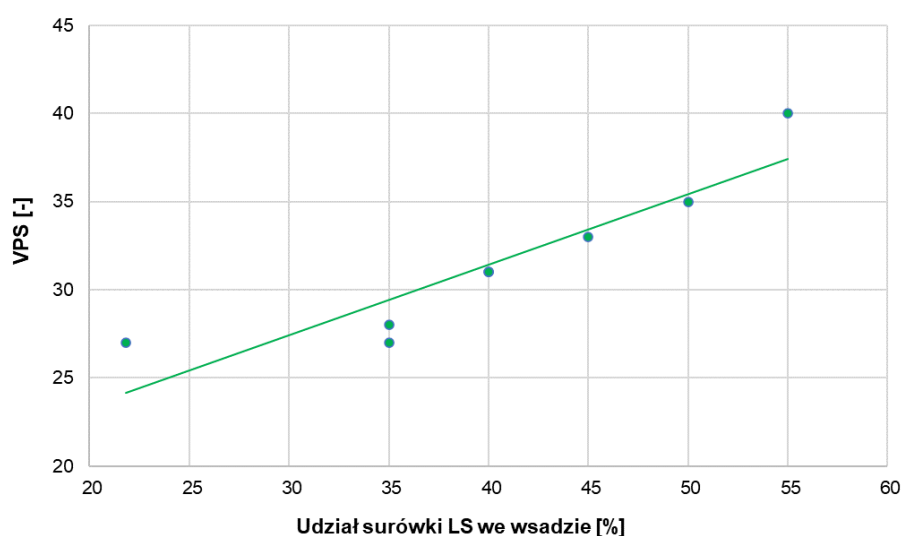
Na rys. 66 przedstawiono wpływ ilości złomu stalowego na wartość minimalnej temperatury osiągniętej podczas przemiany eutektycznej Temin. Zauważono, że wraz ze wzrostem ilości złomu stalowego wartość Temin maleje, co oznacza, że złom stalowy pogarsza jakość metalurgiczną żeliwa bazowego do sferoidyzacji. Zwiększenie udziału złomu stalowego we wsadzie daje niewielkie możliwości grafityzacji kąpiel, ponieważ podczas produkcji stal jest dokładnie odtleniona i pozbawiona pierwiastków sprzyjających zarodkowaniu.



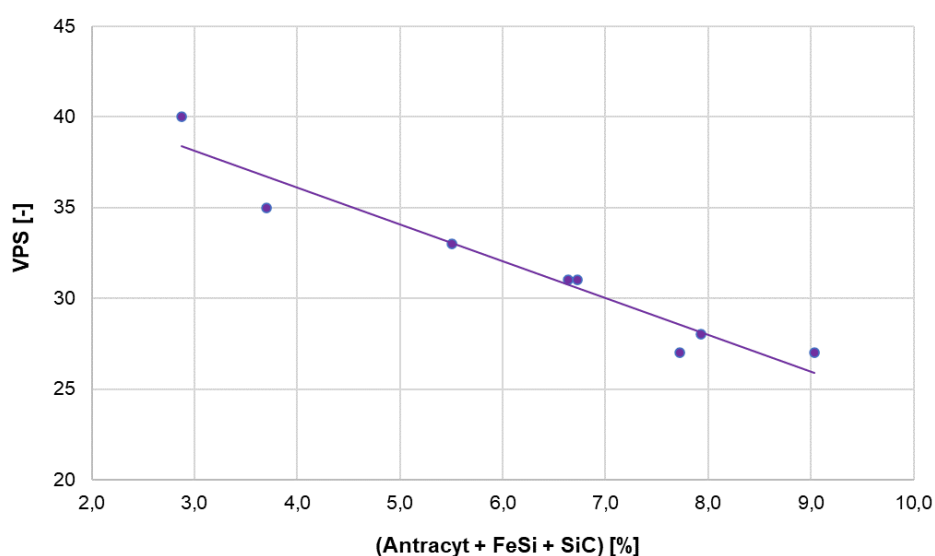
Rys. 66. Uzyskane wartości Temin w zależności od udziału złomu stalowego we wsadzie

Na rys. 67 przedstawiono wpływ ilości surówki na wartość parametru VPS, związanego z powstawaniem jam skurczowych. Wbrew oczekiwaniom zwiększenie ilości surówki pogarsza parametr VPS.

Zwiększenie ilości złomu stalowego wiąże się z koniecznością dodania składników podnoszących zawartość węgla i krzemu. Należą do nich antracyt, FeSi i SiC. Zauważono pozytywny wpływ dodatków na wartości parametru VPS. Zwiększona ilość sumy składników wraz ze wzrostem udziału stali we wsadzie zmniejsza tendencję do tworzenia jam skurczowych (rys. 68). Wsad o niskim potencjale zarodkowania pozytywnie reaguje na proces odświeżania antracytem, żelazokrzemem i węglikiem krzemu.



Rys. 67. Uzyskane wartości VPS w zależności od udziału surówki LS we wsadzie



Rys. 68. Uzyskane wartości VPS w zależności od udziału składników dodatkowych antracyt + FeSi + SiC

Statyczną próbę rozciągania wykonano w temperaturze $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1:2016 przy użyciu maszyny wytrzymałościowej. Wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie (R_m) [MPa], umowną granicę plastyczności ($R_{0,2}$) [MPa] oraz wydłużenie (A)[%] dla próbek pobranych z czterech miejsc odlewu schodkowego (grubość najniższego schodka nie pozwoliła wykonać próbki do badań, zgodnej z normą) dla każdego z 8 wytopów. Wyniki badań zamieszczono w tabelach 18-20 i na rys. 69-70.

Tabela 18. Wytrzymałość na rozciąganie R_m - w zależności od wytopu i grubości ścianki odlewu

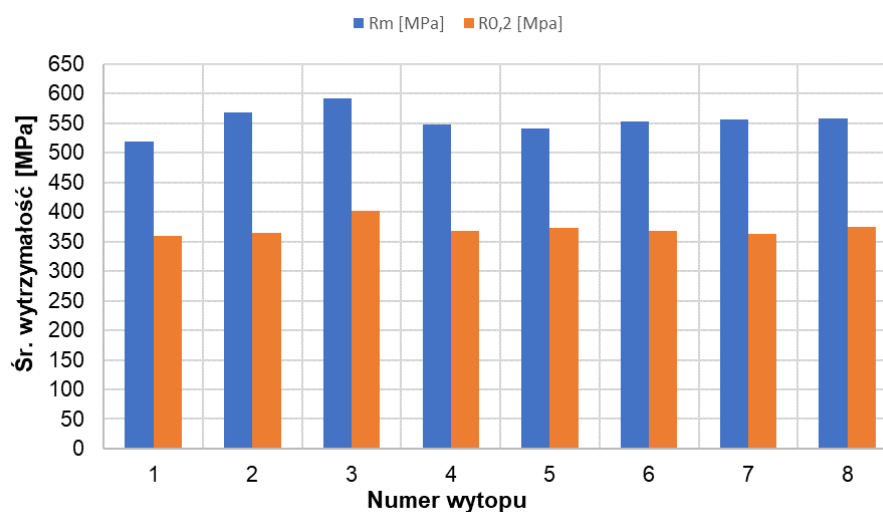
Nr wytopu	Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa]				
	Miejsce II	Miejsce III	Miejsce IV	Miejsce V	Średnia
1	548	527	489	509	518,3
2	601	582	553	538	568,5
3	638	594	579	560	592,8
4	583	556	536	514	547,3
5	567	536	537	522	540,5
6	563	550	531	570	553,5
7	603	565	542	516	556,5
8	580	570	550	532	558,0
Średnia	585,4	560,0	539,6	532,6	

Tabela 19. Granica plastyczności $R_{0,2}$ - w zależności od wytopu i grubości ścianki odlewu

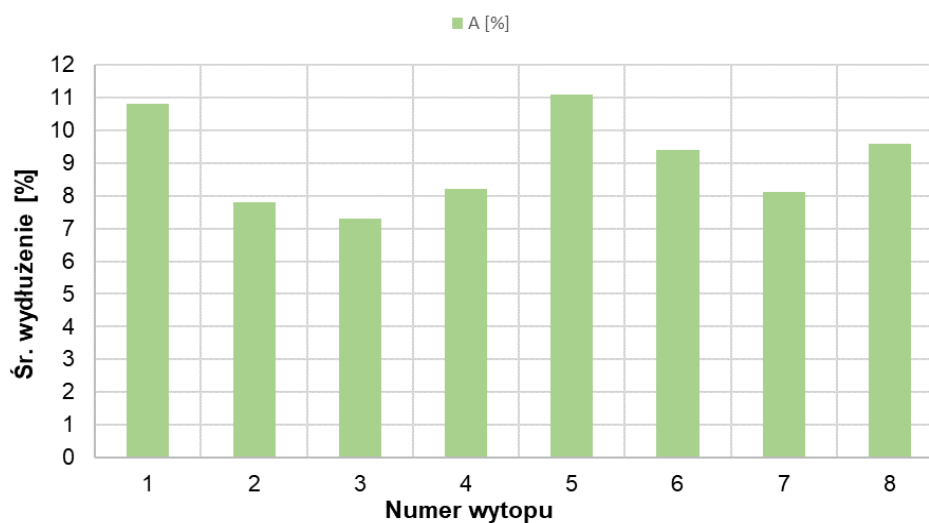
Nr wytopu	Granica plastyczności $R_{0,2}$ [MPa]				
	Miejsce II	Miejsce III	Miejsce IV	Miejsce V	Średnia
1	374	360	352	352	359,5
2	382	373	357	345	364,3
3	395	445	376	395	402,8
4	389	377	355	350	367,8
5	378	376	371	369	373,5
6	371	363	361	376	367,8
7	387	362	360	341	362,5
8	385	381	373	361	375,0
Średnia	382,6	379,6	363,1	361,1	

Tabela 20. Wydłużenie A - w zależności od wytopu i grubości ścianki odlewu

Nr wytopu	Wydłużenie A [%]				
	Miejsce II	Miejsce III	Miejsce IV	Miejsce V	Średnia
1	10,3	12,9	6,9	13,2	10,8
2	7	7,3	8,2	8,8	7,8
3	9,9	6,9	6,5	5,7	7,3
4	7,8	7,6	7,2	10	8,2
5	13,2	10,4	10	10,7	11,1
6	12,3	10,1	6,7	8,5	9,4
7	8	7,9	7	9,6	8,1
8	10,9	9,2	8,2	10,2	9,6
Średnia	9,9	9,0	7,6	9,6	

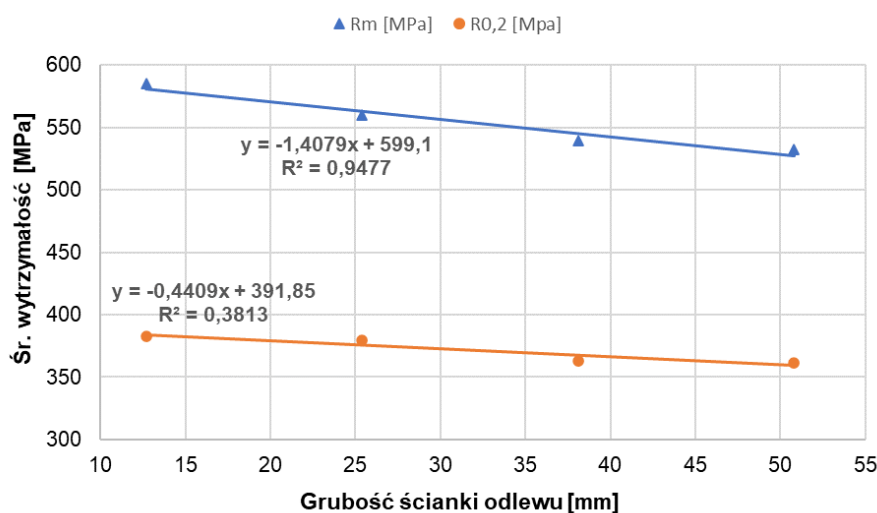


Rys. 69. Średnie właściwości wytrzymałościowe w zależności od wytopu

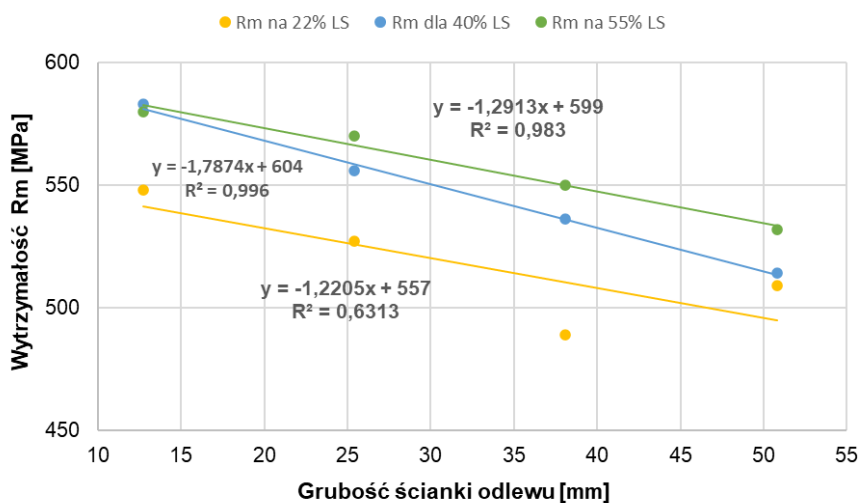


Rys.70. Średnie wydłużenie w zależności od wytopu

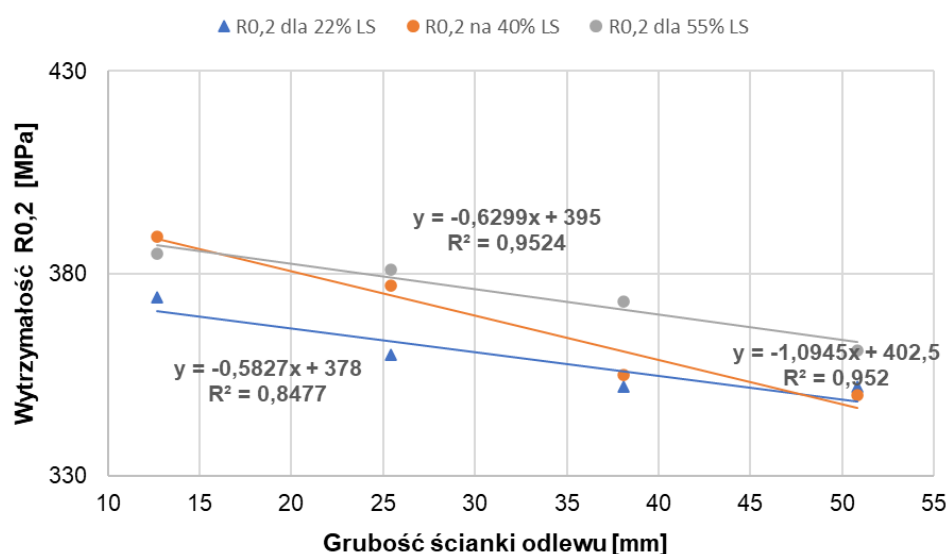
Uzyskane średnie wyniki badań mechanicznych próbek otrzymanych z 8 różnych wytopów wskazują, że mamy do czynienia z gatunkiem EN-GJS 500-7 (rys. 69 i 70). Rozrzut średniej wytrzymałości na rozciąganie R_m pomiędzy największą a najmniejszą wartością wynosił 75 MPa, granicy plastyczności $R_{0,2}$ 43 MPa, natomiast pomiędzy wydłużeniem 3,8%. Pomimo zmieniających się proporcji surówki LS, złomu stalowego i złomu obiegowego uzyskano dość zbliżone wartości równoważnika węgla CE, poprzez zmiany ilości dodatków takich jak: antracyt, FeSi75 oraz SiC. Ze względów ekonomicznych, możliwość ograniczenia ilości surówki przy zachowaniu własności mechanicznych jest bardzo korzystnym efektem badań. W ramach uzyskanych wyników zmieniono recepturę wsadu dla wytopów żeliwa EN-GJS 500-7 zmniejszając ilość surówki z 30% na 10%, zastępując różnicę złodem obiegowym i stalowym w stosunku 1:1.



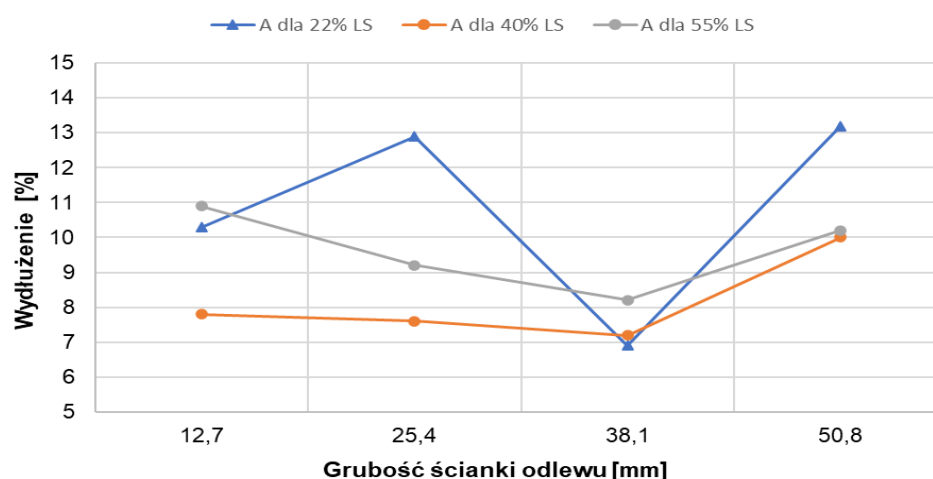
Rys. 71. Średnie wartości R_m oraz $R_{0,2}$ w funkcji grubości ścianki odlewu



Rys. 72. Wytrzymałość na rozciąganie R_m w funkcji grubości ścianki odlewu dla różnych zawartości surówki LS we wsadzie



Rys. 73. Granica plastyczności R0,2 w funkcji grubości ścianki odlewu dla różnych zawartości surówki LS we wsadzie

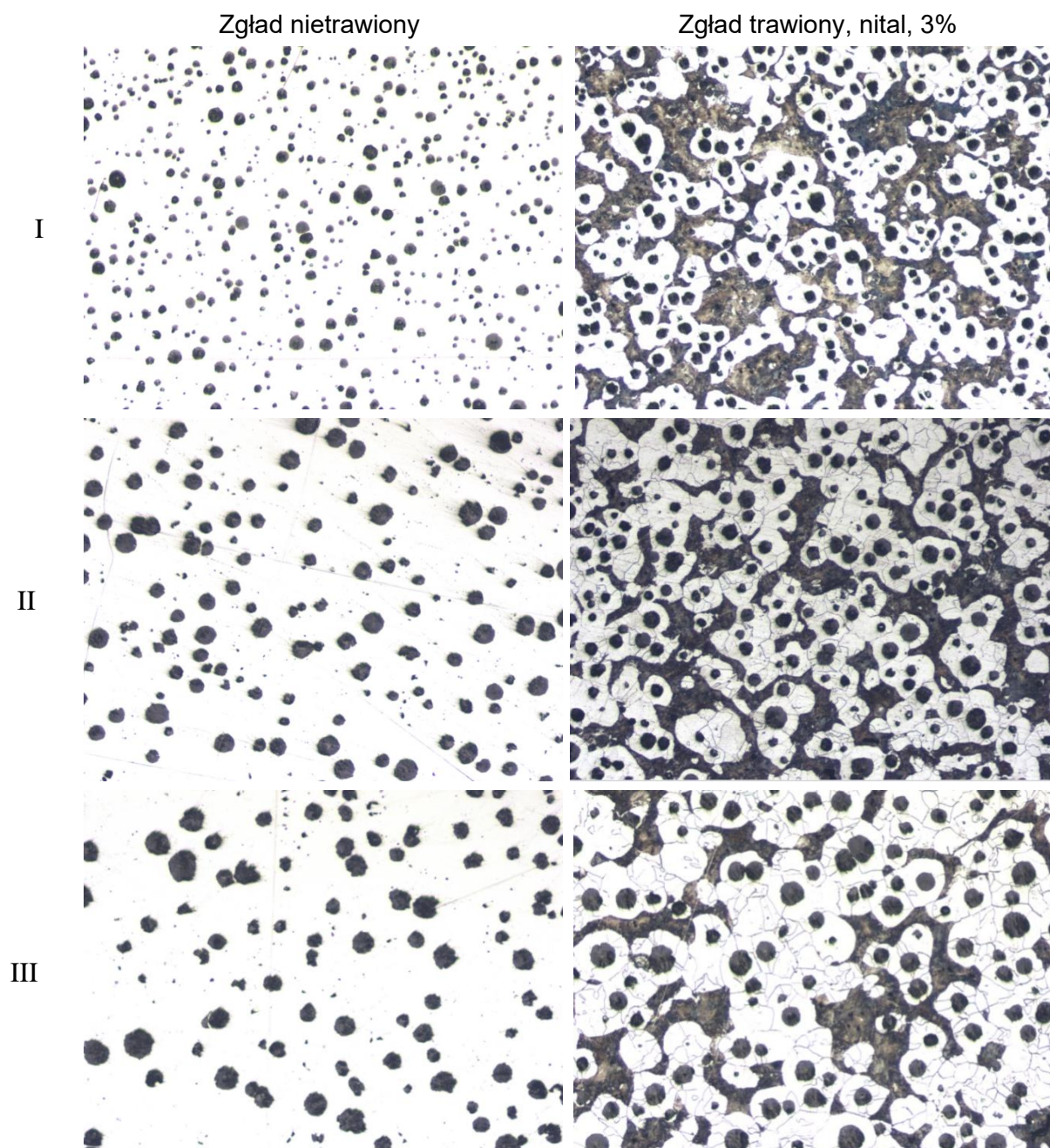


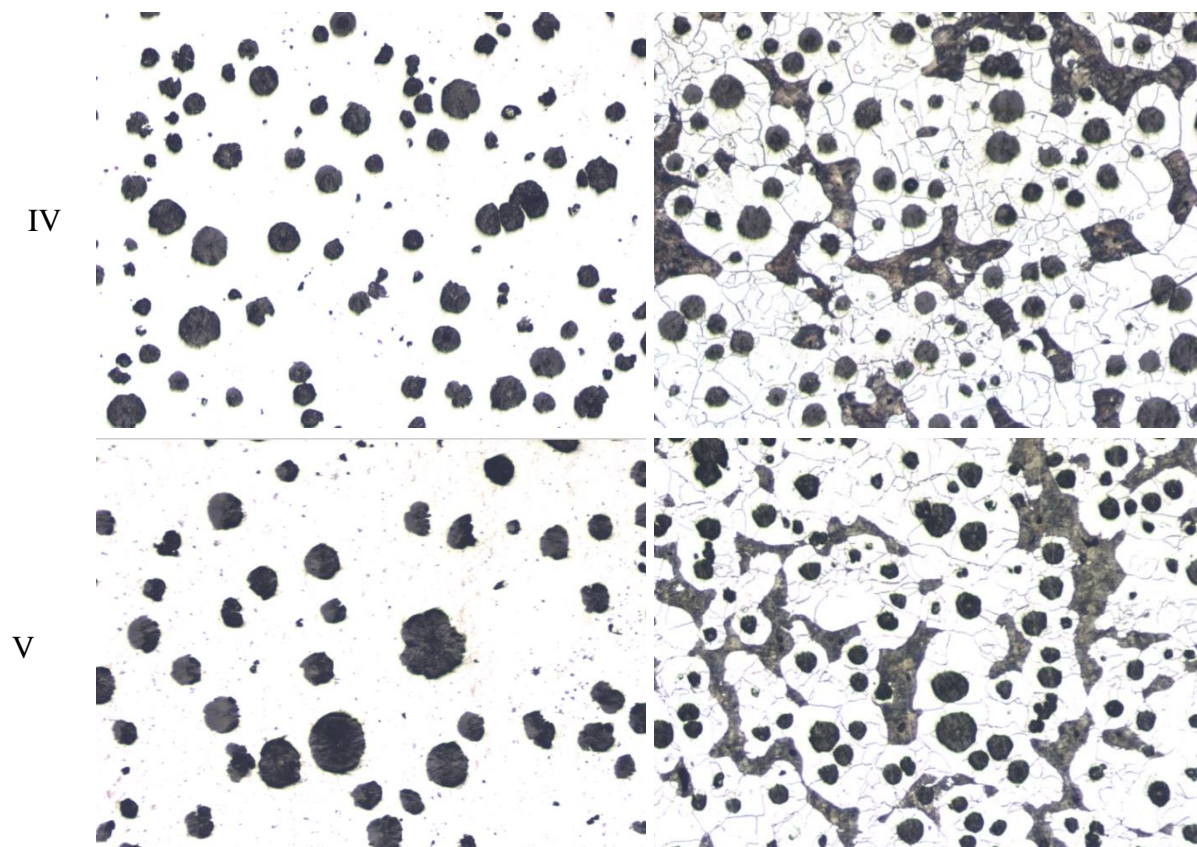
Rys. 74. Wydłużenie A w funkcji grubości ścianki odlewu dla różnych zawartości surówki LS we wsadzie

Wraz ze wzrostem grubości ścianki odlewu schodkowego, zarówno wytrzymałość na rozciąganie R_m oraz granica plastyczności R0,2 malała (rys.71). Niezależnie od zastosowanej ilości surówki LS trend spadkowy był zachowany (rys. 72 i 73). Natomiast w przypadku wydłużenia A, dla wytopów z 40% i 55% udziałem surówki LS, własności plastyczne spadały wraz ze wzrostem grubości ścianki odlewu do 38,1 mm a następnie wzrastały. W przypadku wytopu z 22% udziałem LS, nie zauważono wyraźnego wpływu grubości ścianki odlewu na przebieg wartości wydłużenia A (rys.74).

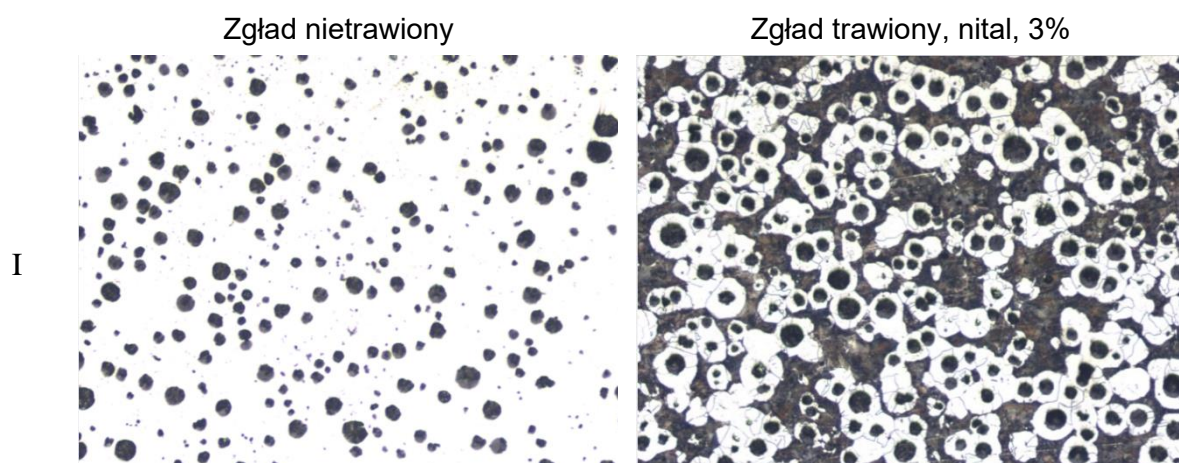
Próbki do badań pobrano z przekrojów odlewu schodkowego o różnej grubości, zgodnie z wcześniejszym opisem. Po ich zainkludowaniu wykonano zgłady

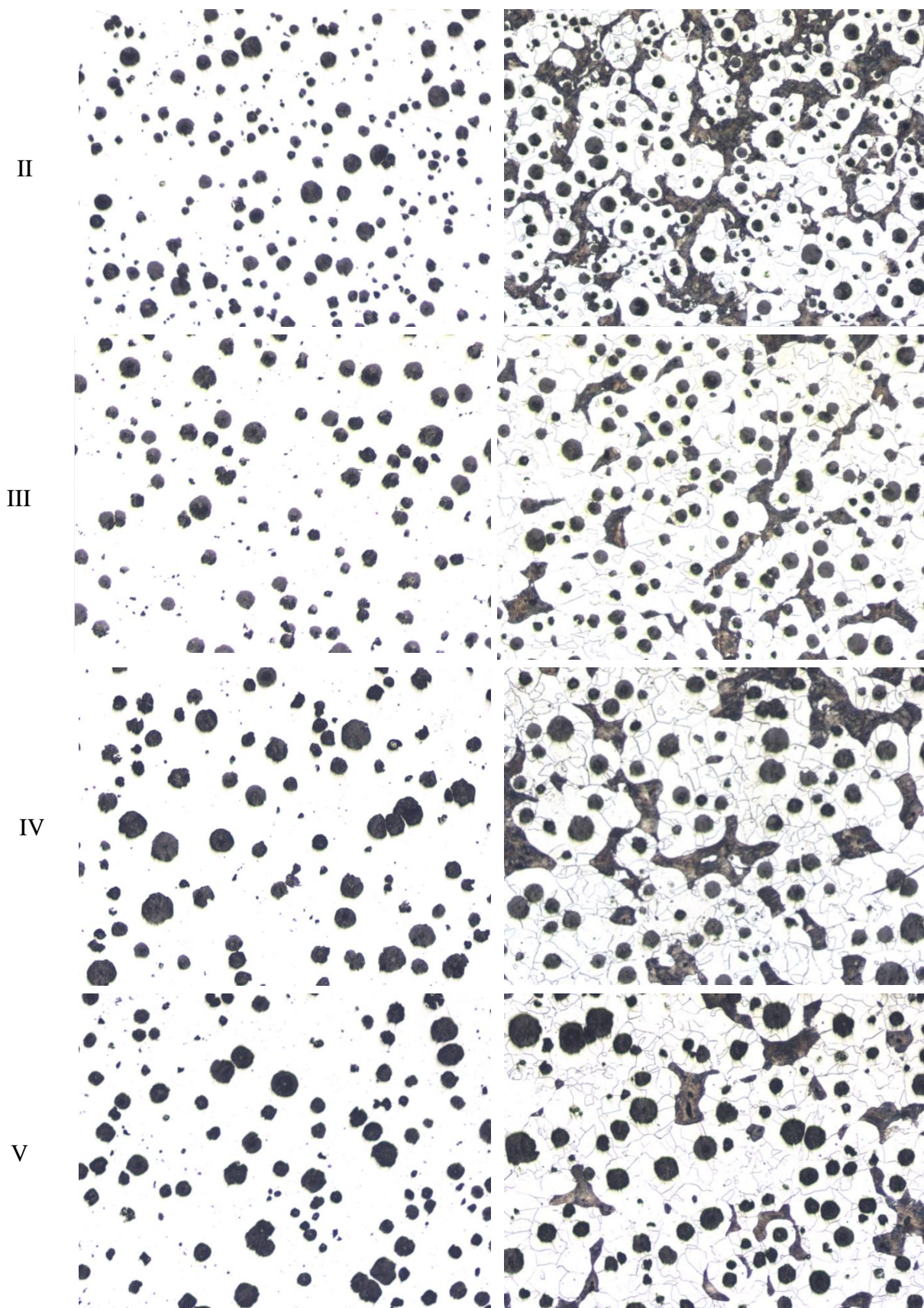
metalograficzne. Badania metalograficzne wykonano przy użyciu mikroskopu świetlnego przy powiększeniu 200x, z wykorzystaniem programu Nikon NiS-Elements do ilościowej analizy mikrostruktury. Przykładowe obrazy struktur dla wytopów nr 1 i 5 przedstawiono na rysunkach 75 i 76. Wyniki przeprowadzonych badań metalograficznych przy użyciu mikroskopu świetlnego zamieszczono w tabelach 21-24.





Rys. 75. Przykładowe obrazy mikrostruktur odlewu schodkowego z miejsc I-V dla wytopu nr 1, powiększenie 200x





Rys. 76. Przykładowe obrazy mikrostruktur odlewu schodkowego z miejsc I-V dla wytopu nr 5, powiększenie 200x

Tabela 21. Ilość grafitu na mm² w zależności od wytopu i grubości ścianki odlewu

Nr wytopu	Ilość grafitu na mm ² powierzchni					
	Miejsce I	Miejsce II	Miejsce III	Miejsce IV	Miejsce V	Średnia
1	1115	713	377	361	298	573
2	1082	726	1136	648	584	835
3	935	718	869	709	685	783
4	1021	644	570	513	479	645
5	853	689	562	513	517	626
6	939	849	636	611	567	720
7	882	705	381	451	441	572
8	1267	795	689	574	487	762
Średnia	1012	730	652	547	507	

Tabela 22. Procentowy udział grafitu w osnowie w zależności od wytopu i grubości ścianki odlewu

Nr wytopu	Udział grafitu [%]					
	Miejsce I	Miejsce II	Miejsce III	Miejsce IV	Miejsce V	Średnia
1	16,5	15,7	14,1	12,5	13,1	14,4
2	9,7	11,3	12,5	10,6	11,9	11,2
3	9,4	11	11,8	12,9	11,8	11,4
4	10	9,9	12	11,4	11,1	10,9
5	8,3	10,1	10,8	11,6	11,7	10,5
6	6,8	11,8	5,9	12,2	14,5	10,2
7	10,8	11,9	10,3	14,7	14,5	12,4
8	10,6	9	10,5	14,3	9,7	10,8
Średnia	10,3	11,3	11,0	12,5	12,3	

Tabela 23. Współczynnik kształtu grafitu w zależności od wytopu i grubości ścianki odlewu

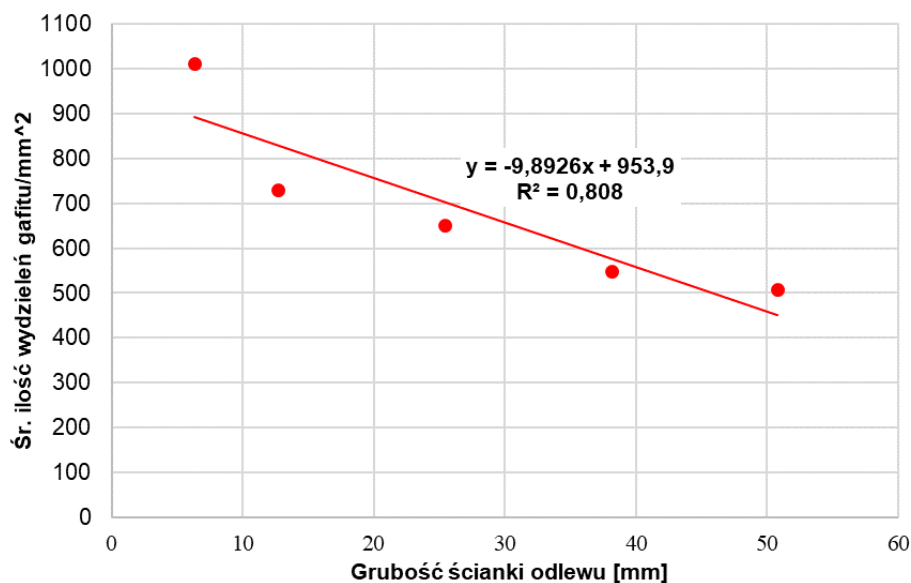
Nr wytopu	Współczynnik kształtu grafitu [%]					
	Miejsce I	Miejsce II	Miejsce III	Miejsce IV	Miejsce V	Średnia
1	89	85,7	62	92,9	81,7	82,3
2	87,9	89,8	91	90,5	87,1	89,3
3	89	92	95,8	95,4	85,8	91,6
4	80,7	78,3	79,1	86,4	89,5	82,8
5	84,1	88,1	92	92,4	82,9	87,9
6	83,4	86,5	82,6	80,9	90,4	84,8
7	92,1	79,7	10,3	86	84,3	70,5
8	92,6	62,4	83,3	84,1	80,2	80,5
Średnia	87,4	82,8	74,5	88,6	85,2	

Tabela 24. Udział ferrytu w mikrostrukturze w zależności od wytopu i grubości ścianki odlewu

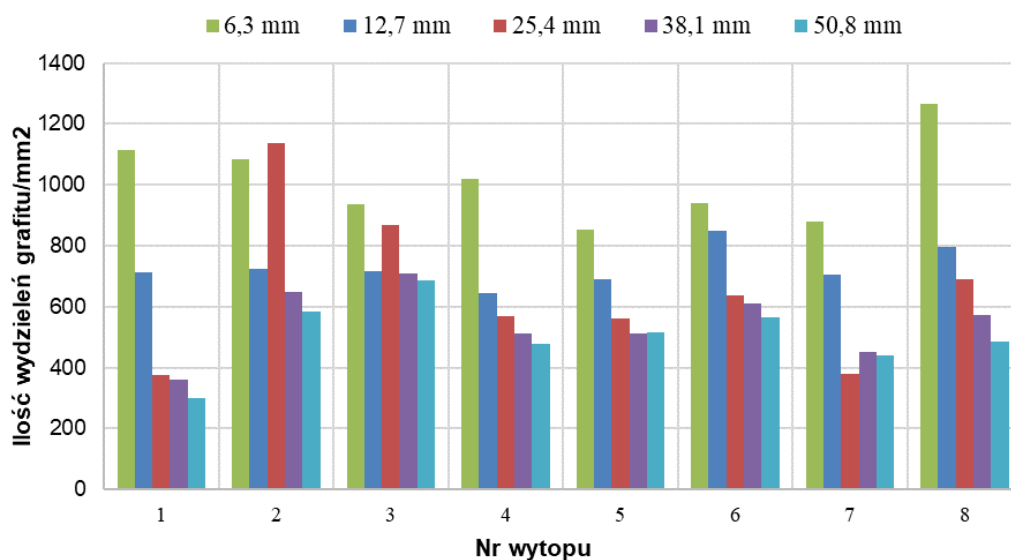
Nr wytopu	Udział ferrytu [%]					
	Miejsce I	Miejsce II	Miejsce III	Miejsce IV	Miejsce V	Średnia
1	55,2	60,7	72,1	82,2	83,6	70,8
2	67,3	73,3	78	88,3	93	80,0
3	13,6	63,2	73,3	80,3	87,5	63,6
4	36,4	61,8	83,7	90	88,1	72,0
5	49,4	78,3	94,4	93,3	96,1	82,3
6	58,2	83,3	68,2	86,4	80,4	75,3
7	52,4	74,6	80,1	82,9	90,9	76,2
8	81,7	78,8	76,3	83,5	86,8	81,4
Średnia	51,8	71,8	78,3	85,9	88,3	

Analizując wyniki ilościowej oceny mikrostruktury można stwierdzić, że wraz ze wzrostem grubości przekroju odlewu schodkowego, ilość wydzielań grafitu przypadających na mm² malała (rys. 77 i 78). Największą różnicę zauważono, pomiędzy I a II miejscem. Ilość grafitu na mm² spadła z 1013 na 730. Szybkość chłodzenia aktywnie oddziałuje na przechłodzenie podczas krzepnięcia. Wraz ze wzrostem przechłodzenia wzrasta ilość grafitu w żelwie. Rosnąca grubość odlewu powoduje zmniejszenie szybkości krzepnięcia, przez co zarodkowanie i wzrost grafitu przebiega w sposób równowagowy - spada ilość wydzielań grafitu. Nie zauważono wpływu rosnącej ilości surówki LS we wsadzie na wzrost ilości wydzielań. Generalnie poziom ilości grafitu we wszystkich wytopach jest wysoki w porównaniu z opisywanymi w literaturze. Może to wynikać, z faktu, że żeliwo jest wytapiane w procesie żeliwiakowym i występuje dodatkowe nawęglanie z koksu spalanego podczas wytopu. Drugim czynnikiem jest wieloetapowa modyfikacja - po sferoidyzacji oraz na strugę żeliwa podczas zalewania formy. Wraz ze wzrostem grubości odlewu rośnie udział procentowy grafitu - powierzchnia grafitu w stosunku do osnowy (rys. 79). Nie zauważono zależności pomiędzy grubością ścianki odlewu a współczynnikiem kształtu grafitu. Na jego wpływ może mieć rodzaj stosowanego modyfikatora oraz temperatura przegrzania żeliwa. Natomiast największym stopniem kulistości grafitu cechował się wytop nr 3, w którym stwierdzono najwyższy poziom właściwości mechanicznych. Na rys. 80 przedstawiono średni udział ferrytu w mikrostrukturze dla wszystkich wytopów. Niezależnie czy użyto 35% (wytop 2), 40% (wytop 5) oraz 55% (wytop 8) surówki LS, w mikrostrukturze całego odlewu uzyskano zbliżony średni udział ferrytu wynoszący ok. 80%. Najmniejszym udziałem ferrytu równym 63,6% cechował się wytop nr 3, który jednocześnie posiadał najwyższy poziom wytrzymałości na rozciąganie. Biorąc pod uwagę średni udział

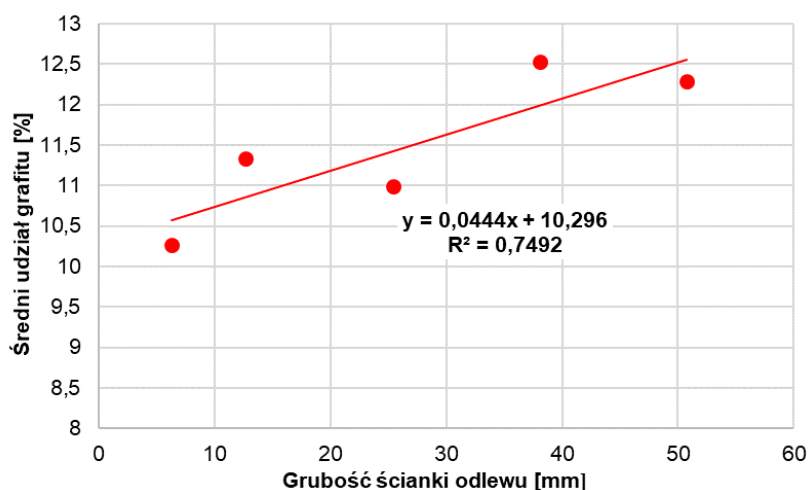
ferrytu ze wszystkich wytopach (rys. 81), możemy zauważyć, że wraz ze wzrostem grubości ścianki odlewu udział ferrytu wzrastał. Największy przyrost równy 20% zanotowano w przedziale grubości od 6,3 do 12,7mm.



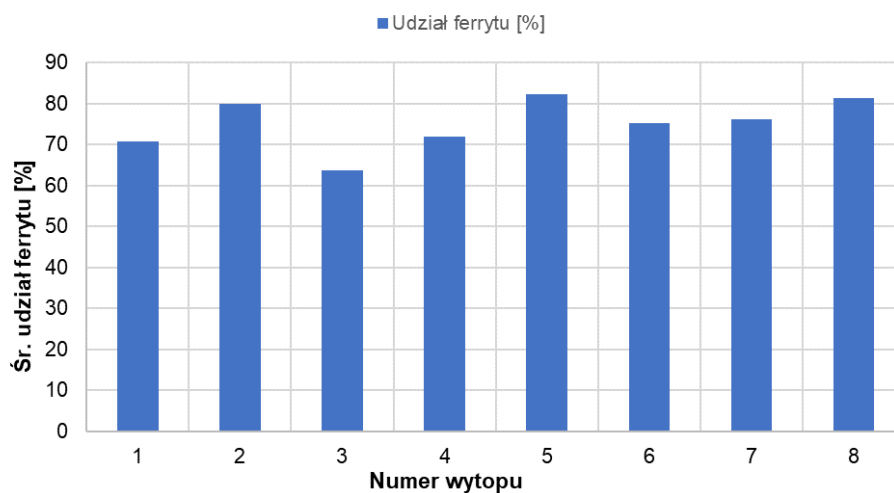
Rys. 77. Średnia ilość grafitu na mm² powierzchni w zależności od grubości ścianki odlewu dla wszystkich wytopów



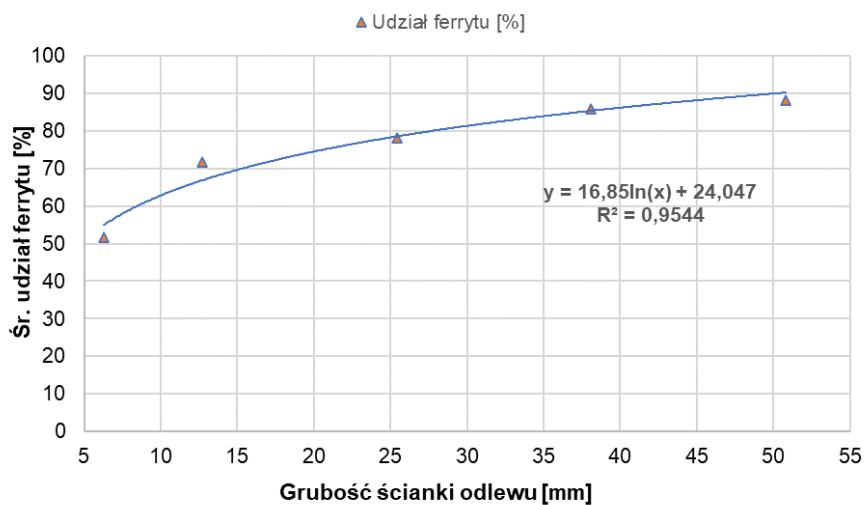
Rys. 78. Ilość grafitu na mm² dla danej grubości ścianki odlewu we wszystkich wytopach



Rys. 79. Średni procentowy udział grafitu w zależności od grubości ścianki odlewu



Rys. 80. Średni udział ferrytu w mikrostrukturze dla poszczególnych wytopów



Rys. 81. Średni udział ferrytu w mikrostrukturze w zależności od grubości ścianki odlewu dla wszystkich wytopów

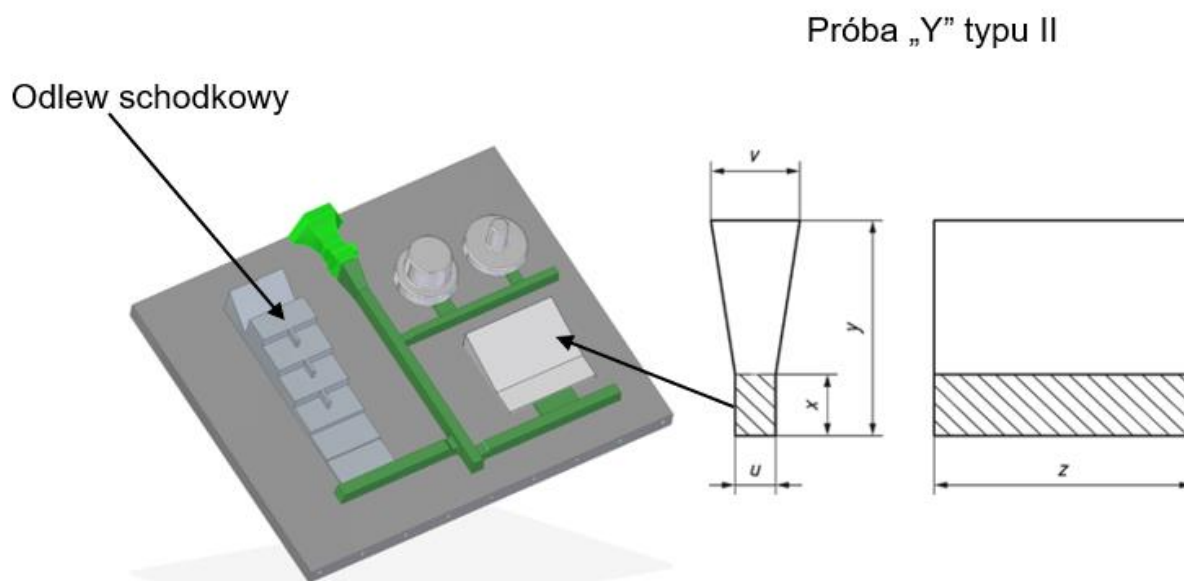
Na podstawie przeprowadzonych badań w warunkach produkcyjnych użyciem żeliwiaka kampanijnego, można wysunąć następujące wnioski:

- wraz ze wzrostem ilości surówki wzrastały wartości Temin, co oznacza, że surówka poprawia jakość metalurgiczną żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji zmniejszając zdolność do przechłodzenia i powstawania węglików,
- wraz ze wzrostem ilości złomu stalowego wartości Temin maleją, co oznacza, że złom stalowy pogarsza jakość metalurgiczną żeliwa bazowego do sferoidyzacji,
- w przypadku żeliwa szarego wyjściowego do sferoidyzacji w procesie żeliwiakowym, stosowanie większej ilości surówki pogarsza parametr VPS,
- zauważono pozytywny wpływ dodatków takich jak antracyt, żelazokrzem i węgiel krzemu na wartości parametru VPS. Zwiększona ilość sumy składników wraz ze wzrostem udziału stali we wsadzie zmniejsza tendencję do tworzenia jam skurczowych,
- pomimo zmieniających się proporcji surówki LS, złomu stalowego i złomu obiegowego uzyskano dość zbliżone wartości równoważnika węgla CE, poprzez zmiany ilości dodatków taki jak: antracyt, FeSi75 oraz SiC. Ze względów ekonomicznych, możliwość ograniczenia ilości surówki przy zachowaniu własności mechanicznych jest bardzo korzystnym efektem badań. W ramach uzyskanych wyników zmieniono recepturę wsadu dla wytopów żeliwa EN-GJS 500-7 zmniejszając ilość surówki z 30% na 10%, zastępując różnicę obiegowym i stalowym w stosunku 1:1. Nie zauważono negatywnego wpływu na jakość produkowanych odlewów,
- na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że zmiany ilości surówki nie wpływają znacząco na właściwości mechaniczne oraz ilość ferrytu w mikrostrukturze odlewu schodkowego, jeżeli zachowany jest zbliżony poziom równoważnika węgla.
- wraz ze wzrostem grubości ścianki odlewu spadają właściwości mechaniczne, ilość wydzieleni grafitu na mm², natomiast rośnie udział ferrytu w mikrostrukturze oraz procentowy udział grafitu.

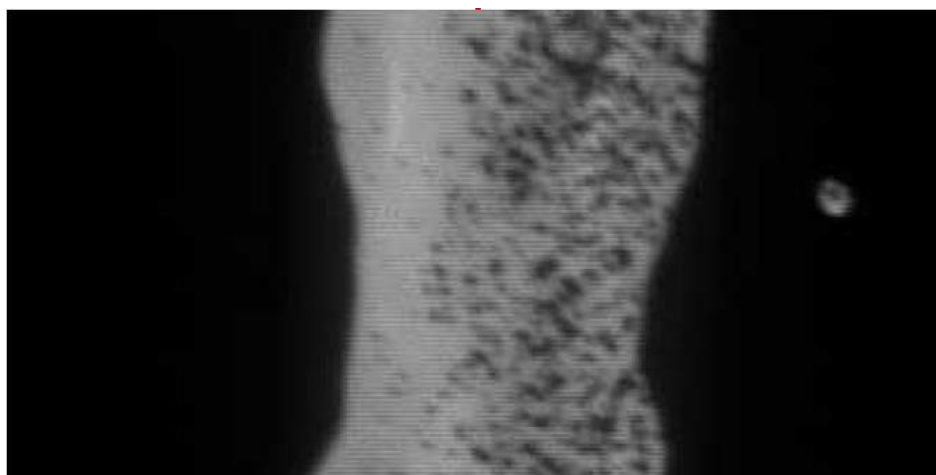
12.3. Określenie wpływu modyfikatorów wtórnych na właściwości żeliwa

12.3.1. Przebieg badań

Zakres przewidzianych prac obejmował wytop żeliwa w żeliwiaku kampanijnym, proces sferoidyzacji i zalewania odlewów testowych przy użyciu pieca dozującego wyposażonego w pneumatyczny dozownik modyfikacji, na linii produkcyjnej z pionowym podziałem formy. Na każdym etapie kontrolowano skład chemiczny, własności fizykochemiczne za pomocą analizy termiczno-derywacyjnej oraz temperaturę zalewania. Każdą z testowych form zawierających odlew schodkowy oraz próbkę „Y” typu II zgodną z normą europejską EN 1563:2011 Founding – Spheroidal graphite cast irons, gdzie odpowiednie wartości wynosiły: $x = 40$ [mm], $u = 25$ [mm], $y = 140$ [mm], $z = 220$ [mm], $v = 55$ [mm] (rys. 82), zalano z zastosowaniem różnych rodzajów modyfikatorów w ilości 0,2% na strugę metalu. Skuteczność modyfikacji była oceniana przez system wizyjny określający stopień pokrycia cząstek modyfikatora ze strugą metalu. Na rys. 83 przedstawiono obraz z kamery podczas modyfikacji.



Rys.82. Płyta modelowa wykorzystana w badaniach



Rys.83. Obraz z kamery podczas modyfikacji [80]

Celem badań była ocena wpływu różnych dostępnych modyfikatorów na parametry analizy termicznej, mikrostrukturę, własności mechaniczne oraz skłonność do powstawania wad skurczowych przy wykorzystaniu odlewów schodkowych oraz klinów Y typ II.

Skład każdego z użytych modyfikatorów przedstawiono w tabeli 25. Zamierzeniem było przetestowanie efektu modyfikacji każdego modyfikatora w oparciu o jego aktywne składniki, dlatego nazwa handlowa modyfikatorów została zastąpiona nazwą niekomercyjną, którą można skojarzyć z głównym aktywnym pierwiastkiem obecnym w danym modyfikatorze.

Tabela 25. Skład chemiczny użytych modyfikatorów

Zawartość [%]	Niekomercyjne nazwy modyfikatorów					
	Zr	Ce	Fe-Si	Ba	RE	Bi
Si	75	73	67	67	73	73
Ca	2,3	1	1	1,5	1	1
Al	1,2	1	1	1,15	1	1
Zr	1,5	-	-	-	-	-
Fe	reszta	reszta	reszta	reszta	reszta	reszta
Ce	-	1,75	-	-	1,75	1,75
Ba	-	-	1	2,5	-	-
Bi	-	-	-	-	-	1,1

Jak już wcześniej wspomniano, wytop żeliwa wyjściowego realizowano w żeliwiaku kampanijnym, a udział poszczególnych materiałów wsadowych użytych do wytopu przedstawiono w tabeli 26.

Tabela 26. Materiały wsadowe [kg]

Surówka LS	Złom stalowy	Złom obiegowy	Antracyt	FeSi	Koks	CaCO ₃	SiC
240	490	370	38	25,4	144	33	36

Następnie żeliwo z pieca przetrzymującego wylewano do kadzi i transportowano do stacji sferoidyzacji przeprowadzanej metodą przewodu elastycznego PE. Podczas zabiegu stosowano przewód elastyczny WHS 1525 o procentowej zawartości Mg = 25,4%, Si = 44,2 %, RE = 1%. Z uwagi na to, że magnez przeciwdziała grafityzacji, ciekłe żeliwo po zabiegu sferoidyzacji modyfikowano grafityzująco. W procesie modyfikacji zastosowano modyfikator w przewodzie elastycznych FeSiBa o zawartości Si = 75 %, Ca = 0,2 %, Al = 0.5 %, Ba=2,5% w ilości 0,15%. Do określenia wpływu różnego rodzaju modyfikatorów na poszczególne parametry fizykochemiczne i technologiczne, na linii produkcyjnej zastosowano system analizy termiczno-derywacyjnej. Zalano kubek bez modyfikatora (No Mod.) w celu określenia stanu zerowego i następnie zalewano kubki z modyfikatorami (Mod.). Celem tego postępowania było pokazanie bezpośredniego wpływu samego modyfikatora, bez dodatkowych zmiennych procesowych.

Próbki do badań pobierano z odlewów testowych klina Y typ II zalewanych przy użyciu różnych modyfikatorów. Statyczną próbę rozciągania wykonano w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1:2016. Wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie Rm [MPa], umowną granicę plastyczności R0,2 [MPa] oraz wydłużenie A [%].

Dla wszystkich próbek pobranych z klina Y typ II wykonano badania metalograficzne za pomocą mikroskopu świetlnego przy powiększeniu 200x, z wykorzystaniem programu Nikon NiS-Elements do ilościowej analizy mikrostruktury. Dodatkowo przeprowadzono obserwacje grafitu na skaningowym mikroskopie elektronowym Phenon ProX - zintegrowanym ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energetyczną EDS, gdzie zastosowano powiększenia 500x, 1500x, 2500x i 3500x.

W celu powiązania prognozowanych przez system ATD wyników z rzeczywistym nasileniem powstania wad, odlewy schodkowe wytworzone przy użyciu różnych modyfikatorów przecinano wzdłuż i mierzono powierzchnię jam skurczowych. Metodę pomiaru przedstawiono na rys.84.



Rys. 84. Pomiar powierzchni wad skurczowych po przecięciu odlewu schodkowego

12.3.2. Wyniki przeprowadzonych badań

W tabeli 27 przedstawiono skład chemiczny żeliwa wyjściowego z pieca przetrzymującego, a w tabeli 28 żeliwa po sferoidyzacji, wlanego do pieca dozującego zalewającego testowe formy odlewnicze.

Tabela 27. Skład chemiczny żeliwa wyjściowego [%]

CEL	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al.	Mg	Fe
4,31	3,65	2,08	0,29	0,066	0,068	0,044	0,065	0,008	0,087	0,004	0,000	93,66

Tabela 28. Skład chemiczny żeliwa z ryny pieca dozującego wlewanego do form [%]

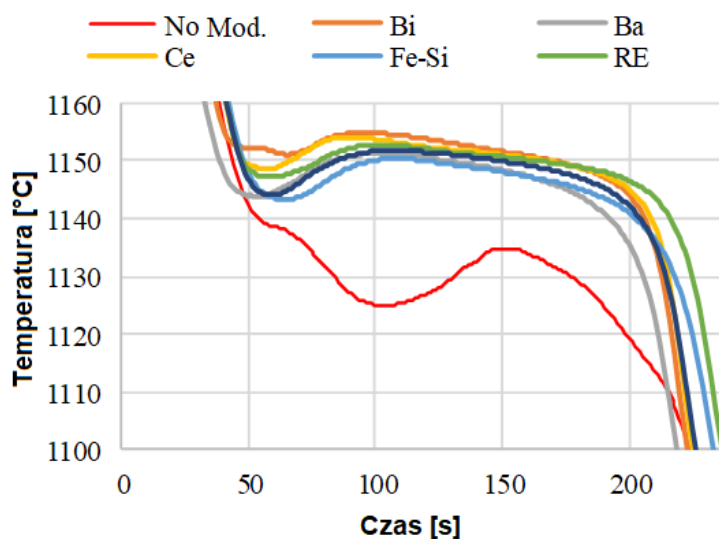
CEL	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Mg	Fe
4,47	3,56	2,67	0,31	0,067	0,005	0,044	0,067	0,008	0,087	0,01	0,048	93,1

W tabeli 29 przedstawiono charakterystyczne parametry analizy termiczno-derywacyjnej żeliwa dla badanych modyfikatorów. Rys. 85 pokazuje, że wraz ze wzrostem potencjału zarodkowania (T_{emin}) w żelwie, dla różnych dodatków modyfikujących, przechłodzenie jest stopniowo zmniejszane (różnica pomiędzy temperaturą likwidus a minimalną temperaturą przemiany eutektycznej maleje).

Tabela 29. Parametry ATD dla poszczególnych modyfikatorów

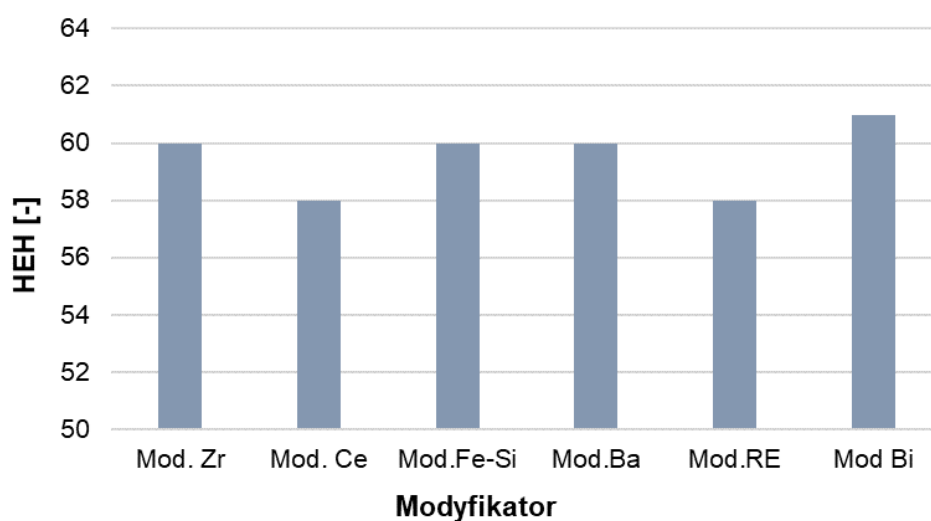
Mod.	$T_{liquidus}$ [°C]	T_{emin} [°C]	$T_{solidus}$ [°C]	VPS [-]	Rec [°C]	HEH [-]	Jama skurczowa [-]	Porowatość [-]	Kubek
Zr	1138	1125	1084	88	9,9	-	-	-	No Mod.
Zr	1144	1144	1101	44	7,8	60	81	50	Mod.
Ce	1138	1125	1084	88	9,9	-	-	-	No Mod.

Ce	1149	1149	1103	30	5,6	58	100	51	Mod.
Fe-Si	1138	1125	1084	88	9,9	-	-	-	No. Mod
Fe-Si	1138	1143	1095	60	7,1	60	42	50	Mod.
Ba	1138	1125	1084	88	9,9	-	-	-	No.Mod
Ba	1144	1144	1098	52	7,4	60	61	50	Mod.
RE	1138	1125	1084	88	9,9	-	-	-	No Mod.
RE	1147	1147	1102	43	5,5	58	83	52	Mod.
Bi	1138	1125	1084	88	9,9	-	-	-	No.Mod
Bi	1152	1151	1100	36	3,8	61	100	29	Mod.



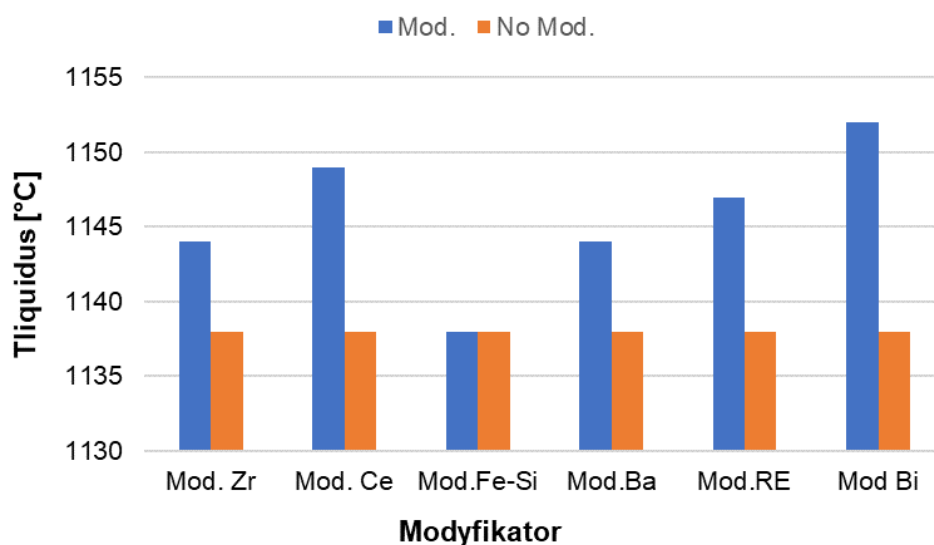
Rys. 85. Krzywe chłodzenia w zakresie przemiany eutektycznej dla poszczególnych modyfikatorów

Analizując wyniki pomiarów temperatur i parametrów charakteryzujących własności fizykochemiczne uzyskanych podczas rejestracji krzywych stygnięcia i krystalizacji można zauważyć, że po modyfikacji uzyskano żeliwo nadeutektyczne oraz eutektyczne (Ce oraz RE) - HEH=58). Wartość HEH ≥ 60 świadczy o żeliwie nadeutektycznym (rys. 86). Uzyskany parametr HEH (HypoEutecticHyper) jest oparty na aktywnym równoważniku węgla zmieniającym się w sposób dynamiczny. Według składu chemicznego określonego na podstawie badania spektrometrycznego, można by wnioskować, że we wszystkich przypadkach uzyskano żeliwo nadeutektyczne. Analiza termiczna pozwala na precyzyjniejszą ocenę równoważnika węgla i klasyfikację rodzaju żeliwa.

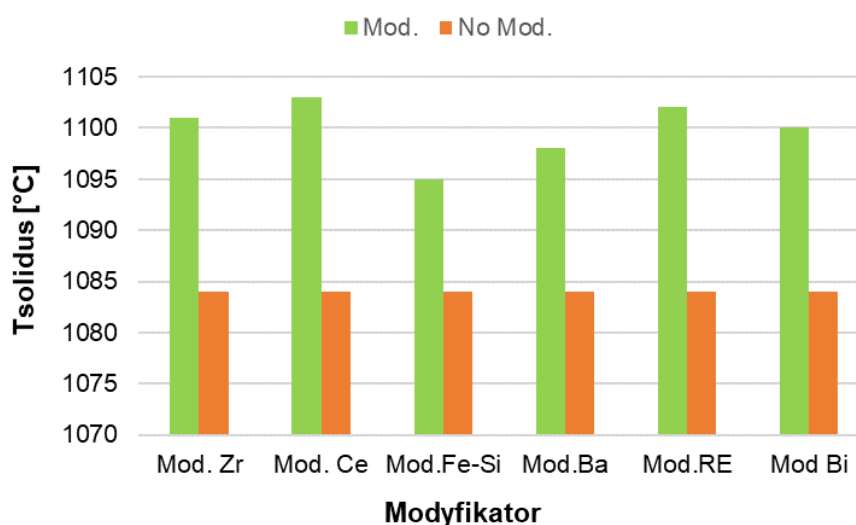


Rys.86. Uzyskane wartości HEH w zależności od rodzaju modyfikatora

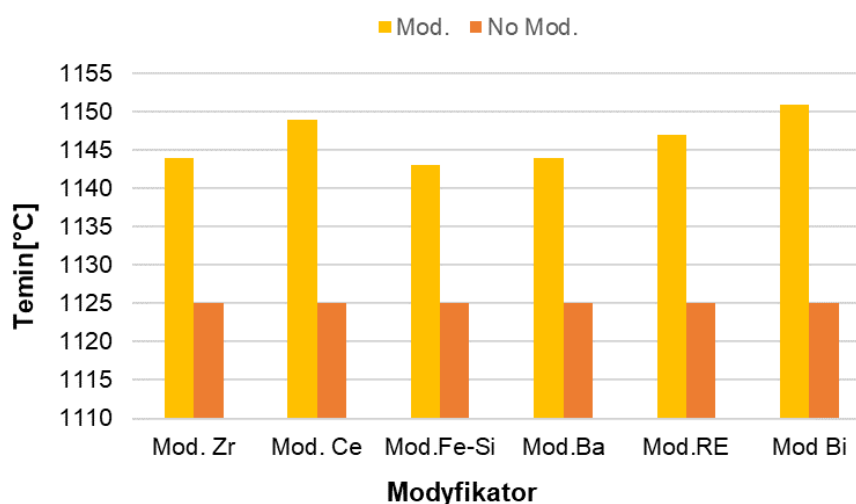
Największy wzrost temperatury likwidus uzyskano dla żeliwa modyfikowanego Bi z uwagi na największą wartość HEH (rys. 87). Wartość Tliquidus jest związana z pozycją na układzie Fe-C. Największy wzrost temperatury solidus zarejestrowano dla żeliwa modyfikowanego związkami zawierającymi w składzie chemicznym metale ziem rzadkich (rys. 88). Najmniejszym przechłodzeniem a zarazem największą minimalną temperaturą przemiany eutektycznej charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce i Bi (rys. 89). We wszystkich przypadkach nastąpił wzrost Temin w porównaniu do żeliwa niemodyfikowanego.



Rys.87. Uzyskane wartości Tliquidus w zależności od rodzaju modyfikatora



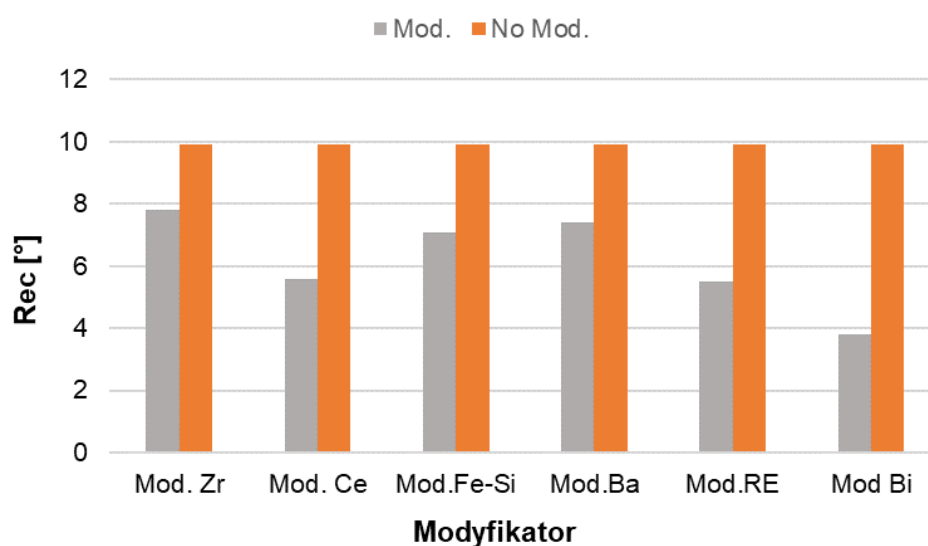
Rys.88. Uzyskane wartości Tsolidus w zależności od rodzaju modyfikatora



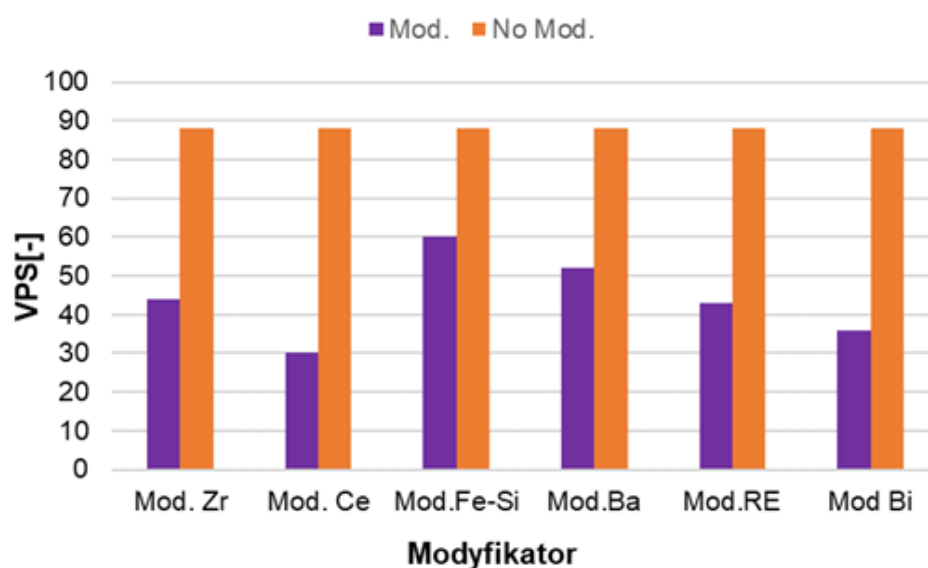
Rys.89. Uzyskane wartości Temin w zależności od rodzaju modyfikatora

Rekalescencja (Rec) jest powiązana z ilością formowanego grafitu. Optymalna wartość rekalescencji dla żeliwa sferoidalnego mieści się w granicach od 2 do 5 °C. We wszystkich przypadkach po modyfikacji zauważono spadek tej wartości (rys. 90). Żeliwo modyfikowane Bi uzyskało poziom Rec zgodny z zaleconym zakresem. Wysokie wartości mogą być przyczyną deformacji formy w wyniku jej małej sztywności. VPS jest wskaźnikiem szybkości przejścia żeliwa ze stanu półstałego w stały. Jest to najważniejszy parametr silnie powiązany z formowaniem jam skurczowych. Dla żeliwa sferoidalnego, optymalne wartości mieszczą się w granicach od 30 do 50. Jeżeli wskaźniki są wyższe od wartości granicznych to wówczas rośnie tendencja do tworzenia jam skurczowych. We wszystkich próbach za wyjątkiem żeliwa modyfikowanego Fe-Si i Ba uzyskano wartości zgodne z

zaleconymi (rys. 91). Najmniejszą tendencją do tworzenia jam skurczowych charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce i Bi.



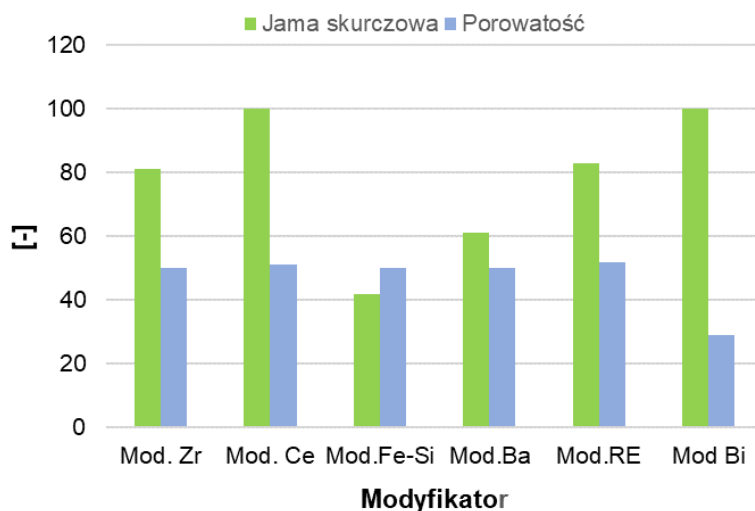
Rys.90. Uzyskane wartości Rec w zależności od rodzaju modyfikatora



Rys.91. Uzyskane wartości VPS w zależności od rodzaju modyfikatora

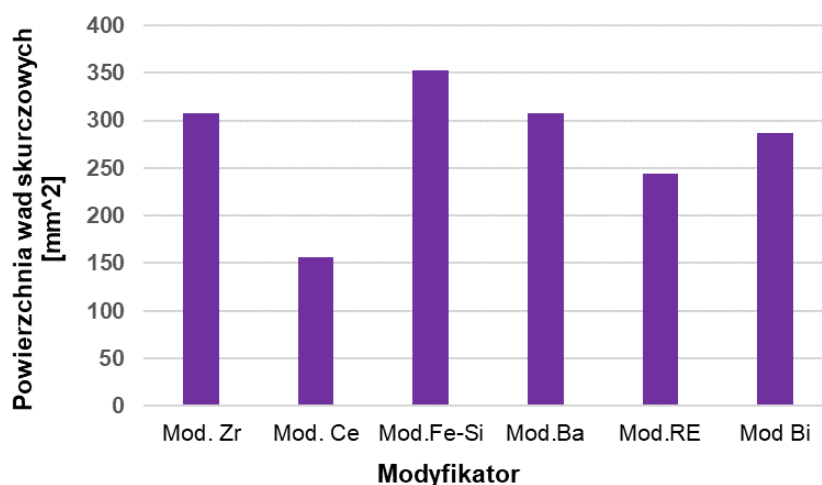
Na rys. 92 pokazano przełożenie parametrów Rec i VPS na prawdopodobieństwo powstawanie wad. Dążenie do wartości 100 świadczy o malejącym ryzyku powstania defektów. Prawdopodobieństwo uzyskania najmniejszych wad skurczowych występuje dla żeliwa modyfikowanego Ce i Bi. Porowatość wynika głównie z wysokiej rekalescencji, związanej w wysokim równoważnikiem węgla. We wszystkich przypadkach nie ma zagrożenia

porowatością wynikającą z niewystarczającej kompensacji skurczu, a jedynie z deformacji formy w wyniku jej niskiej sztywności.



Rys. 92. Tendencja powstania porowatości i jamy skurczowej w zależności od rodzaju modyfikatora

W celu określenia prognozowanych wyników z rzeczywistym nasileniem powstania wad, odlewy schodkowe wytworzone przy użyciu różnych modyfikatorów przecinano wzdłuż i mierzono powierzchnię jam skurczowych. Wszystkie wady były zlokalizowane w najgrubszym miejscu odlewu schodkowego. Najmniejszą powierzchnią wad charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce, co potwierdziło się z wadami prognozowanymi przez system ATD, natomiast największą powierzchnią wad skurczowych cechowało się żeliwo modyfikowane Fe-Si, co również znalazło swoje potwierdzenie w prognozie systemu ATD (rys.93). Na rys. 94 przedstawiono zdjęcia wad odlewów schodkowych po przecięciu.

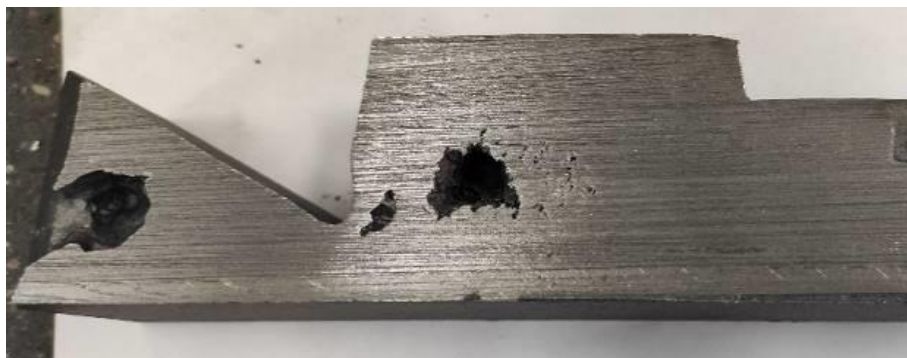


Rys.93. Powierzchnia wad skurczowych w zależności od rodzaju modyfikatora

Mod.

Zdjęcie wad po przecięciu

Zr



Ce



Fe-Si



Ba



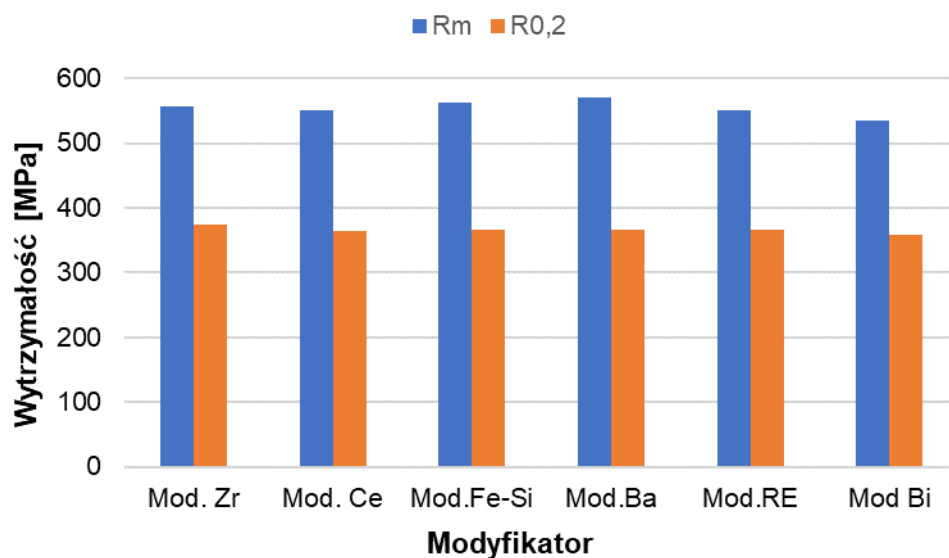


Rys.94. Zdjęcia wad odlewów schodkowych po przecięciu dla poszczególnych modyfikatorów

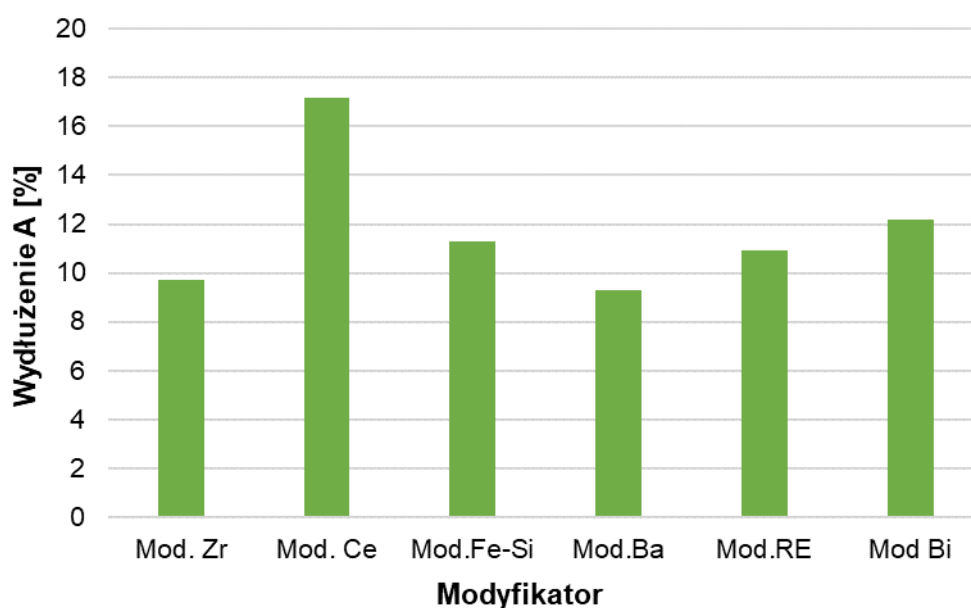
Wyniki przeprowadzonych badań właściwości mechanicznych przy użyciu maszyny wytrzymałościowej zamieszczono w tabeli 26. Próbki do badań pobierano z klinów Y typ II zalewanych przy użyciu różnych modyfikatorów. Statyczną próbę rozciągania wykonano temperaturze $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ zgodnie z normą PN-EN ISO 6892-1:2016. Wyznaczono wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa], umowną granicę plastyczności $R_{0,2}$ [MPa] oraz wydłużenie A [%]. Uzyskane wyniki badań mechanicznych próbek otrzymanych przy użyciu różnych modyfikatorów świadczą o tym, że mamy do czynienia z gatunkiem EN-GJS 500-7. Rozrzut wytrzymałości na rozciąganie R_m pomiędzy największą a najmniejszą wartością wynosi 35 MPa, granicy plastyczności $R_{0,2}$ 15 MPa, natomiast istnieją duże różnice pomiędzy wydłużeniem A (Tab.30). Różnica pomiędzy największą (Ce) a najmniejszą (Ba) wartością wynosi 5,9%. Wyniki badań zostały przedstawione na rys. 95 i 96.

Tabela 30. Własności mechaniczne z klinów Y2

Modyfikator	R_m [MPa]	$R_{0,2}$ [MPa]	A [%]
Zr	557	374	9,7
Ce	550	364	17,2
Fe-Si	563	367	11,3
Ba	570	366	9,3
RE	551	366	10,9
Bi	535	359	12,2

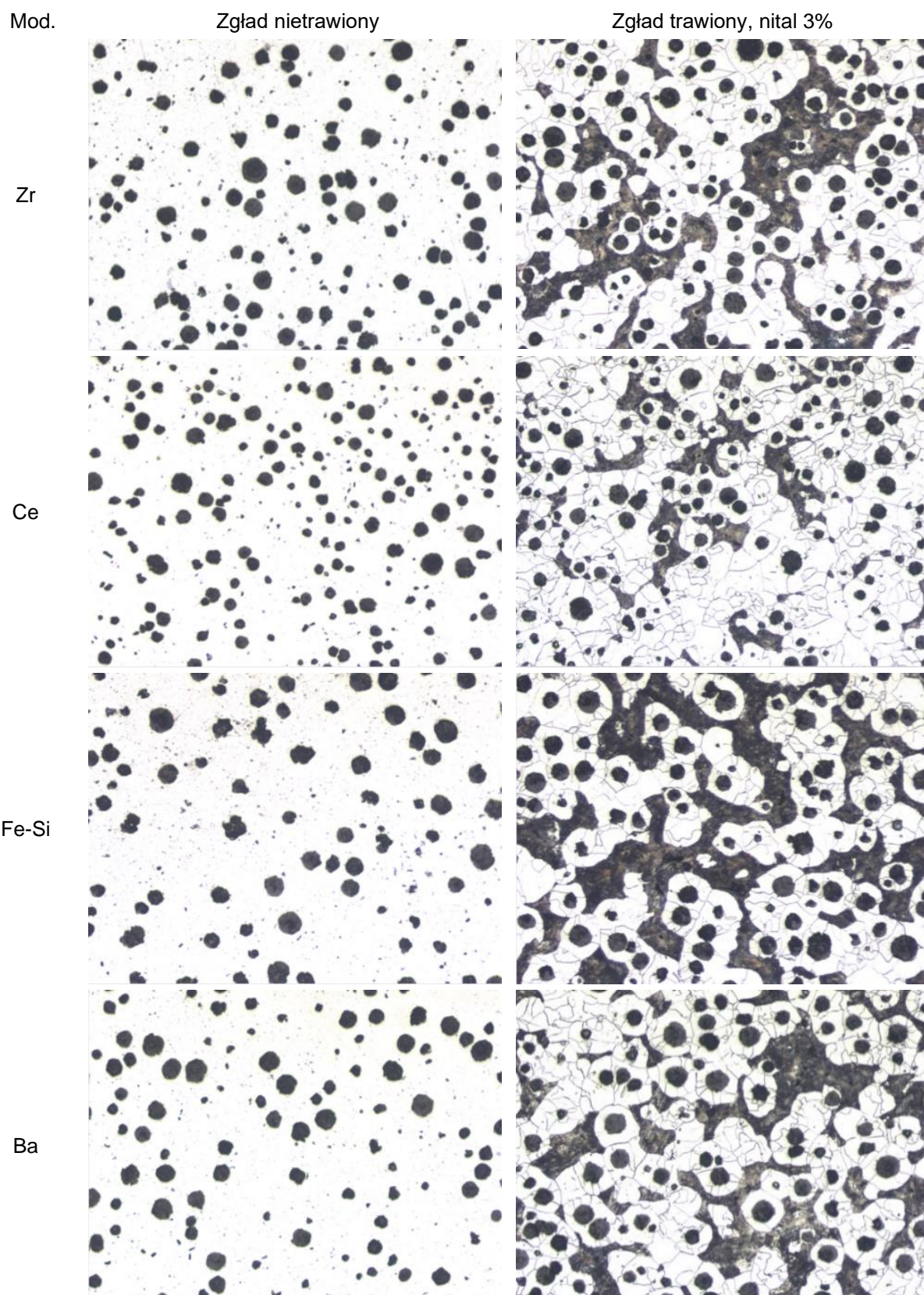


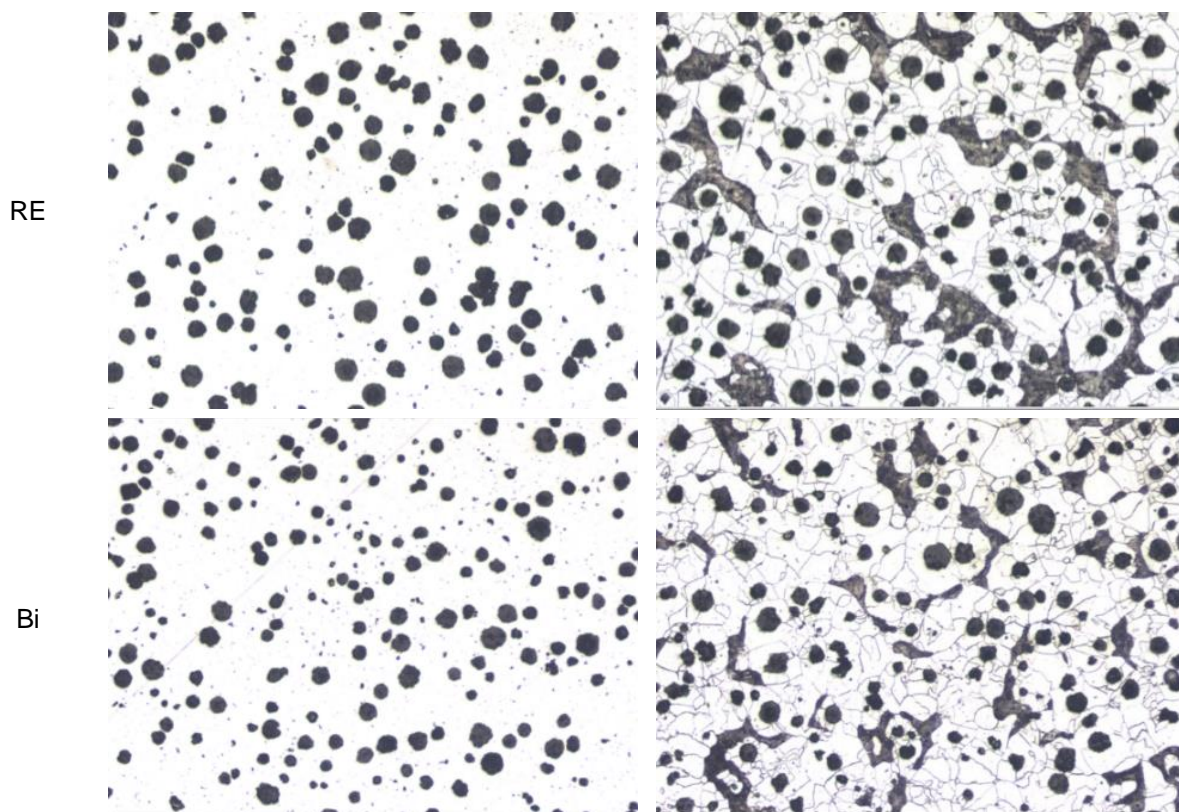
Rys. 95. Wytrzymałość na rozciąganie Rm oraz granica plastyczności R0,2 w zależności od modyfikatora



Rys. 96. Wydłużenie procentowe A w zależności od modyfikatora

Badania mikrostruktury przeprowadzono za pomocą mikroskopu świetlnego przy powiększeniu 200x, z wykorzystaniem programu Nikon NiS-Elements do ilościowej analizy mikrostruktury. Na rys. 97 przedstawiono zdjęcia grafitu i składników mikrostruktury. Trawienie zglądów wykonano przy użyciu 3% nitalu. Wyniki przeprowadzonych badań metalograficznych przedstawiono w tabeli 31.





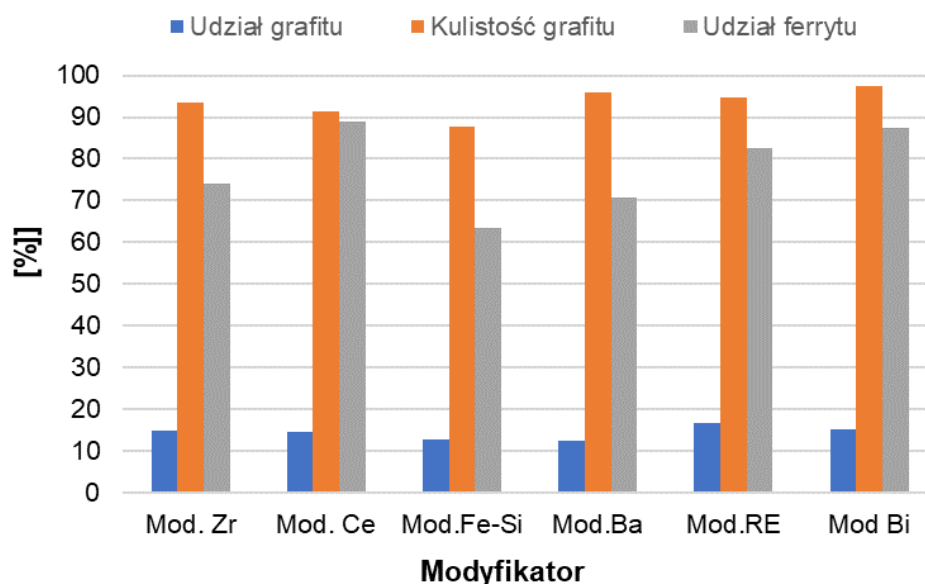
Rys.97. Mikrostruktura w zależności od rodzaju zastosowanego modyfikatora

Tabela 31. Mikrostruktura z klinów Y typ 2 w zależności od rodzaju modyfikatora

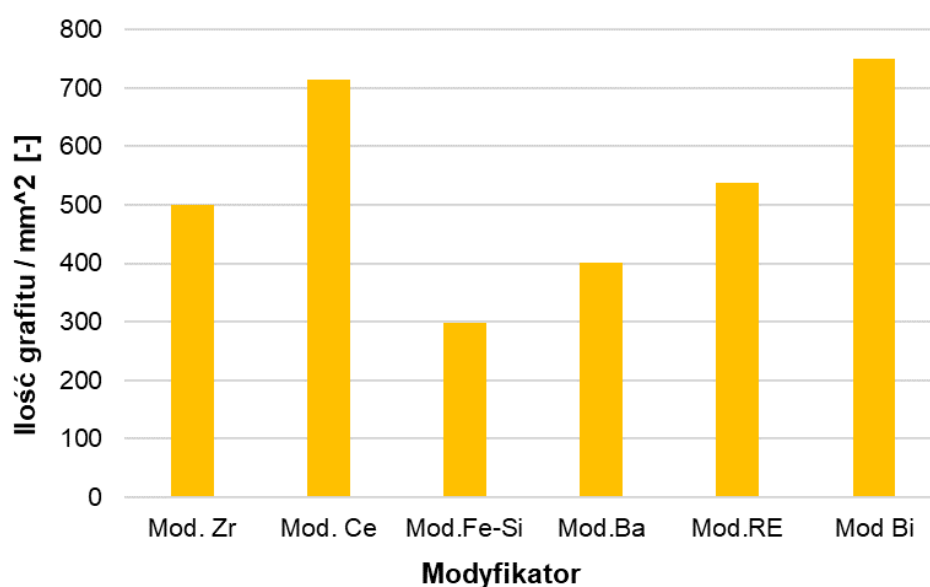
Modyfikator	liczba wydz. grafitu/ mm ²	Kształt grafitu	Udział grafitu [%]	Współczynnik kształtu [%]	Udział ferrytu [%]
Zr	500	IV-VI	14,9	93,4	74,2
Ce	713	IV-VI	14,5	91,4	88,9
Fe-Si	299	IV-VI	12,8	87,7	63,5
Ba	402	IV-VI	12,3	95,9	70,6
Re	537	IV-VI	16,7	94,7	82,7
Bi	750	IV-VI	15,1	97,3	87,5

Analizując wyniki ilościowej oceny mikrostruktury można stwierdzić, że najwyższą wartością współczynnika kształtu uzyskano dla żeliwa modyfikowanego Bi, a najmniejszą Fe-Si. Udział ferrytu był największy w strukturze żeliwa modyfikowanego Ce - 88,9% oraz Bi- 87,5% a najmniejszy przy użyciu Fe-Si 63,5% (rys. 98). Świadczy to o wysokim działaniu ferrytotwórczym ceru i bizmutu będących pierwiastkami aktywnymi modyfikatorów. Wzrost ferrytu poprawia właściwości plastyczne żeliwa. Największą ilością wydzieleń grafitu na mm² powierzchni cechuje

się żeliwo modyfikowane Bi i Ce (rys. 99), co świadczy o wysokiej ilości dostarczonych zarodków grafityzacji.

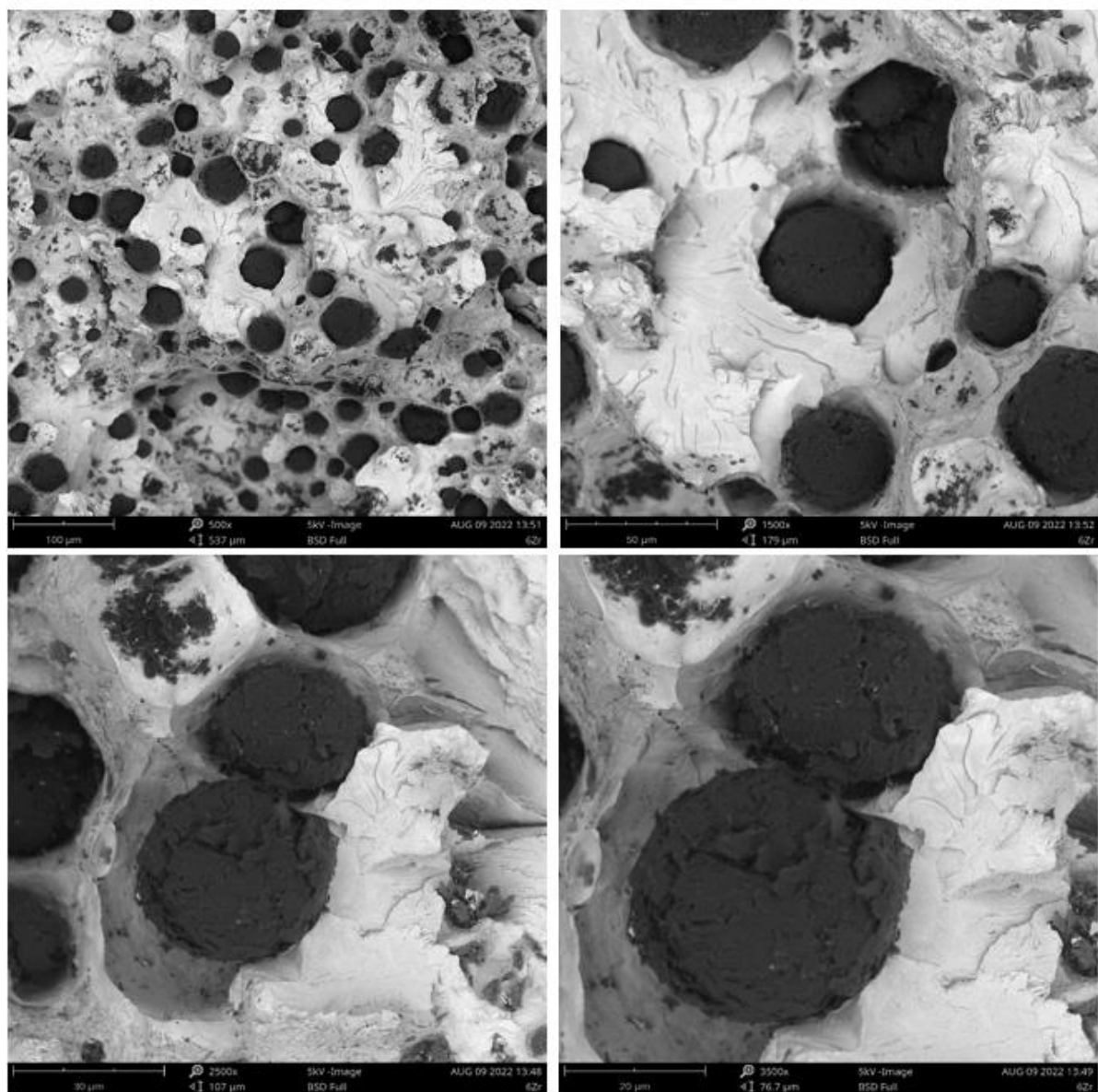


Rys. 98. Parametry mikrostruktury w zależności od rodzaju modyfikatora

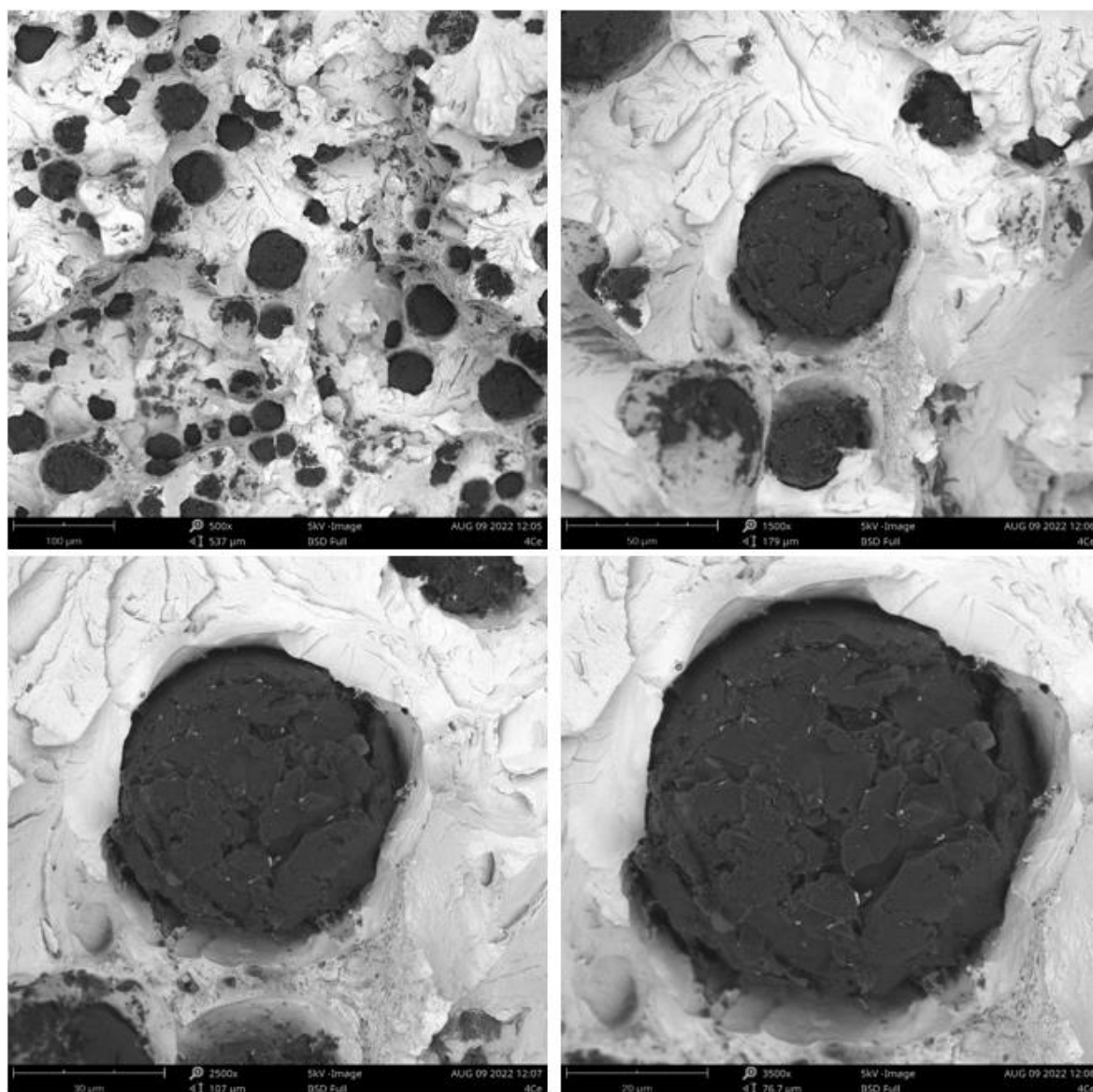


Rys. 99. Ilość grafitu na mm² powierzchni w zależności od rodzaju modyfikatora

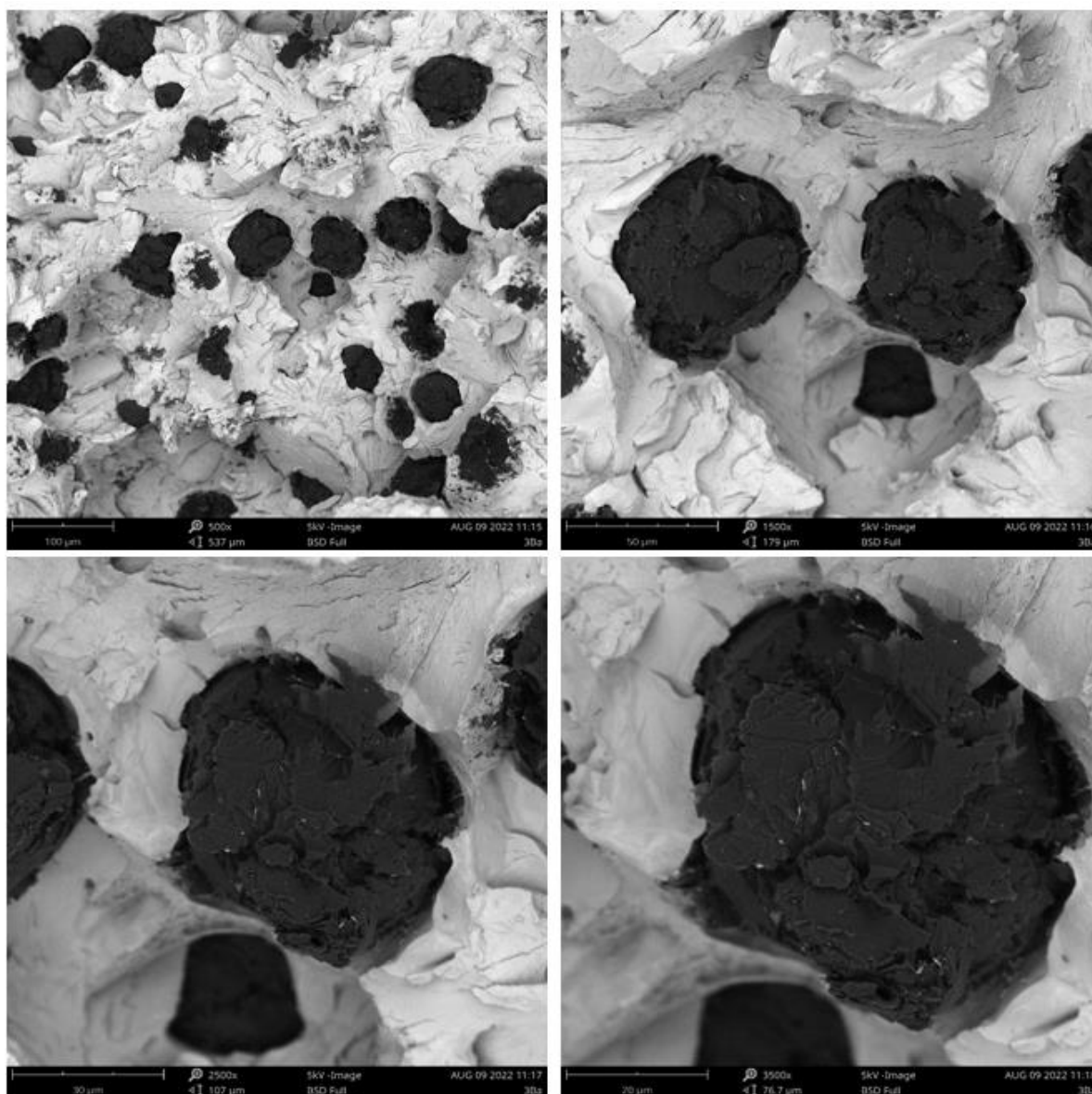
Na rys. 100 - 103 przedstawiono zdjęcia grafitu dla części próbek, wykonane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego Phenon ProX - zintegrowanego ze spektrometrem rentgenowskim z dyspersją energetyczną EDS, gdzie zastosowano powiększenia 500x, 1500x, 2500x i 3500x.



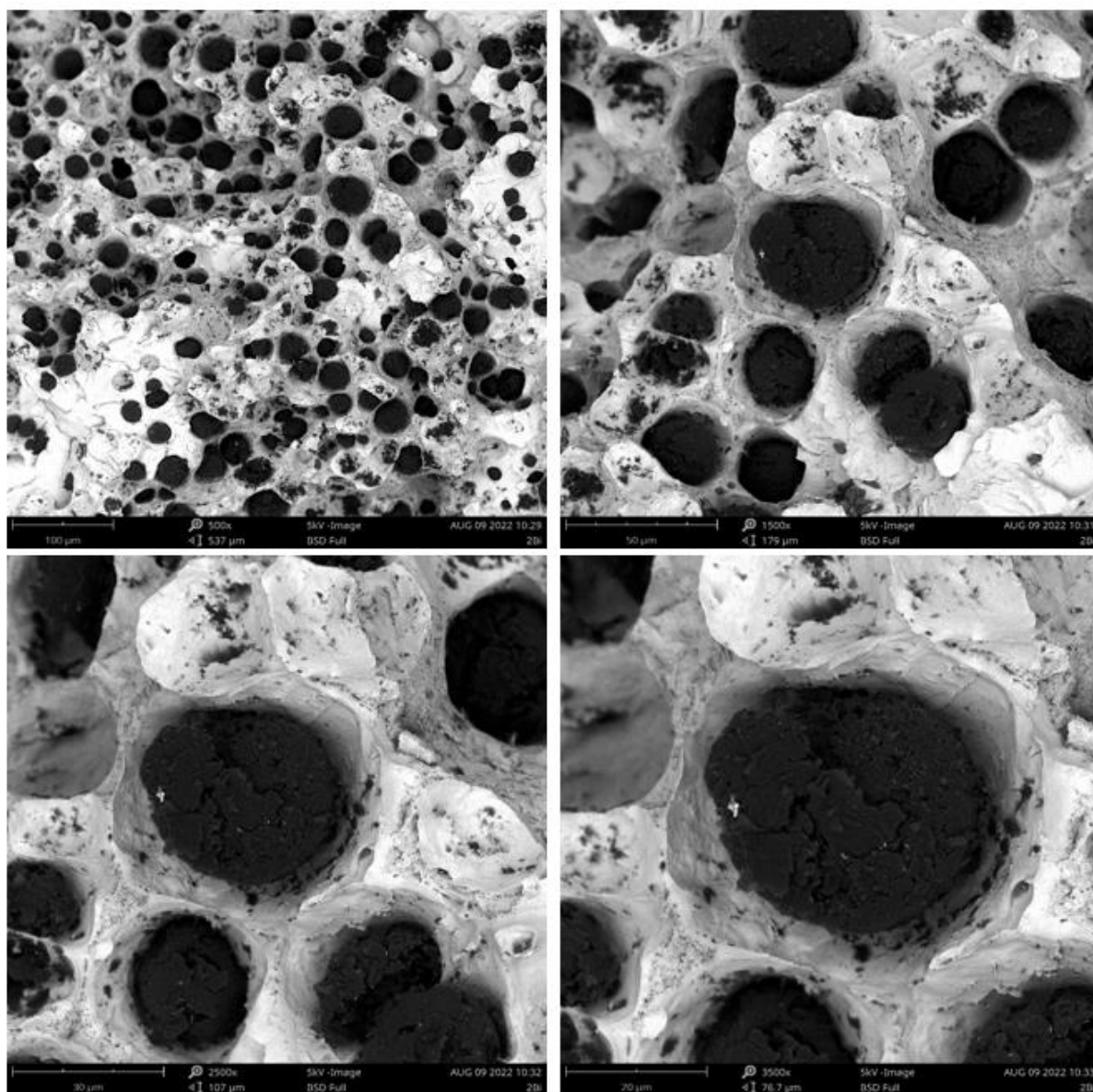
Rys.100. Przelom próbki modyfikowanej Zr, powiększenie 500x, 1500x, 2500x i 3500x.



Rys.101. Przelom próbki modyfikowanej Ce, powiększenie 500x, 1500x, 2500x i 3500x.



Rys.102. Przelom próbki modyfikowanej Ba, powiększenie 500x, 1500x, 2500x i 3500x.



Rys.103. Przełom próbki modyfikowanej Bi, powiększenie 500x, 1500x, 2500x i 3500x

Przeprowadzone badania wpływu rodzaju modyfikatora wtórnego na jakość metalurgiczną żeliwa sferoidalnego, pozwalają wyciągnąć następujące wnioski:

- w oparciu do parametr HEH (HypoEutecticHyper) analiza termiczna pozwala na precyzyjniejszą ocenę równoważnika węgla w porównaniu do jego wartości otrzymanej na podstawie składu chemicznego,
- najmniejszym przechłodzeniem, a więc największą jakością metalurgiczną charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce i Bi. We wszystkich przypadkach nastąpił wzrost Temin w porównaniu do żeliwa niemodyfikowanego,
- we wszystkich przypadkach po modyfikacji zauważono spadek rekalescencji. Żeliwo modyfikowane Bi uzyskało poziom Rec zgodny z zaleconym zakresem.

Wysokie wartości mogą być przyczyną deformacji formy w wyniku jej niskiej sztywności,

- parametr VPS określony na podstawie analizy termicznej wykazał, że we wszystkich próbach za wyjątkiem żeliwa modyfikowanego Fe-Si i Ba uzyskano wartości zgodne z zaleconymi. Najmniejszą szacowaną tendencją do tworzenia jam skurczowych charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce i Bi,
- najmniejszą rzeczywistą zmierzoną powierzchnią wad charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce, co potwierdził poziom wad prognozowanych przez system ATD, natomiast największą powierzchnią wad skurczowych charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Fe-Si, co również znalazło swoje potwierdzenie w prognozie systemu ATD,
- badania właściwości mechanicznych potwierdziły, że we wszystkich przypadkach uzyskano żeliwo klasy EN-GJS 500-7. Największą wytrzymałość na rozciąganie R_m oraz granicę plastyczności $R_{p0,2}$ uzyskało żeliwo modyfikowane Ba a najmniejszą przy użyciu Bi. Natomiast istnieją duże różnice pomiędzy wydłużeniem A5. Różnica pomiędzy największą (przy modyfikacji Ce) a najmniejszą (przy modyfikacji Ba) wartością wynosi 5,9%. Jest to związane z różnym udziałem ferrytu i ilości wydzieleni grafitu w mikrostrukturze żeliwa,
- na podstawie badań metalograficznych wykonanych za pomocą mikroskopu świetlnego można stwierdzić, że największym współczynnikiem kształtu grafitu wykazało się żeliwo modyfikowane Bi a najmniejszym Fe-Si. Udział ferrytu był największy w strukturze żeliwa modyfikowanego Ce a najmniejszy przy użyciu Fe-Si. Świadczy to o wysokim działaniu ferrytotwórczym ceru. Największą ilością grafitu przypadającą na mm^2 powierzchni cechuje się żeliwo modyfikowane Bi i Ce co świadczy o wysokiej ilości dostarczonym zarodków grafityzacji,
- badania przeprowadzone za pomocą mikroskopu skaningowego wykazały, że otrzymane wydzielania grafitu miały: regularny kształt zbliżony do kuli, zmienną gęstość wydzieleni grafitu w poszczególnych wytopach oraz różną wielkość.

13. Podsumowanie i wnioski

W ramach realizacji pracy doktorskiej, przeprowadzono badania wpływu źródła pochodzenia żeliwa, zmieniających się proporcji materiałów wsadowych oraz różnych modyfikatorów wtórnych na jakość metalurgiczną żeliwa w zależności od grubości ścianki odlewu. Oceniono parametry fizykochemiczne, właściwości mechaniczne i parametry mikrostruktury oraz wielkość wad w zależności od zmniejszonej ilości surówki odlewniczej oraz rodzaju modyfikatora wtórnego.

W badaniach wstępnych prowadzonych w warunkach laboratoryjnych wykonano 6 wytopów o zmieniającym się udziale surówki odlewniczej oraz złomu stalowego. Zawartość surówki zmieniała się w zakresie od 0 do 50%. Otrzymane wyniki składu chemicznego pozwalają stwierdzić, że uzyskano zbliżone zawartości pierwiastków istotnych takich jak węgiel i krzem, co pozwoliło jasno określić wpływ zmienności surówki na własności fizykochemiczne określone przy użyciu analizy termiczno-derywacyjnej. We wszystkich przeprowadzonych wytopach osiągnięto T_{min} powyżej 1151,2 °C. Wartość T_{min} wzrasta wraz z zawartością surówki we wsadzie, przez co możliwe jest obniżenie dodawanego modyfikatora zapewniającego krzepnięcie żeliwa w układzie stabilnym Fe-C. Najbardziej dynamiczny wzrost zaobserwowano dla wytopu z udziałem od 0 do 20% surówki. Zwiększenie udziału surówki od 20% do 50 % nie spowodowało znaczących zmian T_{min} . Wraz ze wzrostem udziału surówki zauważono wzrost wartości rekalescencji związanej z ilością formowego grafitu podczas krzepnięcia. Wartości zgodne z wymaganymi (4-9°C) osiągnięto dla wytopów z udziałem surówki 20% i więcej. Wartości parametru VPS, osiągnięto zgodne z wymaganymi (16 - 23 dla żeliwa niemodyfikowanego) dla wszystkich wytopów z wyjątkiem W5. Wraz ze wzrostem udziału surówki, wzrost T_{min} po modyfikacji był mniejszy. Największy wzrost poziomu zarodkowania grafitu w żeliwie zauważono dla wytopu bez udziału surówki, co potwierdza fakt, że stosowanie modyfikacji przy większych udziałach surówki nie jest konieczne. Wyniki badań mechanicznych pokazują, że żeliwo syntetyczne posiada najlepsze własności wytrzymałościowe i najwyższą twardość. Zwiększanie zawartości surówki we wsadzie skutkuje zmniejszeniem wytrzymałości na rozciąganie i twardości. Dla wytopu niemodyfikowanego bez udziału surówki uzyskano wytrzymałość na rozciąganie R_m równą 257 MPa i twardość 204 HB, natomiast dla wytopu z 50% udziałem surówki wytrzymałość na rozciąganie R_m równą 225 MPa i twardość 188 HB.

Badania jakości metalurgicznej w warunkach produkcyjnych rozpoczęto od oceny skłonności żeliwa szarego do powstawania zabielen w odlewach. Powstawanie twardego i kruchej węglika żelaza Fe_3C jest niepożądane i sprawia,

że odlewy stają się nieobrabilne mechanicznie i potrafią pękać. Konieczne jest wówczas zastosowanie dodatkowej obróbki cieplnej, która podnosi koszty produkcyjne. Podczas badań określono równoważnik węgla CE oraz podstawowe parametry analizy ATD. Otrzymane wyniki powiązано z długością zabielen na klinach i źródłem pochodzenia metalu wlewanego do pieca dozującego, zalewającego formy. Podczas produkcji wlewano żeliwo do pieca dozującego z żeliwiaka kampanijnego z dmuchem wzbogaconym w tlen, z pieca indukcyjnego po uzupełnieniu węgla i krzemu, z pieca przetrzymujący, gdzie żeliwo magazynowano przez dwa dni oraz z pieca przetrzymującego, który był uzupełniany w sposób ciągły żeliwem z żeliwiaka. Analizując wyniki pomiarów temperatur i parametrów charakteryzujących własności fizykochemiczne uzyskane podczas rejestracji krzywych stygnięcia i krystalizacji zauważono, że wraz ze wzrostem minimalnej temperatury osiągniętej podczas krzepnięcia eutektyki Temin długość zabielenia klina maleje. Oznacza to, że należy tak prowadzić proces metalurgiczny, aby Temin nie spadała poniżej 1145°, ponieważ wówczas następuje wyraźny wzrost długości zabielenia związany ze znacznym pogorszeniem się stanu fizykochemicznego żeliwa. **Wyniki badań pozwoliły wprowadzić zasadę oceny skłonności żeliwa do przechłodzenia dla szczególnej grupy odlewów cienkościennych i wyeliminować problem zabielen w tych odlewach.** Dodatkową wnioskem uzyskanych podczas tego etapu badań jest fakt, że skład chemiczny nie odzwierciedla stanu fizykochemicznego żeliwa. Wyższy równoważnik węgla nie oznacza lepszej jakości metalurgicznej i mniejszej skłonności do zabielen. Klin zalany żeliwem o równoważniku węgla CE równym 4,28% był mniej zabieleny w porównaniu do klina odlanego z żeliwa o równoważniku węgla 4,38%. Najmniejszą skłonnością do zabielen cechuje się żeliwo pochodzące z procesu duplex, a największą żeliwo z pieca przetrzymującego magazynowego przez dwa dni. Proces duplex charakteryzuje się tym, że skład żeliwa przed wlaniem do pieca dozującego jest uzupełniany w takie pierwiastki jak węgiel i krzem, które są zarodkami grafitu i poprawiają kondycję wyjściową ciekłego metalu. W przypadku żeliwa magazynowanego w piecu przetrzymującym, czas i temperatura negatywnie wpływają na jakość metalurgiczną żeliwa z powodu rozpuszczenia i wypalenia zarodków grafitu. Poprzez dodatkowe zabiegi technologiczne można poprawić potencjał zarodkowania i zmniejszyć lub uniknąć problemów z zabieleniem. Wiąże się to jednak z dodatkowymi kosztami. Pozytywny wpływ działania modyfikatora widać już po dodaniu 0,1%. Zabieg ten umożliwił zmniejszenie długości zabielenia z 17,17 mm na 11,76 mm co stanowi ok. 32%.

Kolejnym etapem badań w warunkach produkcyjnych była ocena wpływu struktury wsadu na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego przy wykorzystaniu odlewu schodkowego. Przy użyciu żeliwiaka

kampanijnego z dmuchem wzbogaconym w tlen wykonano 8 wytopów. Zawartość surówki specjalnej LS we wsadzie zmieniała się od 22 do 55%, zawartość złomu stalowego wynosiła od 10 do 45%, natomiast złom obiegowy sferoidalny stanowił 25-35% wsadu. Poziom C i Si uzupełniano przy użyciu antracytu, FeSi75 i SiC. Skład chemiczny przeprowadzonych wytopów zmieniał się w stosunkowo niewielkim zakresie uwzględniając znaczne zmiany namiarów wsadowych. W przeprowadzonych wytopach uzyskano poziom węgla oraz krzemu w obszarze zalecanym przez wykres Hendersona. Spadek węgla wynosił średnio 0,12% i był związany z wypaleniem i rozpuszczeniem, natomiast wzrost zawartości krzemu wynosił średnio 0,43% i wynikał z jego obecności w modyfikatorach i związkach magnezu wykorzystanych podczas sferoidyzacji metodą przewodu elastycznego PE. Do oceny zmian proporcji materiałów wsadowych na stanu fizykochemicznego żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji wykorzystano system analizy termiczno-derywacyjnej. Zauważono, że wraz ze wzrostem ilości surówki wzrastały wartości Temin, co oznacza, że surówka poprawia jakość metalurgiczną żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji. Wraz ze wzrostem ilości złomu stalowego wartości Temin maleją, co oznacza, że złom stalowy pogarsza jakość metalurgiczną żeliwa wyjściowego do sferoidyzacji. Poziom zarodków grafitu w stali jest niewielki, ponieważ podczas produkcji stal jest dokładnie odtleniona i pozbawiona pierwiastków sprzyjających zarodkowaniu. Zwiększenie ilości złomu stalowego wiąże się z koniecznością wprowadzenia dodatków podnoszących zawartość węgla i krzemu. Należą do nich antracyt, FeSi i SiC. Zauważono pozytywny wpływ dodatków na wartości parametru VPS. Zwiększona ilość dodatków wraz ze wzrostem udziału stali we wsadzie zmniejsza tendencję do tworzenia jam skurczowych. Pomimo wyraźnie zmieniających się proporcji materiałów wsadowych, uzyskane średnie wyniki badań właściwości mechanicznych próbek otrzymanych z 8 różnych wytopów wskazują, że uzyskano gatunek żeliwa sferoidalnego EN-GJS 500-7. Rozrzut średniej wytrzymałości na rozciąganie R_m pomiędzy największą a najmniejszą wartością wynosił 75 MPa, granicy plastyczności $R_{p0,2}$ 43 MPa, natomiast wydłużenia A5 3,8%. **Mając na uwadze względy ekonomiczne, możliwość ograniczenia ilości surówki przy zachowaniu własności mechanicznych jest bardzo korzystnym efektem przeprowadzonych badań.** Warunkiem jest zachowanie zbliżonego poziomu równoważnika węgla. Efektem przeprowadzonych badań była zmiana receptury wsadu dla wytopów żeliwa EN-GJS 500-7 zmniejszając ilość surówki z 30% na 10%, zastępując różnicę złomem obiegowym i stalowym w stosunku 1:1. Analizując wyniki ilościowej oceny mikrostruktury można stwierdzić, że wraz ze wzrostem grubości przekroju odlewu schodkowego, ilość wydzieleni grafitu przypadających na mm^2 malała. Największą różnicę zauważono, pomiędzy I a II

stopniem. Ilość grafitu na mm^2 spadła z 1013 na 730. Rosnąca grubość odlewu powoduje zmniejszenie szybkości krzepnięcia, przez co zarodkowanie i wzrost grafitu przebiega w sposób równowagowy - spada ilość wydzieli grafitu. Nie zauważono wpływu rosnącej ilości surówki LS we wsadzie na wzrost ilości wydzieli. Wraz ze wzrostem grubości odlewu zwiększał się udział procentowy grafitu - powierzchnia grafitu w stosunku do osnowy. Nie zauważono zależności pomiędzy grubością ścianki odlewu a współczynnikiem kształtu grafitu. Na jego wpływ może mieć rodzaj stosowanego modyfikatora oraz temperatura przegrzania żeliwa. Niezależnie czy użyto 35% (wytop 2), 40% (wytop 5) oraz 55% (wytop 8) surówki LS, w mikrostrukturze całego odlewu schodkowego uzyskano zbliżony średni udział ferrytu ok. 80%. Biorąc pod uwagę średni udział ferrytu ze wszystkich wytopów zauważono, że wraz ze wzrostem grubości ścianki odlewu udział ferrytu wzrastał. Największy przyrost równy 20% zanotowano w przedziale grubości od 6,3 do 12,7mm.

Ostatnim punktem badań zasadniczych było określenie wpływu różnych rodzajów modyfikatorów wtórnych na mikrostrukturę, właściwości mechaniczne oraz wielkość wad skurczowych żeliwa sferoidalnego przy wykorzystaniu próby Y typ II oraz odlewu schodkowego. Zakres przewidzianych prac obejmował wytop żeliwa w żeliwiaku kampanijnym, proces sferoidyzacji i zalewania odlewów testowych przy użyciu pieca dozującego wyposażonego w pneumatyczny dozownik modyfikatora, na linii produkcyjnej z pionowym podziałem formy. Modyfikację wtórną przy użyciu różnych modyfikatorów przeprowadzono przy użyciu dozownika pneumatycznego w ilości 0,2% na strugę żeliwa. Wraz ze wzrostem potencjału zarodkowania określonego przez Temin, dla różnych dodatków modyfikujących, przechłodzenie było stopniowo zmniejszane. Najmniejszym przechłodzeniem charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce i Bi. We wszystkich przypadkach nastąpił wzrost Temin w porównaniu do żeliwa niemodyfikowanego. Na podstawie składu chemicznego określonego w badaniach spektrometrycznych, można by wnioskować, że we wszystkich przypadkach uzyskano żeliwo nadeutektyczne. Analiza termiczna pozwoliła na precyzyjniejszą ocenę równoważnika węgla i klasyfikację rodzaju żeliwa. Parametr HEH (HypoEutecticHyper) obliczony podczas próby ATD jest oparty na aktywnym równoważniku węgla zmieniającym się w sposób dynamiczny. Na jego podstawie stwierdzono, że uzyskano żeliwo eutektyczne przy użyciu modyfikatorów zawierających Ce oraz RE. We wszystkich przypadkach po modyfikacji zauważono spadek wartości rekalescencji. Żeliwo modyfikowane Bi posiadało poziom Rec zgodny z zaleconym zakresem. Wysokie wartości mogą być przyczyną deformacji formy w wyniku rozepchnięcia. We wszystkich próbach za wyjątkiem żeliwa modyfikowanego Fe-Si i Ba uzyskano wartości VPS zgodne z zaleconymi.

Najmniejszą prognozowaną tendencją do tworzenia jam skurczowych charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce i Bi. W celu powiązania prognozowanych wyników z rzeczywistym nasileniem powstania wad, odlewy schodkowe wytworzone przy użyciu różnych modyfikatorów przecinano wzdłuż i mierzono powierzchnię jam skurczowych. Wszystkie wady były zlokalizowane w najgrubszym miejscu odlewu schodkowego. Najmniejszą powierzchnią wad charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Ce, co zostało potwierdzone wadami prognozowanymi przez system ATD. Największą powierzchnią wad skurczowych charakteryzowało się żeliwo modyfikowane Fe-Si, co również znalazło swoje potwierdzenie w prognozie systemu ATD. Uzyskane wyniki badań właściwości mechanicznych próbek otrzymanych przy użyciu różnych modyfikatorów świadczą o tym, że uzyskano gatunek żeliwa sferoidalnego EN-GJS 500-7. Rozrzut wytrzymałości na rozciąganie R_m pomiędzy największą a najmniejszą wartością wynosił 35 MPa, granicy plastyczności $R_{p0,2}$ 15 MPa. Różnica pomiędzy największą (modyfikacja Ce) a najmniejszą (modyfikacja Ba) wartością wydłużenia A_5 wynosiła 5,9%. Największy współczynnik kształtu uzyskano dla żeliwa modyfikowanego Bi, a najmniejszy dla Fe-Si. Udział ferrytu był największy w strukturze żeliwa modyfikowanego Ce -88,9% oraz Bi- 87,5% a najmniejszy przy użyciu Fe-Si-63,5%. Świadczy to o wysokim działaniu ferrytotwórczym ceru i bizmutu będących pierwiastkami aktywnymi modyfikatorów. Wzrost ferrytu poprawia własności plastyczne żeliwa. Największą ilością wydzielenń grafitu na mm^2 powierzchni cechuje się żeliwo modyfikowane Bi i Ce, co świadczy o wysokiej ilości dostarczonych zarodków grafityzacji. Badania przeprowadzone za pomocą mikroskopu skaningowego wykazały, że otrzymane wydzielenia grafitu miały: regularny kształt zbliżony do kuli, zmienną gęstość wydzielenń grafitu w poszczególnych wytopach oraz różną wielkość.

Uzyskane wyniki badań w aspekcie wdrożeniowym, których głównym celem była poprawa jakości metalurgicznej żeliwa produkowanego w Odlewni Żeliwa Lisie Kąty umożliwiły wprowadzenie udoskonaleń procesowych oraz podniesienie jakości produkowanych odlewów. W oparciu o wyniki prób i analiz, w procesie metalurgicznym żeliwa wprowadzono następujące zmiany:

1. Wprowadzono ocenę skłonności żeliwa do zabielen przy wykorzystaniu systemu analizy termiczno-derywacyjnej. W zależności od stanu fizykochemicznego żeliwa szarego uzależnionego od czasu przetrzymywania i źródła pochodzenia, wprowadzono zasadę zalewania odlewów na linii produkcyjnej w momencie, kiedy T_{min} nie jest niższa niż $1145^{\circ}C$. W przypadku niespełnienia warunku, konieczne jest użycie modyfikacji w celu

przywrócenia jakości metalurgicznej do wymaganej. Udoskonalenie procesu dla szczególnej grupy odlewów cienkościennych pozwoliło wyeliminować problem zbieleń i uniknąć kosztownej obróbki cieplnej.

2. Można prowadzić wytop żeliwa sferoidalnego perlityczno-ferrytycznego z minimalnym udziałem surówki odlewniczej we wsadzie zapewniając jego wysokie właściwości mechaniczne i odpowiednią strukturę. Ze względów ekonomicznych, możliwość ograniczenia ilości surówki przy zachowaniu właściwości mechanicznych jest bardzo korzystnym efektem badań. Warunkiem jest zachowanie zbliżonego poziomu równoważnika węgla. W ramach uzyskanych wyników zmieniono recepturę wsadu dla wytopów żeliwa EN-GJS 500-7 zmniejszając ilość surówki z 30% na 10%, zastępując różnicę obiegowym i stalowym w stosunku 1:1.
3. Zastąpiono dotychczas stosowany modyfikator na strugę modyfikatorem zawierającym w swoim składzie cer. Nowo wprowadzony modyfikator zapewnia zachowanie wyższych własności plastycznych i minimalizację wad skurczowych.
4. Wprowadzono zasadę oceny rodzaju żeliwa (podeutektyczne/eutektyczne/nadeutektyczne) w oparciu o analizę termiczno-derywacyjną na podstawie parametru HEH. Uzyskany parametr HEH (HypoEutecticHyper) jest oparty na aktywnym równoważniku węgla zmieniającym się w sposób dynamiczny. Jest dodatkowym narzędziem precyzyjniejszej oceny pozycji na układzie Fe-C w porównaniu do równoważnika węgla uzyskanego na podstawie składu chemicznego przy użyciu spektrometru iskrowego. Badania spektrometryczne nie uwzględniają potencjału zarodkowania. Podczas produkcji żeliwa sferoidalnego, parametr HEH jest utrzymywany w zakresie wartości 40-60, tak, aby krzepnięcie odlewów odbywało się w zakresie eutektycznym.

Literatura:

- [1] <https://magazynprzemyslowy.pl/artykuly/rynek-odlewniczy-swiat-europa-polska>
- [2] B. Gasgcoine: „*History of Metallurgy*,” History World, 2001.
- [3] A. Handbook, Castings, vol. 15, ASM International, 2008, p. 54-55,317-327, 835.
- [4] DIN EN ISO 945-1:2009 + Cor. 1:2010: „*Mikrostruktur von Gusseisen – Teil 1: Graphitklassifizierung durch visuelle Auswertung*,” DIN, 2010.
- [5] R. Dwulat, K. Janerka: „*Evaluation of the metallurgical quality of nodular cast iron in the production conditions of a foundry*”, Journal of Manufacturing and Materials Processing. 2023; 7(1):18.
- [6] J. Radzikowska: „*Metallography and Microstructures of Cast Iron*”, Metallography and Microstructures Vol.9 ASM Handbook, Ohio - USA, ASM International, 2004, p. 565- 587.
- [7] S.I. Karsey: „*Żeliwo sferoidalne. I. Wytwarzanie*” QIT – Fer et Titane Inc., Warszawa 2000.
- [8] DIN EN 1563:2012-03: „*Gießereiwesen – Gusseisen mit Kugelgraphit*”, DIN, 2012.
- [9] M. Perzyk, S. Waszkiewicz, M. Kaczorowski, A. Jopkiewicz: „*Odlewnictwo*”; Wydawnictwo Naukowo Techniczne Warszawa 2000. Wydanie I.
- [10] T. Warchala: „*Metalurgia i Odlewnictwo część 2 technologia żeliwa*”, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1995.
- [11] P. Murza – Mucha: „*Technologia topienia metali część I*”; Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej, Warszawa 1976.
- [12] C. Podrzucki: „*Żeliwo Struktura Własności Zastosowanie Tom I*”, Wydawnictwo STOP,1991, Wydanie I.
- [13] E. Guzik: „*Procesy uszlachetniania żeliwa wybrane zagadnienia*”; Archiwum odlewnictwa rok 2001 monografia nr 1 M.
- [14] C. Podrzucki, A. Wojtysiak: „*Żeliwo plastyczne niestopowe część pierwsza*”,
[15] Wydawnictwo AGH. Kraków 1987. Wydanie I.
- [16] J. Gładysz: „*Metalurgia żelazostopów, ćwiczenia laboratoryjne*”, Wydawnictwo AGH. Kraków 2002.
- [17] K. Janerka: „*Nawęglanie ciekłych stopów żelaza*”, Podręcznik akademicki, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2010.
- [18] W. Sakwa: „*Żeliwo*”. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1974.
- [19] Praca zbiorowa: „*Poradnik Inżyniera odlewnictwo*”. Tom pierwszy, WNT, Warszawa 1986.

- [20] Energy Technology Support Unit: „*Efficient Melting in Coreless Induction Furnaces-Good Practice Guide 50*”, Energy Efficiency Best Practice Programme: London, UK, 2000.
- [21] Cupola Handbook 6th Edition 2008 r, American Foundry Society Schaumburg Illinois.
- [22] A. Tabor, J. Rączka, J. Kowalski, E. Kraus: „*Metalurgia*”. Wyd. Politechniki Krakowskiej, Kraków 1999.
- [23] W. Sakwa: „*Żeliwo*”, Wyd. „Śląsk”, Katowice 1974.
- [24] M. Perzyk, S. Waszkiewicz, M. Kaczorowski, A. Jopkiewicz: „*Odlewnictwo*”, Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.
- [25] Rio Tinto Iron & Titanium: „*Sorelmetal: o żeliwie sferoidalnym*”; tłumaczenie
- [26] M. Kaczorowskiego z „*The Sorelmetal Books of Ductile Iron*” – Wydane nakładem Metals Minerals Sp. z o.o. Warszawa 2006.
- [27] J. Zych: „*Żeliwo sferoidalne – zasilanie odlewów zalewanie form*”. Wydawnictwo Naukowe Akapit. Kraków 2019.
- [28] D. M. Stefanescu: „*Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron* “. ASM Handbook 1990.
- [29] Praca zbiorowa: „*Poradnik Odlewnika Odlewnictwo Współczesne*”, tom pierwszy – materiały, pod redakcją J. J. Sobczaka. Wydawnictwo STOP, 2015.
- [30] Ductile Iron Handbook, American Foundry Society, Des Plaines, 1993.
- [31] ASM Specialty Handbook: Cast Iron, ASM International, Materials park, 1996.
- [32] A. Kosowski, C. Podrzucki: „*Żeliwo stopowe*”. Wydawnictwo AGH, Kraków 1981. Wydanie drugie zmienione.
- [33] J. Piastowski: „*Żeliwo sferoidalne poradnik dla odlewnika Tom I*”, Wydawnictwo Instytut Odlewnictwa. Kraków 1986.
- [34] P. Ferroa, A. Fabrizi, R. Cervo, C. Carollo: „*Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings*”. Journal of Materials Processing Technology 213 (2013) p.1601–1608.
- [35] L. Zhe, Ch. Weiping, D, Yu: „*Influence of cooling rate and antimony addition content on graphite morphology and mechanical properties of a ductile iron*”, China Foundry 114 Vol.9 No.2.
- [36] C. Podrzucki, A. Wojtysiak: „*Żeliwo plastyczne niestopowe część pierwsza*”, Wydawnictwo AGH. Kraków 1987.
- [37] H. Morrogh: „*Gases in cast iron*”, Foundry Tr.J.99 (1955), nr 2051, s.723; nr 2052, s.765.
- [38] G. M. Hansen, C. Hartung and D. White, “*The Ductile Iron Treatment Process Revisited*” ,71st World Foundry Congress, Bilbao - Spain, 2014.

- [39] J.O. Olawe, S.A. Ibitoye, K.M. Oluwasegun: „ *Processing Techniques and Productions of Ductile Iron: A Review*”, International Journal of Scientific & Engineering Research, Volume 7, Issue 9, September-2016, ISSN 2229-5518.
- [40] V. Vondrák, J. Hampl, A. Hanus: „ *Metallurgy of Cast Irons, Out-of-furnace processing of molten cast iron*”, VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Department of Metallurgy and Foundry, 2014.
- [41] J.J. Sobczak, E. Balcer, A. Kryczek: „*Odlewnictwo polskie na tle odlewnictwa światowego, stan aktualny – tendencje*”, Ogólnopolski Dzień Odlewnika, Kraków 2015.
- [42] J. Gawroński, J. Jura i inni: „*Production of ductile cast iron from iron blast furnace pig iron by “In Mold” method*”, Krzepnięcie Metali i Stopów 2000, Nr 44, s.109-112.
- [43] E. Fraś, C. Podzucki: „*Żeliwo modyfikowane*”, Skrypt AGH, (1978) nr. 675, Kraków.
- [44] A. Boyles: „*The Structure of Cast Iron*”, Ohio: Metals Park, 1947.
- [45] J. T. Eash: „*AFS Trans.*”, vol. 49, pp. 887-906, 1941.
- [46] G. A. Feest, G. McHugh, D. O. Morton, I. S. Welch and I. A. Cook, in Proc. Sol. Tech. in the Foundry and Casthouse, 1983.
- [47] S. I. Karsay: „*Ductile Iron I-Production*”, Quebec: Quebec Iron and Titanium Corporation, 1976.
- [48] B. Lux: „*Modern Casting*”, vol. 45, pp. 222-232, 1964.
- [49] C. H. Wang and H. Fredriksson, 48th International Foundry Congress, Varna, Bulgaria, 1981
- [50] H. Fredriksson: „*Mat. Sci. and Eng.*”, vol. 65, pp. 137-144, 1984.
- [51] T. Kusakawa, S. Okimoto, K. Kobayashi, K. Ide and H. Okita: „*Inoculation Effect of Rare Earth Metals and Rare Earth oxides to Spheroidal Graphite Cast Iron*”, The Casting Research Laboratory, Waseda University, Tokyo, 1988.
- [52] M. A. Gadd, G. H. J. Bennett: „*Physical Chemistry of Inoculation in Cast Iron*”, International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron, Stockholm, 1984.
- [53] M. H. Jacobs, T. J. Law, D. A. Melford and M. J. Stowell: „*Metals Technology*”, vol. 11, p. 490-500, 1974.
- [54] K. M. Muzumdar, J. F. Wallace, „*AFS Trans.*”, vol. 80, pp. 317-328, 1972.
- [55] K. M. Muzumdar, J. F. Wallace, „*AFS Trans.*”, vol. 81, pp. 412-423, 1973.
- [56] R. J. Warrick: „*AFS Trans.*”, vol. 74, pp. 722-723, 1966.
- [57] T. Skaland, „*AFS Trans.*”, vol. 105, pp. 77-88, 2001.
- [58] Y. Igarashi, S. Okada: „*Int. J. Cast Metals Res.*”, vol. 11, pp. 83-88, 1998.

- [59] Y. Igarashi, S. Okada, J. Jap: „*Foundry Eng. Society*”, vol. 71, pp. 745-751, 1999.
- [60] H. Nakae, Y. Igarashi, Y. Ono, J. Jap: „*Foundry Eng. Society*”, vol. 73, pp. 111-117, 2001.
- [61] J. Campbell: „*Met. Mat. Trans. B*”, vol. 40B, pp. 786-801, 2009.
- [62] J. Braszczyński: „*Zarodkowanie Metali i Stopów*”, Krzepnięcie metali i stopów, t. VII, PL ISSN 0208-9386 ISBN 83-04-01500-5, Ossolineum 1984.
- [63] E. Fraś: „*Krystalizacja żeliwa*”, Wydanie drugie, Wydawnictwo AGH, Kraków 1981.
- [64] E. Fraś: „*Krystalizacja metali*”, WNT, Warszawa 2003.
- [65] D. M. Stefanescu: „*Science and Engineering of Casting Solidification*”, New York - USA: Springer Science+Business Media, 2009, p. 1-4.
- [66] J. A. Dantzig, M. Rappaz: „*Solidification*”, Lausanne - Switzerland: EPEL Press, 2009.
- [67] G. Lesoult, M. Castro, J. Lacaze: “*Solidification of Spheroidal Graphite Cast Irons - I Physical Modelling*,” *Acta Metallurgica*, no. Vol.46 Nr.3, pp. 983-995, 1998.
- [68] S. Hasse: „*Guß- und Gefügefehler*”, Berlin: Schiele & Schön GmbH, 2003.
- [69] I. Jimbo, A. W. Cramb: „*The density of liquid iron-carbon alloys*”, *Metallurgical and Materials Transactions B* Vol.24, pp. 5-10, February 1993.
- [70] A. Handbook, Castings, vol. 15, ASM International, 2008, pp. 54-55, 317-327, 835.
- [71] C. R. Loper, R. W. Heine, M. D. Chaudhari: „*Principles Involved in the Use of Cooling Curves in Ductile Iron Process Control*”, *Transactions of the American Foundrymen's Society* Vol.82, pp. 431-440, 1974.
- [72] W. Baumgart: „*Untersuchung des Phasenübergangs von flüssig nach fest am tertiären System Fe-C-Si unter Nichtgleichgewichtsbedingungen*”, Lehrstuhl für das gesamte Gießereiwesen und Gießerei-Institut der RWTH Aachen, Aachen - Germany, 2013
- [73] V. Anjos, W. Baumgart, J. Cunha: „*Grundlagen der Thermischen Analyse*”, OCC Seminar - Metallurgische Regelkreise, Mönchengladbach, 2014.
- [74] C. R. Loper, R. W. Heine, A. Shah: „*AFS Trans. Vol.75*”, *AFS Transactions*, p. 541, 1967
- [75] C. R. Loper, P. K. Basutkar: „*Predicting Graphite Nodularity in Heavy Section Ductile Iron By Thermal Analysis - Part I Correlation of Microstructures with Thermal Analysis in Heavy Section Ductile Iron Castings*” *Transactions of the American Foundrymen's Society* Vol.79, p. 169-175, 1971.

- [76] L. Bäckerud, K. Nilsson, H. Steen: „*The Metallurgy of Cast iron*”, St. Saphorin - Switzerland, Georgi Publishing Co., 1975, p. 625.
- [77] M. Stefanescu: „*The Physical Metallurgy of Cast Iron*”, Elsevier, 1985, p. 151.
- [78] D.M. Stefanescu, R. Suárez, B.K. Sung: „*90 Years of Thermal Analysis as a Control Tool in the Melting of Cast Iron*”, China Foundry, February 2021.
- [79] W. Baumgart, V. Anjos: „*Thermal Analysis of Ductile Iron*”, OCC Seminar - Metallurgische Regelkreise, Mönchengladbach, 2009.
- [80] R. Dwulat, K. Janerka, K. Grzesiak: „*The Influence of Final Inoculation on the Metallurgical Quality of Nodular Cast Iron*”, Arch. Foundry Eng. 2021, 21, 5–14.
- [81] Z. Gedeonová, J. Dúl, S. Bódi: „*Die Bewegung der Grenzfläche Metall/Form Während der Erstarrung von Gußeisen mit Kugelgraphit und Lamellengraphit*”, Gießerei-Praxis Nr. 7/8, p. 150-155, 1996.
- [82] V. Anjos, C. A. Silva Ribeiro, W. Baumgart, F. Dias, J. Cunha: „*Literature Survey on Porosity and Microporosity in Cast Irons Related to Expansion and Gas Entrapment Phenomena*”, Key Engineering Materials Vol.457, p. 410-415, 2011.
- [83] R. Hummer: „*Beurteilung der Lunkerneigung von Gußeisen mit Kugelgraphit mittels Abkühl- und Längeänderungskurven*”, Giesserei-Praxis Nr.9/10, pp. 142-151, 1989.
- [84] W. Schmitz, S. Engler: „*Ausdehnungsdrücke während der Erstarrung von Gußeisen mit Lamellen- und Kugelgraphit*”, Giesserei 77 Nr.11, pp. 372-375, 28 Mai 1990.
- [85] W. Schmitz, S. Engler: „*Gestaltänderungen erstarrender Gußstücke in Sandformen - Teil 2*”, Giesserei 74 Nr.20, pp. 614-619, 28 September 1987.
- [86] W. Schmitz, S. Engler: „*Kunstharzgebundene Formen - Einfluß verschiedener Bindersysteme auf die Metallwand- und Formkastenbewegung*”, Gießerei-Praxis Nr.7, pp. 132-140, 1994.
- [87] ProService Srl: „*ITACA Thermal Analysis User Manual*”, Padova, Italy, 2011.
- [88] <http://www.proservicetech.it/itacax-thermal-analysis-final-iron-quality-control>.
- [89] R. Dwulat, K. Janerka, K. Grzesiak: „*Influence of Charge Materials on the Metallurgical Quality of Gray Cast Iron*”, Arch. Foundry Eng. 2023, 23, 66-71.

Wpływ struktury wsadu i modyfikacji wtórnej na jakość metalurgiczną żeliwa przeznaczzonego na odlewy motoryzacyjne

W pracy przedstawiono charakterystykę żeliwa, wpływ składu chemicznego na kształtowanie się struktury, własności oraz zdolności żeliwa do grafityzacji. Dokonano charakterystyki czynników wpływających na jakość metalurgiczną ciekłego żeliwa. Szczegółowo opisano procesy modyfikacji i sferoidyzacji żeliwa, które stanowią istotę produkcji żeliwa sferoidalnego. Przedstawiono podstawy krystalizacji grafitu oraz mechanizmy krzepnięcia żeliwa. Dokonano charakterystyki poszczególnych etapów skurczu żeliwa takich jak: skurcz w stanie ciekłym, skurcz krzepnięcia oraz skurcz w stanie stałym. Opisano zastosowanie technik analizy termicznej do produkcji żeliwa oraz znaczenie poszczególnych parametrów wyznaczonych na podstawie krzywych stygnięcia i krystalizacji.

W części badawczej wykonano badania wpływu źródła pochodzenia żeliwa, zmieniających się proporcji materiałów wsadowych oraz różnych modyfikatorów wtórnych na jakość metalurgiczną żeliwa w zależności od grubości ścianki odlewu. Oceniono parametry fizykochemiczne, właściwości mechaniczne i parametry mikrostruktury oraz wielkość wad w zależności od zmniejszonej ilości surówki odlewniczej oraz rodzaju modyfikatora wtórnego.

Na podstawie przeprowadzonych badań w warunkach laboratoryjnych stwierdzono, że wartość Temin uzyskana na podstawie badań ATD i powiązana ze zdolnością do zarodkowania grafitu, wzrasta wraz z zawartością surówki we wsadzie, przez co możliwie jest obniżenie dodawanego modyfikatora. Wyniki badań i analiz uzyskane w warunkach produkcyjnych dla różnych źródeł pochodzenia żeliwa, pozwoliły wprowadzić zasadę oceny skłonności żeliwa do przechłodzenia przy wykorzystaniu analizy ATD i wyeliminować problem zbieleń w odlewach cienkościennych. Na podstawie badań wpływu struktury wsadu na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego przy wykorzystaniu odlewu schodkowego zmieniono recepturę wsadu dla wytopów żeliwa EN-GJS 500-7 zmniejszając ilość surówki z 30% na 10%. Różnicę zastąpiono złomem obiegowym i stalowym w stosunku 1:1. Warunkiem zmian jest zachowanie zbliżonego poziomu równoważnika węgla. Wyniki badań wpływu różnych modyfikatorów wtórnych na jakość żeliwa pozwoliły zastąpić dotychczas stosowany modyfikator na strugę modyfikatorem zawierającym w swoim składzie cer. Nowo wprowadzony modyfikator zapewnia zachowanie wyższych własności plastycznych i minimalizację wad skurczowych.

Całość pracy zamyka spis cytowanej literatury obejmujący 89 pozycji.

The influence of charge materials and final inoculation on metallurgical quality of cast iron intended for automotive castings

The paper presents the characteristics of cast iron, the influence of chemical composition on the formation of the structure, properties and ability of cast iron to graphitize. Factors influencing the metallurgical quality of liquid cast iron were characterized. The processes of inoculation and spheroidization of cast iron, which are the essence of the production of nodular cast iron, are described in detail. The basics of graphite crystallization and the mechanisms of cast iron solidification are presented. Characteristics of individual stages of cast iron shrinkage, such as: shrinkage in the liquid state, shrinkage of solidification and shrinkage in the solid state, were made. The application of thermal analysis techniques for the production of cast iron and the importance of individual parameters determined on the basis of cooling and crystallization curves are described.

In the research part, tests were carried out on the influence of the source of cast iron, changing proportions of charge materials and various final inoculants on the metallurgical quality of cast iron depending on the casting wall thickness. Physical and chemical parameters, mechanical properties and microstructure parameters as well as the size of defects were assessed depending on the reduced amount of pig iron and the type of final inoculants.

Based on the tests carried out in laboratory conditions, it was found that the Temin value obtained on the basis of ATD tests and related to the ability to nucleate graphite increases with the content of pig iron in the charge. This allow you to reduce the amount of added inoculant. The results of tests and analyzes obtained in production conditions for various sources of cast iron origin allowed to introduce the principle of assessing the tendency of cast iron to overcooling using the ATD analysis and to eliminate the problem of the formation of hard and brittle iron carbide in thin-walled castings. Based on the study of the influence of the charge materials on the microstructure and mechanical properties of ductile cast iron using step casting, the charge recipe for cast iron melts EN-GJS 500-7 was changed by reducing the amount of pig iron from 30% to 10%. The difference was replaced with own scrap and steel scrap in a 1:1 ratio. The results of the research on the influence of various final inoculants on the quality of cast iron made it possible to replace the yet used inoculant with a inoculant containing cerium. The newly introduced inoculant ensures the preservation of higher plastic properties and minimization of shrinkage defects.

The entire work is completed by a list of the referenced literature covering 89 items.