

POLITECHNIKA ŚLĄSKA W GLIWICACH
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY
KATEDRA ODLEWNICTWA



**Politechnika
Śląska**

ROZPRAWA DOKTORSKA

***OCENA WPŁYWU WYBRANYCH MODYFIKATORÓW NA PROCES
KRYSTALIZACJI I JAKOŚĆ ŻELIWA SFEROIDALNEGO W ODLEWACH
GRUBOŚCIENNYCH***

KAROL PIASECKI

PROMOTOR:

DR HAB. INŻ. MARCIN STAWARZ PROF. PŚ

OPIEKUN PRZEMYSŁOWY:

DR INŻ. RAFAŁ DOJKA

GLIWICE 2024

Niniejsza Praca powstała w ramach projektu Doktorat Wdrożeniowy
finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Edukacji

NR: RJO15/SDW/003_49 oraz

dzięki środkom finansowym
i infrastrukturze ODLEWNI RAFAMET Sp. z o. o.

Spis treści

Wprowadzenie	4
1. Żeliwo, definicja, podział, charakterystyka	6
2. Produkcja żeliwa sferoidalnego.....	7
2.1 Materiały wsadowe	8
3.2 Technologia produkcji żeliwa sferoidalnego	12
3.3 Sferoidyzacja, metodyka i opis procesu.	14
4. Teorie zarodkowania grafitu	22
4.1 Kształtowanie się struktury końcowej żeliwa sferoidalnego.....	26
4.2 Wpływ szybkości stygnięcia na strukturę końcową żeliwa sferoidalnego	27
5. Modyfikacja żeliwa sferoidalnego	29
5.1 Metody modyfikacji.....	31
6. Wady charakterystyczne dla odlewów wielkogabarytowych z żeliwa sferoidalnego.....	31
7. Określenie jakości żeliwa sferoidalnego.....	36
7.1 1 Analiza termiczno-derywacyjna ATD.....	36
7.2 Metalografia	39
7.3 Skład chemiczny	40
7.4 własności mechaniczne	42
Badania własne	44
8. Cel, teza i zakres badawczy	44
9. Metodyka Badań	45
9.1 Analiza składu chemicznego	50
9.2 Wyniki Badań wytrzymałościowych.....	53
9.3 Wyniki analizy termicznej	59
9.4 Geometria modeli próbnycy i wyniki symulacji zalewania	78
9.5 Wyniki analizy mikrostruktur za pomocą mikroskopii świetlnej oraz skaningowej.....	88
9.6 Wyniki analizy za pomocą tomografii komputerowej	102
9.7 Podsumowanie wyników przeprowadzonych badań	107
9.8 Przykład wdrożenia w postaci opracowanej technologii modyfikacji w procesie produkcyjnym.....	117
10 Wnioski końcowe	123

Wprowadzenie

Pionierami w odlewnictwie żeliwa byli Chińczycy około 500 r p.n.e. przetapiali żeliwo w piecach tyglowych i szybowych za pomocą węgla kamiennego, a ich odlewy trafiały nawet do cesarstwa Rzymskiego. Już w tamtych czasach pradawni inżynierowie wiedzieli, że stopy żelaza z węglem znajdują bardzo szerokie zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu. Po dziś dzień odlewnictwo metali żelaznych jest bardzo ważną dziedziną napędzającą różnego rodzaju przemysł taki jak: Automotive, przemysł maszynowy, przemysł elektryczny, czy nawet przemysł budowlany. Żeliwo z uwagi na swoje właściwości technologiczne oraz lejność, przy relatywnie prostym procesie topienia jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych tworzyw z którego wykonuje się odlewy. Dzisiejsze wymagania stawiane przez rynek odbiorców odlewów o różnych rozmiarach i kształtach wymaga od dzisiejszych producentów, nowego podejścia do produkowanych stopów ukierunkowanych na otrzymywanie znacznie wyższych parametrów wytrzymałościowych odlewów, przy jak najniższych parametrach ergonomiczności procesu produkcyjnego.

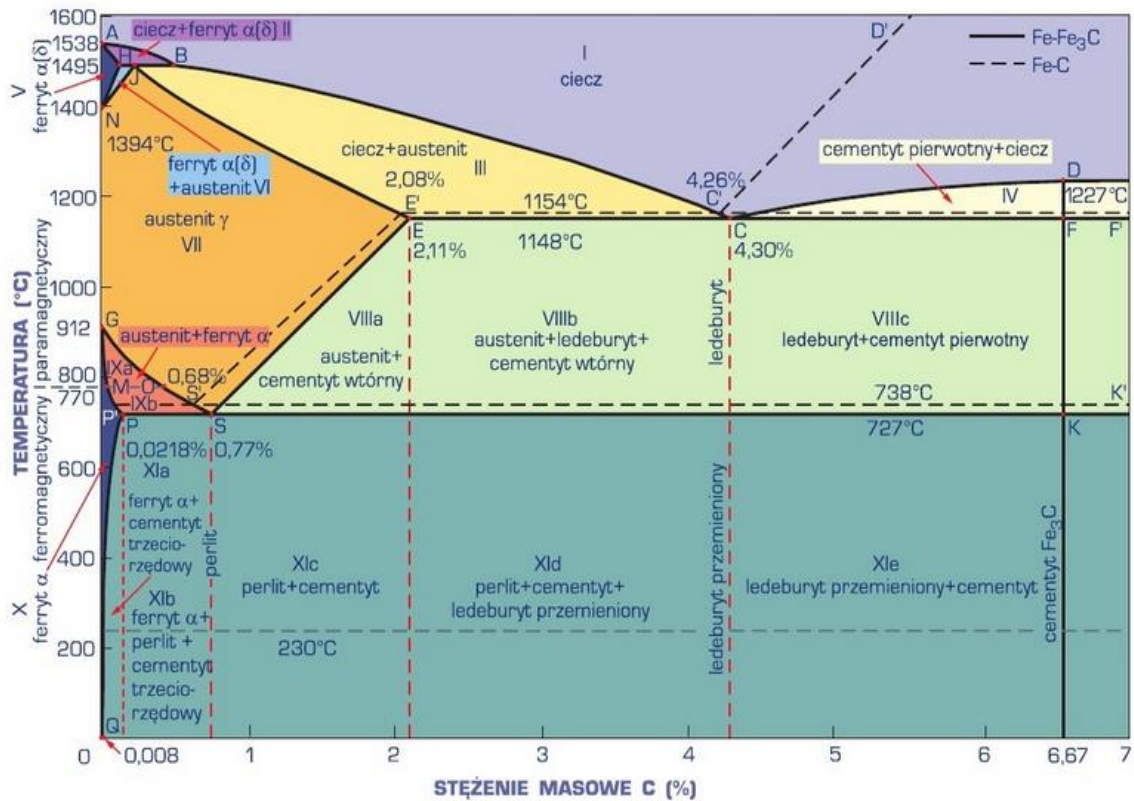
W warunkach przemysłowych produkcji odlewów grubościennych, zagadnienie krystalizacji żeliwa sferoidalnego odgrywa kluczową rolę w wykonywaniu jednostkowych i małoseryjnych odlewów z wysokojakościowego żeliwa o bardzo dużej masie i odpowiedzialnym przeznaczeniu. Produkcja żeliwa sferoidalnego charakteryzuje się złożonym procesem obróbki pozapiecowej ciekłego metalu polegającej na zabiegu sferoidyzacji i modyfikacji. Obydwa te procesy, ich metodyka, warunki i parametry mocno wpływają na przebieg procesu krystalizacji i krzepnięcia grubościennych odlewów, a co za tym idzie mają przełożenie na ostateczną jakość produktu. Duża masa odlewów i grubość ścianek generują bardzo powolne stygnięcie metalu po wypełnieniu wnęki formy, co prowadzi do wydłużenia czasu krystalizacji. Wpływa to na zwiększenie skłonności do powstawania jam skurczowych, segregacji grafitu lub tworzenia się gruboziarnistej mikrostruktury osnowy. Wszystko to składa się na znaczne obniżenie jakości produkowanych odlewów. Wydłużenie czasu krystalizacji, wymaga zatem indywidualnego podejścia do prowadzonego zabiegu modyfikacji ciekłego metalu w aspekcie świadomego i pożądanego sterowania procesem kształtowania mikrostruktury końcowej produkowanych odlewów. Dokładny zapis parametrów krystalizacji umożliwia wdrożenie kontroli ciekłego metalu za pomocą oprogramowania do analizy termicznej, rejestrującego krzywą stygnięcia i krystalizacji zarówno dla metalu wyjściowego (próbka z pieca) jak i metalu końcowego (próbka metalu z kadzi po zabiegu sferoidyzacji i modyfikacji). Z uwagi na fakt bardzo dokładnej analizy parametrów krystalizacji ciekłego metalu na różnych etapach produkcji analiza termiczna jest dobrym narzędziem do oceny jakości zabiegu modyfikacji żeliwa sferoidalnego. Należy jednak pamiętać, że rejestracja krzywych dla standaryzowanego kubka stosowanego do analizy termicznej, przy pomocy systemu "ITACA", daje obraz krystalizacji dla próbki o module około

0,7 cm. Wraz ze wzrostem modułu badanej próbki, zarejestrowane krzywe znacznie zmieniają swój przebieg, a co za tym idzie parametry krystalizacji ulegają zmianie. Rozbieżności między zarejestrowanymi parametrami krystalizacji dla małych próbek (standardowych kubków) i rzeczywistym przebiegiem procesu krystalizacji w produkowanych odlewach bezpośrednio i znacząco wpływają na obniżenie jakości produkowanych odlewów. Rozwiązanie tego problemu, polegającego na zbadaniu wpływu wybranych modyfikatorów na krystalizację żeliwa sferoidalnego w warunkach zbliżonych do rzeczywistych warunków produkcji odlewów wielkogabarytowych będzie jednym z głównych celów rozprawy doktorskiej.

W ramach pracy doktorskiej przewiduje się wytworzenie odlewów próbnych odpowiadających swoim kształtem i modułem wybranym fragmentom odlewów produkowanych w warunkach przemysłowych. Zainstalowane w odlewach czujniki do analizy termicznej umożliwią rejestrację krzywych stygnięcia dla odlewów próbnych z różnych gatunków żeliwa sferoidalnego. Dostosowanie rozmiaru i kształtu odlewów próbnych pozwoli dokonać porównania i oceny jakości zabiegu modyfikacji dla żeliwa sferoidalnego, umożliwi porównanie metod modyfikacji jak i działania samych pierwiastków wybranych zarówno do modyfikacji pierwotnej metalu w piecu, jak i modyfikacji wtórnej metalu podczas procesu zalewania. W ramach pracy dodatkowo przewiduje się porównanie parametrów krystalizacji uzyskanych dla próbek z identycznym składem chemicznym odlanych z zastosowaniem tego samego modyfikatora, natomiast o różniących się kształtach i modułach, co pozwoli na dostarczenie informacji o jakości zabiegu modyfikacji w odniesieniu do faktycznego kształtu produkowanych odlewów. Takie zestawienie wyników pozwoli na dokładne zweryfikowanie wpływu wybranych modyfikatorów na krystalizację odlewów grubościennych i dostarczy niezbędnej wiedzy pozwalającej na znaczne zwiększenie jakości i możliwości produkcyjnej Odlewni.

1. Żeliwo, definicja, podział, charakterystyka

Żeliwo, z definicji określa się jako wysokowęglowy stop żelaza z węglem, w którym przeważnie zawartość węgla, przekracza 2 %, charakteryzujący się przemianą eutektyczną. Trzy podstawowe rodzaje żeliwa można wyznaczyć na podstawie układu równowagi żelazo-węgiel (rys. 1). Zależnie od zawartości węgla w strukturze można wyróżnić żeliwo: podeutektyczne ($C < 4,30\%$), eutektyczne ($C = 4,30\%$) oraz nadeutektyczne ($C > 4,30\%$). Punkt eutektyczny dla 4,30 % zawartości węgla dotyczy tutaj układu żelazo-cementyt. Dla układu żelazo-grafit, Punkt eutektyczny odpowiada zawartości 4,26 % węgla.



Rys. 1. Wykres równowagi fazowej Fe-C [4].

W strukturze żeliwa, w temperaturze pokojowej, mogą występować cztery podstawowe fazy takie jak grafit (układ stabilny), cementyt (układ metastabilny), oraz ferryt i austenit. Oprócz roztworów stałych, czyli składników jednofazowych mamy do czynienia, ze składnikami dwufazowymi takimi jak perlit i ausferryt. Oprócz wymienionych wyżej składników, odrębne fazy mogą stanowić siarczki, azotki różnego rodzaju węgliki, fosforki lub eutektyki fosforowe, oraz różnego rodzaju wtrącenie niemetaliczne [1-4].

Opis podstawowych składników struktury

Grafit – Bardzo dobrze tłumiący drgania, miękki i kruchy składnik o małej wytrzymałości, ilość wydzielonego grafitu w żelwie jest uwarunkowana jego składem chemicznym i może wahać się w przedziałach od 7 do 15 % objętości. Grafit, bez względu na jego cechy zewnętrzne zawsze krystalizują w postaci heksagonalnej, czyli zwartych pierścieniach heksagonalnych,

a jego kształt jest uwarunkowany sposobem krystalizacji, czyli zróżnicowaniem prędkości wzrostu jego kryształu w poszczególnych kierunkach krystalograficznych [1-3].

Cementyt- Składnik strukturalny o dużej twardości i kruchości, ma bardzo niską wytrzymałość, jego krystalizacja przebiega w układzie romboidalnym, a jego komórka elementarna zawiera 3 atomy żelaza i jeden atom węgla, stąd wzór empiryczny Fe_3C . Skład chemiczny cementytu stanowi 6,67% wag. Węgla i 93,33% wag. Żelaza. Cementyt występuje tylko w układzie metastabilnym, jest nietrwałym składnikiem mikrostruktury i w wysokiej temperaturze rozpada się na grafit oraz austenit lub ferryt [1].

Austenit – Międzywęzłowy roztwór stały węgla w żelazie γ . Krystalizuje zawsze w układzie regularnym o ściennie centrowanej komórce elementarnej. Jest plastyczny a jego wytrzymałość jest wyższa niż cementytu i grafitu. Występuje powyżej przemiany eutektoidalnej i jej temperatury, czyli $727^\circ C$, należy jednak pamiętać, że dodatki stopowe np. Nikiel mogą obniżać jego zakres trwałości w niższych temperaturach. Austenit jest fazą pierwotną, krystalizuje z cieczy podczas przemiany eutektycznej [1].

Ferryt - Międzywęzłowy roztwór stały węgla w żelazie α . Krystalizuje w układzie regularnym a jego komórka elementarna jest przestrzennie centrowana. Jest miękkim i plastycznym składnikiem struktury o małej wytrzymałości. Powstaje podczas przemiany eutektoidalnej z austenitu. Maksymalna rozpuszczalność węgla w ferrycie wynosi 0,02 % wag. Ferryt występuje w strukturze żeliwa zawsze poniżej temperatury przemiany eutektoidalnej ($727^\circ C$) [1].

Perlit – Jest to mieszanina dwóch faz- cementytu i ferrytu, bardzo odporny na ścieranie, i umiarkowanej wytrzymałości na rozciąganie. Można powiedzieć, że wykazuje właściwości typowe dla połączenia twardego cementytu i plastycznego ferrytu [1].

Ausferryt - jest to mieszanina ferrytu i austenitu w postaci płytkowej, ma bardzo wysokie parametry wytrzymałościowe, czyli odporność na ścieranie i wytrzymałość na rozciąganie [1].

2. Produkcja żeliwa sferoidalnego

W latach 40 ubiegłego wieku, odkryto „nowy materiał” – żeliwo sferoidalne, które na zawsze zrewolucjonizowało przemysł i technologie produkcyjne na całym świecie. Produkcja żeliwa sferoidalnego stanowi około 22,5% rynku wszystkich produkowanych odlewów na świecie. Żeliwo sferoidalne obecnie znajdują zastosowanie w branżach: energetycznych, przemyśle motoryzacyjnym, budownictwie, branży maszynowej, branży konstrukcyjnej a nawet przemyśle lotniczym, stąd też ogromny nacisk na rozwój i optymalizację technologii produkcji żeliwa sferoidalnego. Dużo lepsze właściwości wytrzymałościowe, plastyczne, technologiczne i użytkowe względem żeliwa szarego, stawiają żeliwo z grafitem kulkowym na czele odlewniczych stopów żelaza [3, 6].

Żeliwo sferoidalne znajduje zastosowanie w różnych gałęziach przemysłu, natomiast największym odbiorcą jest przemysł samochodowy i maszynowy. Do typowych odlewów wykonywanych z żeliwa sferoidalnego zalicza się: wały korbowe, korbowody, wałki rozrządu,

kolektory wydechowe, pierścienie tłokowe, wahacze lub części silników samochodowych, okrętowych, ciągnikowych i sprężarek. Jeśli chodzi o przemysł maszynowy, typowymi produktami z żeliwa sferoidalnego są części obrabiarek, tłoczniaki, przekładnie, korpusy, części turbin wodnych, elementy wiatraków, wirniki, pierścienie [6,13].

2.1 Materiały wsadowe

Produkcja żeliwa sferoidalnego, umożliwia przygotowanie dyspozycji wsadowej pieca, do wytopu na wiele sposobów. Dobór dyspozycji wsadowej jest uzależniony od kilku podstawowych czynników, takich jak: analiza składu chemicznego materiałów wsadowych, zapotrzebowania na energię do topienia, wydajności procesu, jakość metalurgiczną wytopionego metalu, dostępności poszczególnych materiałów wsadowych oraz poziomu ich zanieczyszczenia [12].

Analiza składu chemicznego wybranych materiałów wsadowych, odgrywa kluczową rolę podczas przygotowania dyspozycji wsadowej z kilku powodów, najważniejszym z nich jest określony skład chemiczny danego gatunku żeliwa, które planuje się otrzymać. Niektóre pierwiastki są bardzo trudne do usunięcia podczas prowadzenia wytopu w piecu indukcyjnym, a ich zawartość w ciekłym metalu przekłada się bezpośrednio na przemiany fazowe podczas krzepnięcia ciekłego metalu i finalnie na strukturę końcową produkowanych odlewów. Kolejnym powodem kontroli składu chemicznego materiałów wsadowych jest aspekt ekonomiczny prowadzonego procesu. Jeśli planowane jest otrzymanie określonego składu metalu wyjściowego do produkcji żeliwa sferoidalnego należy podczas wytopu uzupełniać skład chemiczny ciekłego metalu poprzez dodatki stopowe. Analogicznie im mniejsze zawartości danych pierwiastków w złomach używanych jako namiar wsadu podczas wytopu, tym więcej dodatków stopowych trzeba dodać do ciekłego metalu, aby uzyskać pożądany skład chemiczny. Prowadzenie wytopu w taki sposób jest, ekonomicznie nieoptyczne, ponieważ dodatki stopowe takie jak np. żelazo-krzem są relatywnie drogie, oraz coraz trudniej dostępne. Z punktu widzenia ochrony środowiska żelazostopy, określa się jako surowce krytyczne, czyli materiały o dużym znaczeniu gospodarczym. Oznacza to materiały, których podaż może ulec zakłóceniom z powodu koncentracji źródeł oraz braku dobrych, przystępnych cenowo substytutów. Z uwagi na te czynniki, powinno się dążyć do ograniczania zużycia żelazostopów względem np. złomu obiegowego żeliwa, ponieważ to z kolei jest materiałem recyklingowym. Ostatnim powodem, dla którego należy kontrolować materiały wsadowe, jest ogromne ryzyko zanieczyszczenia złomu obiegowego pierwiastkami niepożądanymi które z uwagi na mechanizmy krystalizacji żeliwa sferoidalnego mogą wpłynąć na znaczne pogorszenie właściwości produkowanych odlewów, co wiąże się z dużym ryzykiem uszkodzeń i awarii pracujących odlewów, a następnie z ogromnymi stratami poniesionymi przez producentów odlewów [12, 3, 21].

Analiza zapotrzebowania na energię potrzebną do wytopienia danego gatunku żeliwa polega na określeniu mocy potrzebnej do roztopienia materiałów wsadowych do stanu ciekłego oraz podgrzania go do wymaganej temperatury spustu z pieca metalu wyjściowego,

przeznaczonego do sferoidyzacji. Kształt, grubość oraz jakość materiałów wsadowych, szczególnie złomu stalowego i złomu żeliwnego będzie miała wpływ na ilość energii potrzebnej do przetopienia wsadu. Stopień zanieczyszczenia materiałów wsadowych piaskiem, ziemią, kurzem, olejem lub smarem będzie miał również duży wpływ na ilość oraz rodzaj żużla odlewniczego, powstałego w wyniku topienia. Nadmiar żużla powoduje wydłużenie się czasu wytopu, ponieważ wymagane jest jego usunięcie przed uzupełnieniem składu chemicznego ciekłego metalu. Wiąże się to z większym nakładem pracy operatora pieca, z wydłużonym czasem przegrzewania kąpeli metalowej oraz większym zużyciem energii pieca topiącego. Kontrola wydajności procesu topienia i jakości metalurgicznej ciekłego metalu to kalkulacja ilości produkowanego ciekłego metalu w jednostce czasu, w warunkach produkcyjnych określonych indywidualnie dla danego zakładu produkcyjnego, w odniesieniu do maksymalnej teoretycznej ilości ciekłego metalu, która mogłaby być produkowana w tym samym czasie. Czynniki które mają wpływ na pogorszenie się wydajności procesu w przypadku topienia metalu to na pewno kształt i stopień zanieczyszczenia materiałów wsadowych, sprawność pieca i stan jego bieżących konserwacji i napraw, stan wyłożenia ogniotrwałego pieca, grubość wyłożenia oraz jej poziom zużycia. Istotny jest także poziom rozwoju technologicznego zakładu produkcyjnego. Dzisiejsze odlewnie charakteryzują się nowoczesnymi lub zmodernizowanymi, urządzeniami do obróbki pozapiecowej ciekłego metalu oraz wykorzystują nowoczesne i lepsze technologie produkcyjne, co poprawia wydajność ich procesów w porównaniu do odlewni wykorzystujących starsze mniej efektywne technologie [12, 15, 20].

Materiały wsadowe – charakterystyka

Podstawowymi materiałami wsadowymi wykorzystywanymi w produkcji żeliwa sferoidalnego są:

1. Surówka odlewnicza o niskiej zawartości siarki (surówka specjalna)



Rys. 2. Surówka specjalna – gąski [zdjęcia własne].

Surówka (pokazana na rys.2), jest podstawowym składnikiem wsadowym podczas wytopu żeliwa sferoidalnego. Według praktyki odlewniczej stosowanej w Odlewni RAFAMET, jej udział w dyspozycji wsadowej, wynosi od 20 do 60%. Surówka powstaje w procesie wielopieczowym podczas przetopu rudy żelaza a jej zawartość węgla wynosi od 3 do 4,5 %. Rozróżnia się

surówki odlewnicze i przeróbcze. Składy chemiczne surówek normują normy krajowe, a ich rodzaje różnią się od siebie zawartościami Si, Mn, S, P, dlatego w ich nazwach występują oznaczenia cyfrowe. Do produkcji żeliwa sferoidalnego stosuje się surówkę specjalną, oznaczoną literami LS, jest to surówka wytapiana zazwyczaj w piecach łukowych, charakteryzująca się niską zawartością siarki [14, 15, 36].

2. Żłom żeliwa sferoidalnego – obiegowy (zwrotny) lub kupny



Rys. 3. Żłom żeliwny w postaci tarcz hamulcowych [zdjęcia własne].

Żłom własny, zwany obiegowym stanowią odpady po produkcyjne, natomiast żłom kupny stanowią kupne odlewy lub części odlewów, układów wlewowych oraz zużyte żeliwne elementy maszyn (pokazano na rys.3). Żłom kupny powinno się, odpowiednio rozdrobnić oraz sklasyfikować pod kątem gatunków i posegregować do bunkrów załadowniczych. Odpadami poprodukcyjnymi są układy wlewowe, zbiorniki wlewowe, przelewy, nadlewy, zalewki, zlewki resztek z kadzi lub też „zabrakowane odlewy” odrzucone przez kontrolę jakości z produkcji. Ilość żłomu obiegowego produkowanego przez odlewnie jest silnie uzależniona od specyfiki produkcji odlewni, od uzysków metalurgicznych procesu oraz od specyfikacji technologii formy [12, 15, 24].

3. Żłom stalowy



Rys. 4. Żłom stalowy w postaci wypalonych elementów poprodukcyjnych [zdjęcia własne].

Złom stalowy to zazwyczaj odpady po produkcyjne zakładów przetwórczych i hutniczych. Bardzo popularnym wsadem stalowym są też elementy zużytych konstrukcji stalowych w postaci pociętych kształtowników, grubościennych blach oraz prętów. Podczas wyboru wsadu stalowego do produkcji żeliwa sferoidalnego należy przeanalizować jego skład np. pod kątem zawartości Mn, ponieważ Mn to pierwiastek silnie perlitotwórczy, co jest nie korzystne podczas produkcji gatunków o osnowie ferrytycznej. Udział złomu stalowego w namiarze wsadu wynosi przeciętnie od 20 nawet do 50 % całej dyspozycji wsadowej [49].

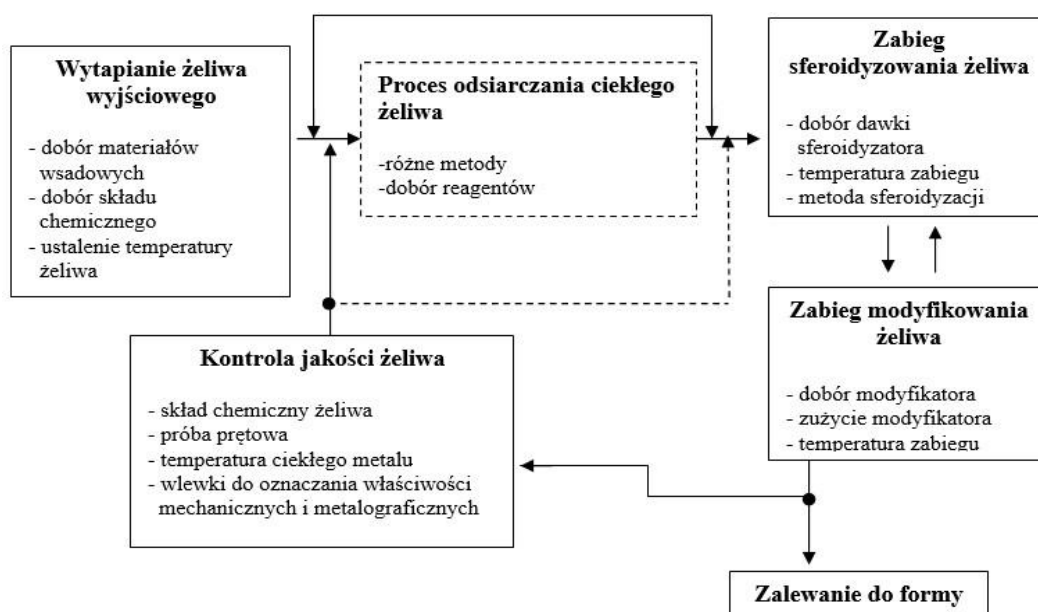
Namiar wsadu do pieca uzupełnia się poprzez dodatki stopowe takie jak: żelazostopy, nawęglacz, odtleniacze, topniki lub dodatki modyfikujące. Dodatki stopowe dodaje się do pieca lub kadzi w zależności od specyfiki procesu. Dodatki stopowe poprawiają ekonomikę procesu oraz zapewniają utrzymanie odpowiedniego składu chemicznego metalu wyjściowego do zabiegu sferoidyzacji. Dodatki stopowe są stosowane, w celu uzupełnienia składu chemicznego ciekłego metalu podczas wytopu, zgodnie z wymaganiami dla danego produkowanego gatunku żeliwa. Żelazostopy to materiały zawierające oprócz żelaza jeden lub kilka składników stopowych a ich udział określa się procentowo. Służą one to wprowadzenia do ciekłego metalu dodatków stopowych zapewniając uzyskanie wymaganego składu chemicznego. Materiały te wprowadza się do pieca, kadzi lub podaje na rynnę spustową podczas spustu metalu z pieca w zależności od specyfiki procesu produkcyjnego. Odtleniacze, czyli pierwiastki pojedyncze lub ich mieszaniny, które cechują się większym powinowactwem do tlenu niż żelazo przez co tworzą w kąpeli metalicznej nierozpuszczalny tlenek, który redukuje tlen podczas wydobywania się z kąpeli. Topniki to materiały dodawane do pieca w celu usunięcia zanieczyszczeń niemetalicznych wprowadzonych do pieca, ze wsadem lub powstałe w procesie topienia. Nawęglacz to materiał służący do nawęglania stopów żelaza, podaje się go do pieca ze wsadem stałym lub do ciekłego metalu. Nawęglacze produkują się z grafitu naturalnego i syntetycznego, antracytu, koksu naftowego a nawet węgla drzewnego. Uzysk metalurgiczny nawęglaczy różni się, w zależności od procesu topienia i rodzaju pieca, i stanowi od 30 do 95% [5, 13, 14, 38].



Rys. 5. Dodatki stopowe, po lewej stronie nawęglacz syntetyczny, po prawej żelazokrzem [12].

3.2 Technologia produkcji żeliwa sferoidalnego

Proces produkcji żeliwa sferoidalnego, można podzielić na dwa etapy. Pierwszy z nich to wytopienie ciekłego metalu w piecu indukcyjnym, łukowym lub szybowym. Drugi etap to obróbka pozapiecowa ciekłego metalu. Poprzez wprowadzenie do metalu magnezu lub ceru, czyli pierwiastków sferoidyzujących uzyskuje się żeliwo z grafitem sferoidalnym. Z uwagi na dostępność i kwestie ekonomiczne, dużo częściej spotykaną metodą jest zmiana postaci grafitu poprzez dodatek magnezu, w zależności od specyfikacji produkcyjnych odlewni, stosuje się różne metody sferoidyzacji [31, 61].



Rys. 6. Schemat otrzymywania żeliwa sferoidalnego [1].

Etap I – Wytapianie metalu wyjściowego

Topienie i przygotowanie żeliwa wyjściowego, to podstawowy i bardzo ważny etap przygotowania wysokojakościowego żeliwa sferoidalnego. Wymagania z jakimi wiąże się przygotowanie metalu wyjściowego to odpowiedni skład chemiczny oraz wysoka jakość metalurgiczna ciekłego stopu. Skład chemiczny metalu wyjściowego powinien dążyć do uzyskania jak najlepszych właściwości odlewniczych oraz jak najmniejszej skłonności do zbieleń, z literatury wiemy, że takie właściwości zapewnia skład około eutektyczny żeliwa wyjściowego. Równoważnik węglowy $Ce = C + 0,3 \cdot Si \approx 4,3$. Na jakość metalurgiczną metalu wyjściowego, wpływają głównie takie czynniki jak: jakość i czystość materiałów wsadowych, kontrola procesu topienia, kontrola składu chemicznego ciekłego metalu przed zabiegiem sferoidyzacji. Obecnie najczęściej stosowanymi w odlewniach żeliwa sferoidalnego piecami są:

- **żeliwiak** – topienie w piecu szybowym, to najbardziej ekonomiczny proces topienia żeliwa,

- **piec indukcyjny** – najbardziej popularne obecnie rozwiązanie stosowane w odlewniach, nowoczesne piece indukcyjne wykorzystują nowe technologie energetyczne, oraz poprzez wspomaganie komputerowe procesu topienia, umożliwiają ciągłą kontrolę nad procesem, co jest bardzo dużym atutem w produkcji żeliwa sferoidalnego,

- **piec łukowy** – piec łukowy daje możliwość topienia materiałów wsadowych o większych lub mniejszych kształtach, co jest korzystne w przypadku braku możliwości wcześniejszego przygotowania wsadu. Do największych wad pieca łukowego, należy dużo większa pracochłonność procesu topienia oraz mała dostępność części zamiennych, szczególnie elektrod grafitowych, używanych bezpośrednio do wytworzenia łuku elektrycznego do topienia wsadu w tyglu pieca,

- **piec Obrotowy** - obecnie bardzo rzadko spotykany proces topienia, wśród producentów żeliwa sferoidalnego [48, 51].

Przygotowanie metalu wyjściowego w piecu indukcyjnym

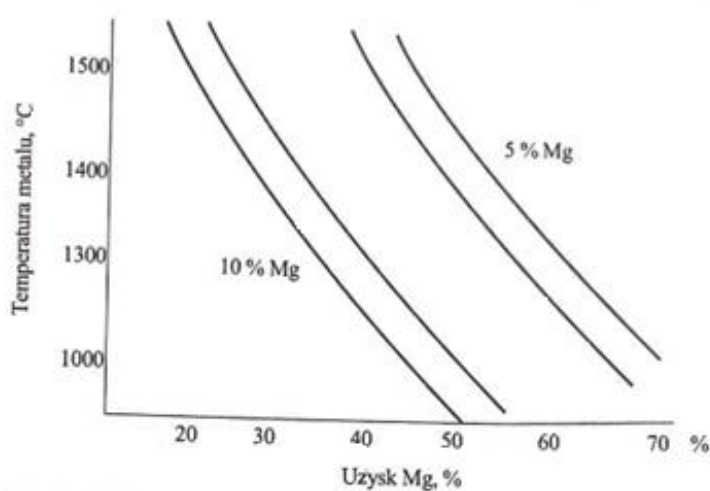
Topienie w piecach indukcyjnych, daje możliwość wytwarzania metalu wyjściowego o niskiej zawartości siarki oraz o małej zawartości zanieczyszczeń powstałych w procesie topienia, co znacznie skraca czas dodatkowego przygotowania metalu do procesu sferoidyzacji. Dodatkowym atutem przygotowania metalu w piecu indukcyjnym jest bardzo mały zgar pierwiastków stopowych w porównaniu z przygotowaniem metalu wyjściowego w procesie żeliwiakowym. Mały zgar pierwiastków stopowych umożliwia bezproblemową i szybką zmianę składu chemicznego metalu wyjściowego, oraz szybkie przegrzanie wytopionego metalu wyjściowego do wymaganej temperatury spustu metalu z pieca, która jest wyższa od temperatury spustu metalu niż w przypadku przygotowania żeliwa szarego. Zastosowanie pieca indukcyjnego tyglowego średniej częstotliwości, w produkcji żeliwa sferoidalnego daje odlewniom możliwość bardzo szybkiego wytopienia, ciekłego metalu wyjściowego o niskiej zawartości siarki, który bezpośrednio po stopieniu jest gotowy do zabiegu sferoidyzacji i modyfikacji, bez dodatkowych zabiegów odsiarczania [28, 37, 41].



Rys. 7. Spust metalu z pieca indukcyjnego oraz proces topienia w piecu indukcyjnym „Otto Junker”

[zdjęcia własne].

Temperatura spustu z pieca metalu wyjściowego przygotowanego do procesu sferoidyzacji waha się w przedziale 1470 – 1550°C, a jej dokładna wartość jest uzależniona od grubości ścianki wytwarzanych odlewów (cienkościenne odlewy wymagają najwyższych temperatur zalewania), oraz od warunków technologicznych procesu sferoidyzacji. Podczas przygotowania metalu wyjściowego należy jednak pamiętać o tym, że zabieg odsiarczania, wprowadzenia sferoidyzatora lub modyfikacja znacznie obniżają temperaturę ciekłego metalu. Natomiast przegrzanie metalu wyjściowego powoduje spadek jakości metalurgicznej stopu oraz powodują zwiększenie zużycia sferoidyzatora. Na wykresie poniżej przedstawiono przybliżoną zależność uzysku magnezu w żelwie sferoidalnym względem temperatury [1, 12, 13, 40].



Rys. 8. Uzysk magnezu w zależności od temperatury [1].

3.3 Sferoidyzacja, metodyka i opis procesu.

Sferoidyzacja, jest to najważniejszy etap obróbki pozapiecowej ciekłego metalu, podczas produkcji żeliwa sferoidalnego. Polega ona na wprowadzeniu sferoidyzatora do ciekłego metalu. Sferoidyzatorem najczęściej jest reagent w postaci magnezu, jego stopów z dodatkiem krzemu oraz pierwiastków ziem rzadkich, zwanych miszmetalem. Przebieg reakcji cechuje się bardzo charakterystycznym i burzliwym przebiegiem, wynika to z właściwości magnezu, a mianowicie z niskiej temperatury parowania względem ciekłego żeliwa. Reakcji towarzyszy duże zadymienie, silny rozbłysk na powierzchni metalu, oraz rozpryski metalu, co powodują, że sferoidyzacja uchodzi za najtrudniejszą i najbardziej niebezpieczną część procesu produkcyjnego żeliwa sferoidalnego.

Problemy związane z procesem wprowadzaniem magnezu do ciekłego metalu:

- magnez ma ograniczoną rozpuszczalność zarówno w ciekłym jak i stałym żelazie, przez co rozpuszczenie nawet nie wielkiej ilości (0,04%) jest trudne [13,16],

- z uwagi na temperaturę wrzenia magnezu (około 1107°C), gęstość jego par w ciekłym stopie żelaza (około 1500°C) jest bardzo duża, co skutkuje gwałtownym parowaniem oraz wypryskami metalu ze zbiornika, w którym przeprowadza się proces, stąd zastosowanie odpowiednich środków ostrożności [23],

- magnez cechuje się dużo mniejszą gęstością (około 1,74 Mg/m³) w porównaniu do ciekłego stopu żelaza (około 7,3 Mg/m³), co prowadzi do wypływania magnezu w postaci jego tlenków na powierzchnie metalu, powodując wrzenie kąpeli oraz palenie się lustra metalu, efekt ten prowadzi do zmniejszenia uzysku magnezu i wpływa negatywnie na proces sferoidyzacji [25],

- magnez ma duże powinowactwo do tlenu, co oznacza, że szybko się z nim łączy tworząc tlenki magnezu w postaci gęstych kłębow dymu, które zanieczyszczają powietrze, w miejscu przeprowadzania procesu [13, 43].

- magnez ma równie duże jak w przypadku tlenu, powinowactwo do siarki, przez co szybko tworzy siarczki, krzemiany i tlenki, które tworzą warstewkę wtrąceń w cieczy i mają tendencje do wypływania na powierzchnie metalu, tworząc dodatkową warstwę żużla, który należy usunąć przed rozpoczęciem zalewania form. Nadmiar lub niewłaściwa morfologia tych wtrąceń prowadzi do tworzenia wad w odlewach, zaburzając przebieg krystalizacji żeliwa, po zalaniu formy.

Oceną efektywności i wydajności procesu wprowadzenia reagenta do ciekłego metalu, jest uzysk magnezu [13, 25].

$$Uzysk Mg(\%) = \frac{0,75 (\%S_{Fe,w} - \%S_{Fe,k}) + \%Mg_{resztkowy}}{\% Mg_{dodany}}$$

Gdzie:

$\%S_{Fe,w}$ - zawartość siarki w metalu wyjściowym (przed sferoidyzacją) [%],

$\%S_{Fe,k}$ - zawartość siarki w metalu „końcowym” (po sferoidyzacji i modyfikacji) [%],

$\%Mg_{resztkowy}$ - zawartość Mg resztkowego [%] [25][65].

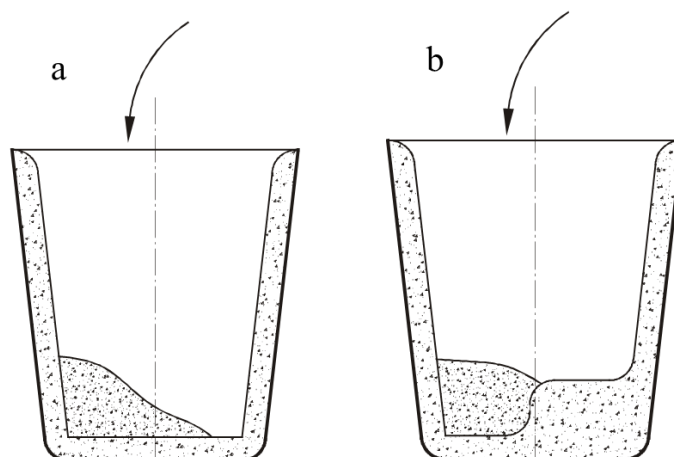
Uzysk magnezu jest bardzo silnie uzależniony od metody sferoidyzacji, od zawartości siarki w metalu wyjściowym i zawsze maleje wraz ze spadkiem temperatury sferoidyzacji, stąd potrzeba przegrzania metalu wyjściowego do odpowiedniej temperatury [13, 65].

Metody sferoidyzacji

Do najczęstszych metod sferoidyzacji stosowanych w praktyce odlewniczej, zalicza się:

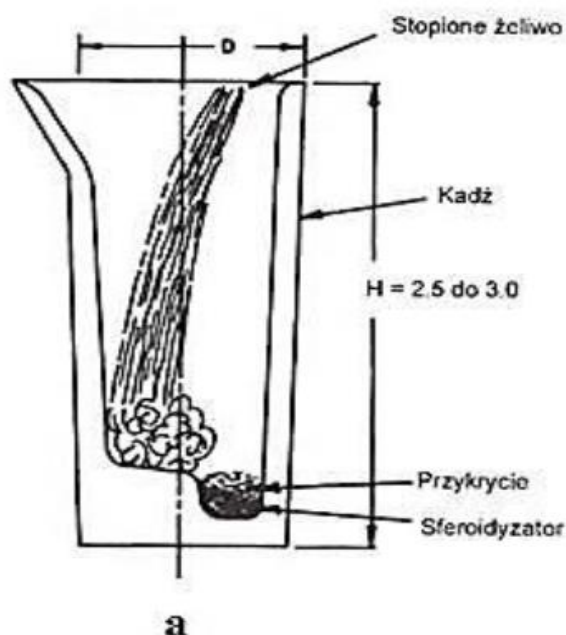
- **sferoidyzacja w kadzi:**

1. Otwartej, przez umieszczenie zaprawy magnezowej w kadzi i zalanie metalem wyjściowym



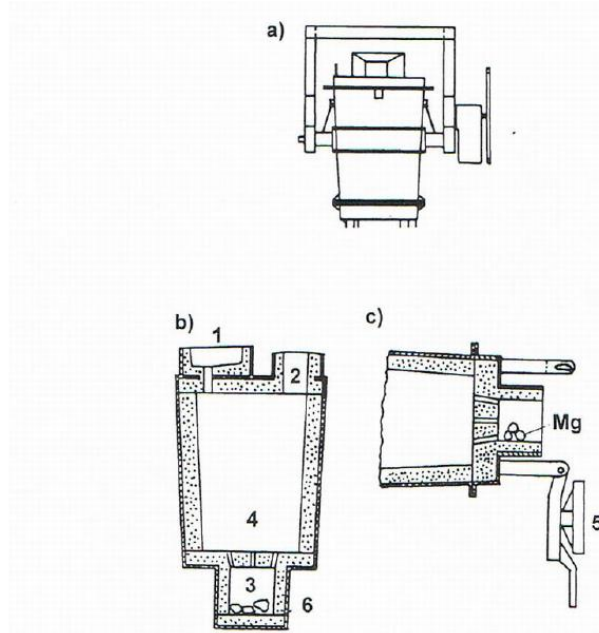
Rys. 9. Proces sferoidyzacji: a) – reagent wrzucony na dno kadzi: b) reagent w komorze na dnie kadzi [1].

2. Metoda „Sandwich”, czyli sferoidyzacja w kadzi otwartej z zastosowaniem specjalnej komory na zaprawę na dnie kadzi [1].



Rys. 10. Kadź typu Sandwich [16].

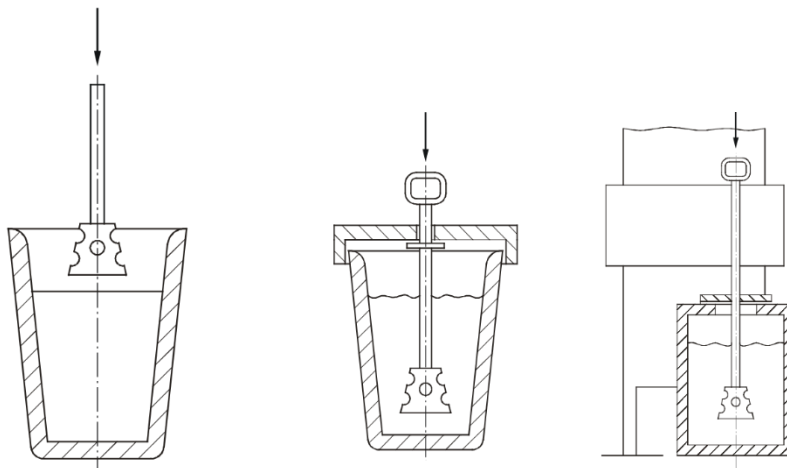
3. Metodę „Tundish” czyli rozszerzenie metody „Sandwich” poprzez zastosowanie specjalnej pokrywy kadzi z umieszczonym na niej zbiornikiem wlewowym metalu. Dzięki zastosowaniu metody „Tundish” znacznie poprawia się uzysk Magnezu, ponieważ, pokrywa na kadzi znacznie ogranicza dostęp tlenu, do lustra metalu co chroni magnez przed nadmiernym utlenianiem się. Co czyni metodę „Tundish” efektywniejszą od dwóch poprzednich metod sferoidyzacji w kadzi [1, 13].



Rys 11. Kadź typu „Tundish” 1- wlew metalu 2- Odpowietrzenie. 3- komora z reagentem [1].

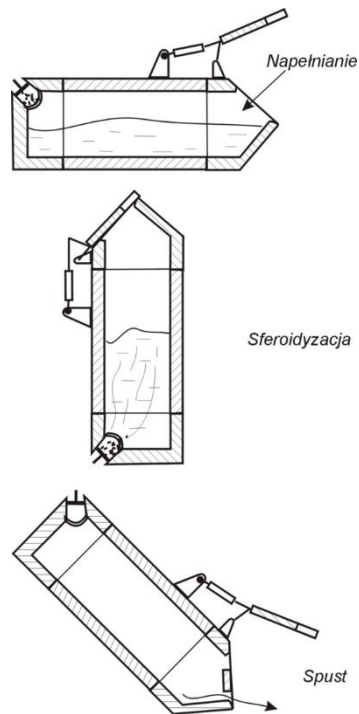
Sferoidyzacja za pomocą czystego magnezu:

1. metoda zanurzeniowa, polegająca na zanurzeniu czystego magnezu w postaci ciętych kawałków umieszczonych w specjalnej formie w kształcie dzwonu wykonanego z materiału ogniotrwałego [1, 13],



Rys. 12. Schemat metody zanurzeniowej, wprowadzenie zaprawy magnezowej do kadzi metodą dzwonową [1].

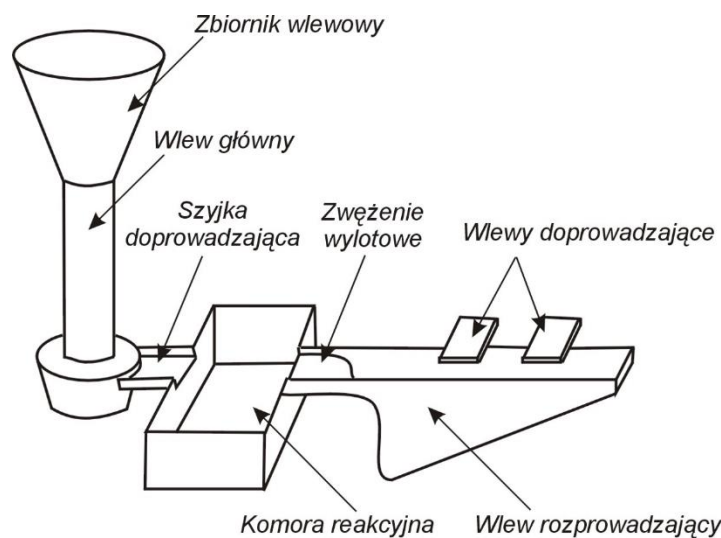
2. sferoidyzacja magnezem w konwertorach – metoda opracowana została przez zakłady produkcyjne Georga Fishera. Charakteryzują się specjalną przechylną komorą, w której umieszcza się gąski czystego Mg i pierwiastki modyfikujące w pozycji poziomej. Następnie wlewa się metal wyjściowy i przechyla się komorę do pozycji pionowej i wtedy dochodzi do reakcji sferoidyzacji [13],



Rys. 13. Schemat sferoidyzacji w konwertorze [13].

Sferoidyzacja w formie

1. Metoda „InMould” - jest to metoda polegająca na umieszczeniu w formie (w części układu wlewowego), lekkiej zaprawy magnezowo-krzemowej. Struga metalu podczas zalewania formy przepływa przez komorę z reagentem i wtedy Mg przenika do metalu zmieniając postać grafitu na sferoidalny. Metoda, jest szczególnie rozpowszechniona w produkcji odlewów małych i seryjnych, często dla przemysłu Automotive. [1, 13, 42].

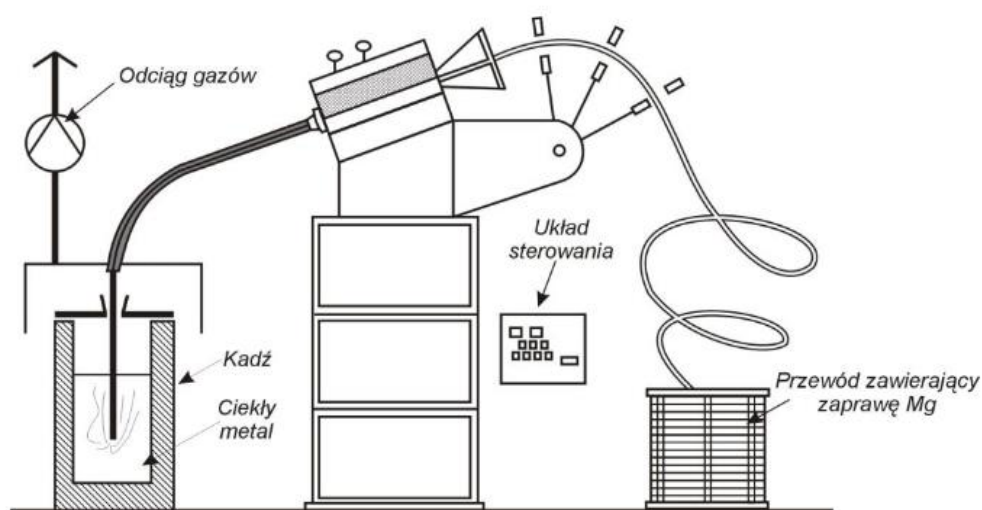


Rys. 14. Układ wlewowy z komorą reakcyjną w metodzie Inmould [1].

Metoda (PE) – sferoidyzacja za pomocą przewodu elastycznego

Zwana potocznie metodą drutową. Metoda zaczerpnięta od przemysłu staliwego, gdzie od dawna znana jest obróbka pozapiecowa staliwa, poprzez wprowadzenie do metalu przewodu elastycznego, w którego wypełnieniu (rdzeniu) umieszcza stopy wapnia w celu odtlenienia staliwa. Metoda przewodu elastycznego, wymaga szerszego omówienia, ponieważ, w badaniach własnych, w części doświadczalnej pracy badawczej, wykorzystano właśnie tą metodę sferoidyzacji. Nazwa metody (PE) wywodzi się od nazwy nośnika magnezu, którym jest elastyczny przewód. Przewód o stalowej otoczce wewnątrz jest wypełniony zaprawa magnezową oraz pierwiastkami modyfikującymi oraz odtleniającymi w celu poprawienia wydajności procesu. Schemat stanowiska sferoidyzacji metodą PE przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 15). W skład stanowiska sferoidyzacji wchodzi: szpula z przewodem elastycznym, podajnik drutu, miejsce na kadź z metalem, pokrywa kadzi i odciąg pochłaniający gazy, sterownik podawania drutu. Nowoczesne stanowiska podawania przewodów elastycznych są wspomagane komputerowo i działają na sterownikach PLC, czyli swobodnie programowalnych. Umożliwia to dokładne obliczenie zapotrzebowania na ilość podanego drutu, na podstawie wprowadzonych ręcznie przez operatora danych [13, 32, 33], takich jak:

- masa i temperatura metalu, który chcemy poddać sferoidyzacji,
- zawartość siarki w ciekłym metalu przed i po procesie sferoidyzacji,
- masa magnezu w jednym metrze przewodu elastycznego,
- uzysk magnezu dla stosowanego przewodu oraz wymagana zawartość magnezu w metalu „końcowym” po zabiegu sferoidyzacji,
- szybkość podawania drutu w metrach na sekundę.



Rys. 15. Schemat stanowiska sferoidyzacji metodą przewodu elastycznego. [12].

Po wprowadzeniu danych wymienionych wyżej, program sterujący stanowiskiem wyznacza ilości drutów potrzebne do podania do kadzi z zależności:

$$L = \frac{(0.76 \Delta S + Mg_{kr}) M_z}{(Mg_p \eta)}, [m]$$

Gdzie: $\Delta S = S_1 - S_2$ – zawartość siarki w żeliwie przed i po procesem sferoidyzacji, [%]

Mg_{kr} – krytyczna zawartość magnezu w żeliwie (przeważnie jest w zakresie 0,040-0,060) [%]

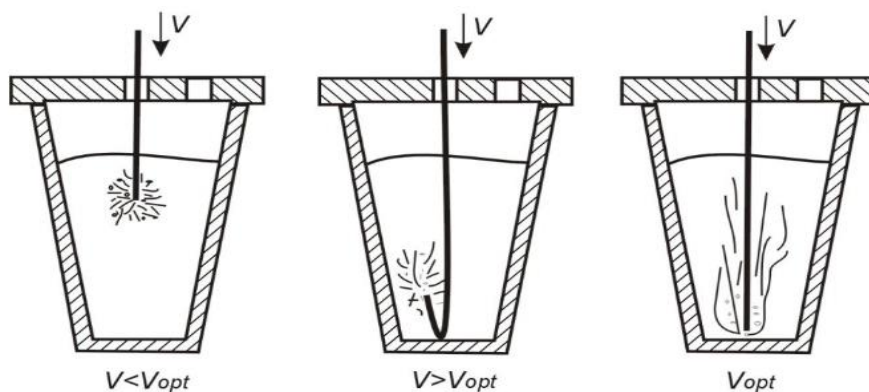
M_z - masa metalu poddana sferoidyzacji [kg]

η - wymagany uzysk magnezu [%]

Mg_p – masa sferoidyzatora w 1 metrze przewodu elastycznego [kg /m].

0,76 – współczynnik wynikający ze stosunku mas atomowych siarki i magnezu [25, 65]

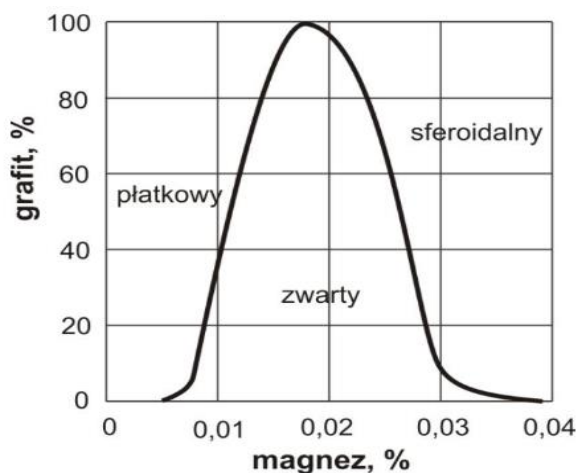
Podczas stosowania tej metody w warunkach przemysłowych odlewni, kluczowe jest utrzymanie powtarzalności otrzymanych metodą PE, zawartości magnezu w metalu końcowym, dla każdego produkowanego gatunku żeliwa sferoidalnego. W tym celu należy zwrócić szczególną uwagę na szybkość podawania drutu, podczas sferoidyzacji oraz na wyznaczenie uzysku magnezu. Prędkość podawania drutu powinna być uzależniona od masy sferoidyzowanego metalu, kształtu i rozmiaru kadzi do sferoidyzacji, oraz od temperatury metalu. Prędkość podawania można wyznaczyć doświadczalnie, należy pamiętać aby dobrać ją w taki sposób, aby przewód z zaprawą, rozpuszczał się przy samym dnie kadzi, wtedy magnez przenika ciekły metal w całej objętości kadzi i proces przebiega najbardziej efektywnie. Schemat doboru prędkości podawania, przedstawiono na schemacie poniżej.



Rys. 17. Schemat szybkości podawania przewodów z zaprawą do kadzi. Po lewej stronie zbyt wolne podawanie, w środku zbyt szybkie podawanie, po prawej stronie – optymalna prędkość podawania [12]

Prędkość podawania przeważnie mieści się w zakresie 20 – 40 metrów na sekundę, natomiast uzysk magnezu z przewodu elastycznego, w zależności od producenta przeważnie mieści się w przedziale 20 - 50%. Ilość podawanego drutu powinna zapewnić żeliwo końcowe o zawartości magnezu w przedziale 0,030 - 0,060%. Jest to podyktowane zależnością kształtu

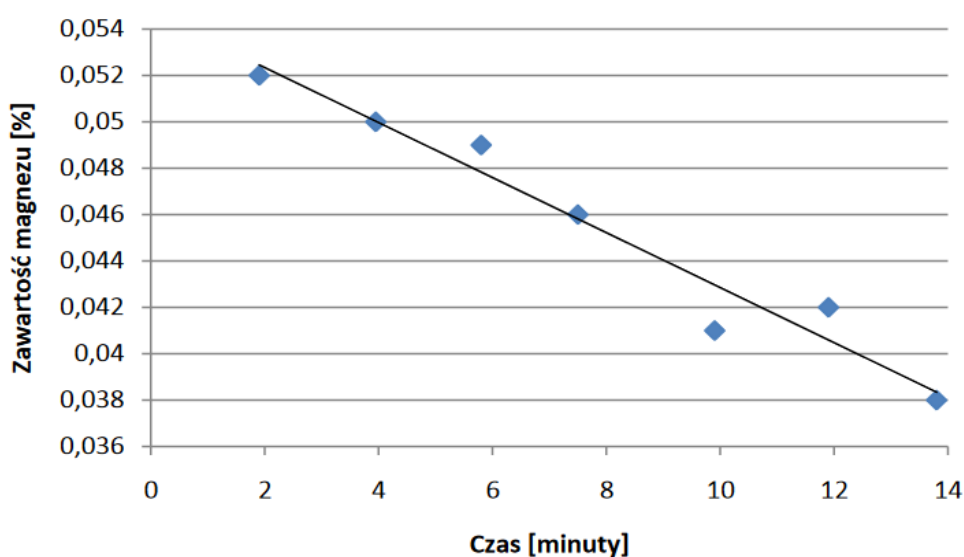
wydzieleniu grafitu a zawartością magnezu resztkowego – niezależną od metody sferoidyzacji [13, 33, 34].



Rys. 18. Zależność kształtu grafitu od zawartości „resztkowej” magnezu w żeliwie [13].

Zanik efektu sferoidyzacji

Wraz z upływem czasu od momentu zakończenia procesu sferoidyzacji, na skutek utlenienia i parowania następuje spadek zawartości magnezu w ciekłym metalu. Zjawisko to nazywa się zanikiem efektu sferoidyzacji i prowadzi do degradacji wydzielenia grafitu, co przekłada się na pogorszenie finalnych właściwości wytrzymałościowych produkowanego odlewu. Aby temu zapobiec zaleca się zalać formy, zanim nastąpi spadek zawartości magnezu do poziomu minimalnego, który gwarantuje dobrej jakości wydzielenia grafitu. Prędkość spadku zawartości magnezu w czasie jest zależny od temperatury i objętości metalu, poniżej przedstawiony wykres zależności utleniania się magnezu w funkcji czasu, pochodzi z literatury. Został zarejestrowany w warunkach przemysłowych odlewni. Dla kadzi smukłej, temperatura metalu wyjściowego 1420°C i masie metalu – 350 kg [1, 12, 13, 25].



Rys. 19. Spadek zawartości magnezu w funkcji czasu, spowodowany utlenianiem w żeliwie sferoidalnym [25].

4. Teorie zarodkowania grafitu

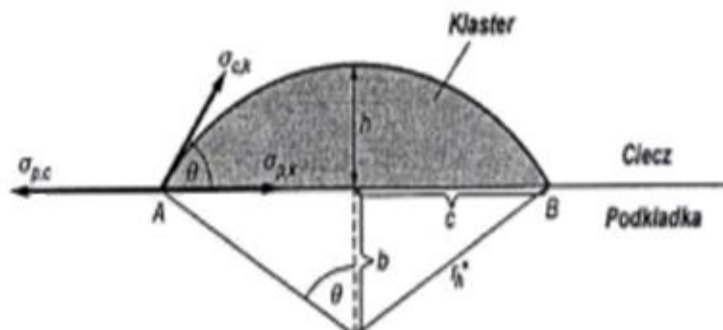
Poznanie i analiza mechanizmów, zarodkowania i wzrostu faz eutektycznych, do których zalicza się grafit sferoidalny w technicznych stopach eutektyczny (żeliwo sferoidalne) odgrywa kluczową rolę. Właściwości stopów eutektycznych w dużej mierze zależą od rodzaju i struktury faz eutektycznych występujących w tych stopach. W przypadku żeliwa sferoidalnego, na jego właściwości wytrzymałościowe będą składową właściwości osnowy, czyli fazy pierwotnej (austenit) oraz właściwości zbrojenia, czyli fazy eutektycznej (grafit sferoidalny) [2].

Zarodkowanie i wzrost fazy eutektycznej

Krystalizacja składa się z dwóch podstawowych procesów – zarodkowania oraz wzrostu kryształów. Zarodkowanie rozumie się przez tworzenie klaserów w cieczy, które w dalszych etapach mają możliwość wzrostu. Rozróżniamy zarodkowanie homogeniczne i zarodkowanie heterogeniczne.

zarodkowanie homogeniczne- występuje w procesie krystalizacji, w którym faza stała zaczyna powstawać z ośrodków będących zgrupowaniami atomów własnej kąpieli, bez udziału innych faz. Podczas przechłodzenia ciekłego metalu poniżej równowagowej temperatury krystalizacji ($T_r < T$), stopień przechłodzenia ($\Delta T = T_r - T$) jest dodatni, wtedy mamy do czynienia z przyłączaniem się nowych klaserów do zakrzepłych faz, jeśli nowe atomy zostaną przyłączone, cały układ traci na energii swobodnej, możemy wyznaczyć krytyczną liczbę atomów w klasterze, wtedy układ energii swobodnej przyjmie wartość maksymalną, fluktuacja termiczna, sprawiają że klasterzy ciągle tracą i przyjmują nowe atomy. Klasterzy o określonej liczbie atomów nazywamy zarodkami krystalizacji, a ich liczba jest uzależniona od stopnia przechłodzenia, wartość stopnia przechłodzenia można uznać za miarę krystalizacji [2, 5],

zarodkowanie heterogeniczne - proces zarodkowania heterogenicznego, polega na powstawaniu zarodków krystalizacji na powstałych na wtrąceniach, w ciekłym metalu. Teoria zarodkowania heterogenicznego, przyjmuje, że powstające z ciekłego metalu klasterzy, stykają się z podkładkami i tworzą kształt fragmentu kuli, schemat przedstawiono na rysunku poniżej. [2][5].



Rys. 20. Schemat powstawania zarodków krystalicznych, podczas zarodkowania heterogenicznego.[2].

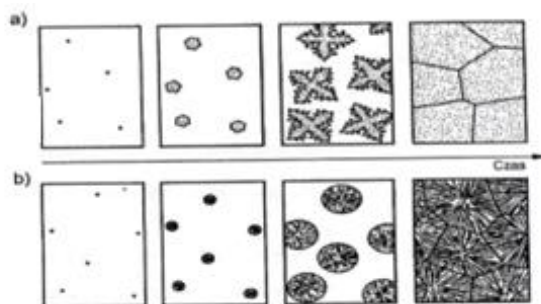
Promienie zarodków, w zarodkowaniu heterogenicznym i homogenicznym są identyczne, różnią się jedynie ich objętości. Praca zarodkowania heterogenicznego jest znacznie mniejsza, niż homogenicznego ze względu na to, że do powstanie zarodka na styku klaster-wtrącenie, wiąże się z mniejszą barierą energetyczną powstawania zarodka, co znacznie ułatwia prace nukleacji i istotnie wpływa na przebieg jej procesu. Prędkość zarodkowania heterogenicznego określa się podobnie jak w przypadku homogenicznego, z tym, że liczbę klasterów odnosi się do jednostki powierzchni podkładki, a do objętości ciekłego metalu jak w przypadku zarodkowania homogenicznego. Zatem, prędkość nukleacji heterogenicznego zależy będzie od zgodności sieci krystalicznej podkładki i zarodka, budowy chemicznej podkładki i zarodka oraz jej zdolności adsorpcyjnej [2].

Rodzaje krystalizacji

Najważniejszym czynnikiem decydującym o przebiegu krystalizacji jest stan fizykochemiczny ciekłego metalu, który głównie zależy od jego składu chemicznego oraz od rozmiarów i geometrii cząstek dodatków stopowych. Od składu chemicznego głównie zależy ilość wykrystalizowanych faz oraz czy mamy do czynienia z krystalizacją dendrytyczną, eutektyczną, perytektyczną czy monotektyczną [2].

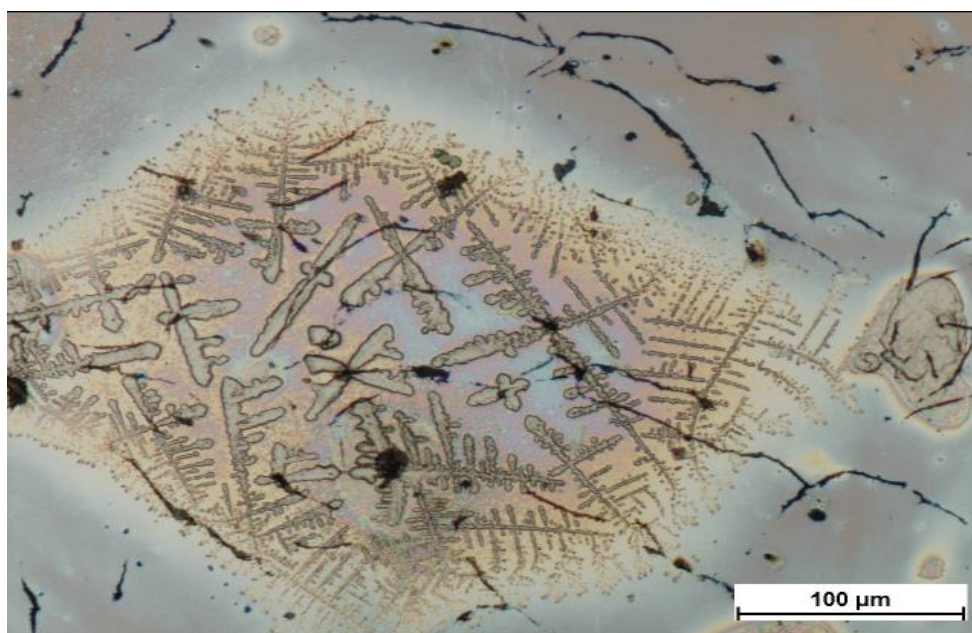
Krystalizacja kierunkowa – przebieg krystalizacji kierunkowej polega na przemieszczaniu się ciąglego frontu krystalizacji poprzez krystalizujący ośrodek. Początkowo w całym naczyniu ciekły metal po roztopieniu ma temperaturę wyższą niż równowagowa temperatura krystalizacji, natomiast jeśli wyjmie częściowo naczynie z pieca, metal w wyciągniętej części zmieni swoją temperaturę powstanie tam strefa przechłodzenia co spowoduje możliwość krystalizacji w tej strefie ciekłego metalu. Następnie, kiedy wysuniemy kolejny raz naczynie z ciekłym metalem stworzy się kolejna strefa przechłodzona i front krystalizacji posunie się dalej do miejsca, gdzie równowagowa temperatura będzie identyczna z rzeczywistą temperaturą frontu krystalizacji. Krystalizacja kierunkowa będzie przebiegać w kierunku przeciwnym do kierunku odprowadzania ciepła, a jej efektem może być monokryształ lub wiele wydłużonych kryształów kolumnowych lub słupkowych [2, 45].

Krystalizacja objętościowa - taki rodzaj krystalizacji występuje, wtedy, gdy kryształy pojawiają się w różnych miejscach cieczy i tworzą nieciągły front krystalizacji. Ciepło generowane podczas krystalizacji jest odprowadzone do otoczenia przez ciecz. Produktem takiej krystalizacji są kryształy równoosiowe. Zjawiskiem charakterystycznym dla krystalizacji objętościowej jest wzrost kryształów w kierunku odprowadzania ciepła do cieczy, która odbiera ciepło wytwarzane na froncie krystalizacji.[2][45].



Rys. 21. Schemat krystalizacji objętościowej dla: a) - stop jednofazowy b) - stop dwufazowy [2].

Krystalizacja dendrytyczna – Jeżeli mamy do czynienia z obszarem dużego przechłodzenia w cieczy, kryształy powstają w różnych przypadkowych miejscach przechłodzonej cieczy. Rosnące kryształy są od siebie odpychane przez ciecz wokół nich oraz przez segregacje domieszek na froncie krystalizacji, przez co mamy do czynienia z nieciągłym jej frontem. Podczas wzrostu kryształów na froncie krystalizacji mamy wyższą temperaturę niż w cieczy znajdującej się w pewnej odległości od frontu krystalizacji, powstający gradient temperatury ma ujemny znak i wtedy kierunek odprowadzania ciepła krystalizacji jest zgodny z kierunkiem wzrostu kryształów, jest to przypadek krystalizacji objętościowej ze swobodnym wzrostem kryształów. Podczas takiej krystalizacji powstaje struktura ziaren równoosiowych, a kryształy powstałe podczas takiej krystalizacji nazywa się dendrytami. W zależności od topografii frontu krystalizacji możemy wyróżnić dendryty ścianowe i nieścianowe. Po utworzeniu zarodka nieścianowego, rośnie on początkowo w kształcie kuli, ale gdy jego średnica jest zbyt duża kształt zmienia się i przypadkowe zniekształcenia rosną szybciej i powstaje kryształ wraz z licznymi odgałęzieniami. [2, 6].

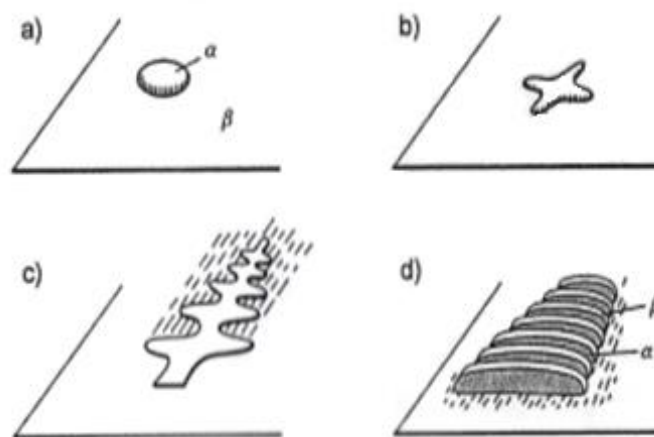


Rys. 22. Uchwycone dendryty austenitu pierwotnego podczas, bardzo wolnego krzepnięcia [39].

Krystalizacja eutektyki – znajomość sposobów krystalizacji eutektyki i jej rodzaj jest, bardzo ważny z punktu widzenia technicznego zastosowania stopów z eutektyką, ze względu na to, że

to od rodzaju eutektyki, jej objętości oraz struktury silnie zależą właściwości użytkowe stopu. Krystalizacja eutektyki zaczyna się od przechłodzenia stopu o składzie eutektycznym, w przypadku żeliwa łatwo zaobserwować to na układzie równowagi fazowej Fe-C. Mówiąc stop o składzie eutektycznym w przypadku żeliwa mamy na myśli odpowiednie stężenie rozpuszczonego węgla w żelazie, którego przemiana będzie przebiegała w temperaturze eutektycznej wzdłuż linii przemiany eutektycznej na wykresie żelazo-węgiel. Przemiana eutektyczna będzie występować w układach, których składniki charakteryzują się: pełną rozpuszczalnością w cieczy i wykazują brak rozpuszczalności w stanie stałym lub pełną rozpuszczalnością w cieczy i wykazują ograniczoną rozpuszczalność w stanie stałym.

W pierwszym przypadku z cieczy krystalizują mieszaniny czystych składników, w drugim z cieczy krystalizują roztwory stałe. Należy jednak pamiętać, że różne pierwiastki znajdujące się w żelwie, takie jak np. krzem, mangan, siarka, fosfor będą wpływać na linie przemiany eutektycznej i odpowiednio ją przesuwają. Dla przykładu krzem zmniejsza zawartość węgla w eutektyce, ponadto wpływa na obniżenie temperatury likwidus dla austenitu. Rozpatrując przykład żeliwa jako stopu technicznego należy zawsze zwracać uwagę, że to stop żelaza z węglem oraz innymi pierwiastkami krystalizujący z przemianą eutektyczną [2, 6].



Rys. 23. Schemat początkowego wzrostu ziarna eutektycznego [2].

Rozpatrując żeliwo sferoidalne w aspekcie stopu eutektycznego o takim składzie chemicznym, który zapewni ostatecznie krystalizacji eutektyki grafitu sferoidalnego, należy zakładać, że eutektyka grafitu sferoidalnego będzie mieszaniną fazy pierwotnej - austenitu i jego partnera eutektycznego grafitu. Na tej podstawie opracowano kilka hipotez powstawania grafitu sferoidalnego, najbardziej prawdopodobna z nich (hipoteza bezpośrednia), zakłada, że:

- dla stopów podeutektycznych i około eutektycznych, krystalizacja grafitu sferoidalnego, zachodzi po osiągnięciu składu eutektycznego,
- krystalizujące z cieczy dendryty austenitu, tworzą w cieczy miejsca bogatsze w węgiel w których krystalizuje grafit sferoidalny,
- podczas dalszego odprowadzania ciepła (chłodzenia stopu), wydzielenia grafitu się rozrastają, aż do osiągnięcia rozmiarów krytycznych, kiedy zostają otoczone austenitem. Dzieje się tak na skutek pochłaniania węgla z cieczy przez rosnące wydzielania grafitu, aż do

momentu powstania wokół nich miejscubożących w węgiel, sprzyjających powstawaniu austenitu,

- dalszy wzrost wydzielenia grafitu jest możliwy, na skutek dyfuzji atomów węgla z cieczy przez otoczkę austenitu [2, 13, 62].

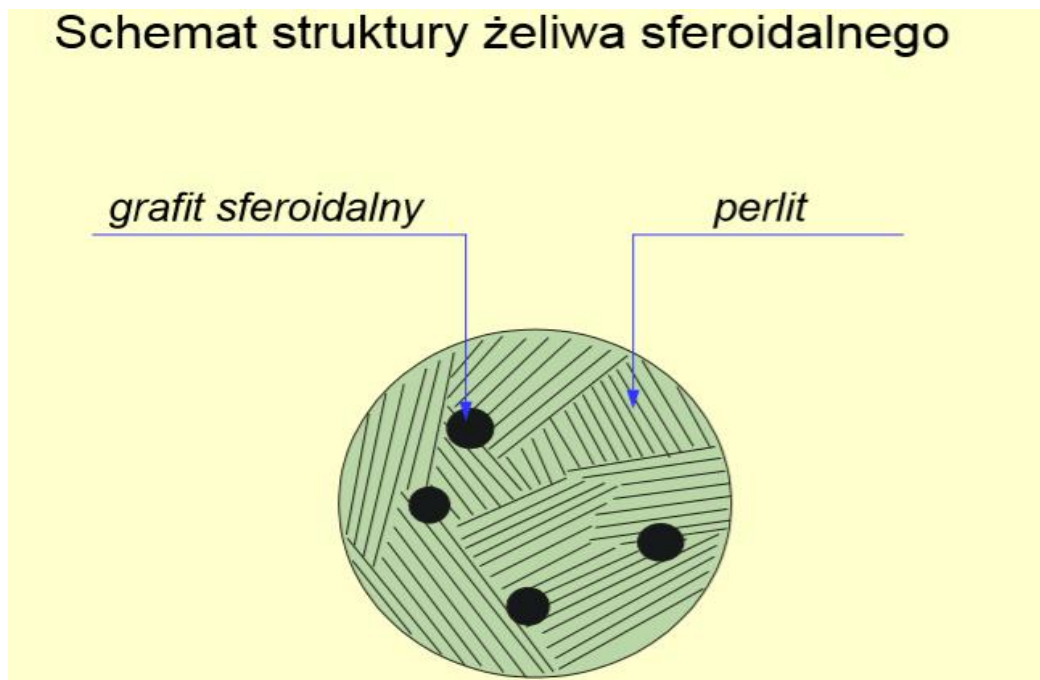
4.1 Kształtowanie się struktury końcowej żeliwa sferoidalnego

Kształtowanie struktury żeliwa podeutektycznego według układu metastabilnego

1. Krystalizacja austenitu przedeutektycznego - w przechłodzonym poniżej temperatury likwidus dla austenitu w metalu pojawiają się zarodki austenitu które podczas dalszego chłodzenia rozrastają się do dendrytów z gałęziami pierwszego i drugiego rzędu. Dendryty będą wzrastać aż do temperatury przemiany eutektycznej, podczas ich wzrostu zawartość węgla w cieczy zmienia się od początkowej zawartości cieczy do zawartości eutektycznej według wykresu Fe-C. Udział dendrytów austenitu przedeutektycznego w żeliwie jest uzależniony od składu chemicznego.
2. Krystalizacja eutektyki kulkowej, grafit kulkowy (żeliwo sferoidalne) - aby zmienić postać grafitu z płatkowego na kulkowy, należy poddać ciekłe żeliwo o odpowiednim wyjściowym składzie chemicznym obróbce magnezem lub cerem, potocznie zwanymi sferoidyzatorami. Prawdopodobnie jak w przypadku żeliwa z grafitem płatkowym, zaczyna się krystalizacja dendrytyczna austenitu przedeutektycznego. Po przechłodzeniu do temperatury eutektycznej, w cieczy eutektycznej między dendrytami austenitu zaczyna krystalizować grafit w postaci kulistej. Z dalszym studzeniem średnice kulek grafitu zwiększają się, kulki absorbują z cieczy węgiel, więc wokół nich dochodzi do podwyższenia stężenia żelaza do tego stopnia, że na powierzchniach kulek zaczyna krystalizować austenit, który z czasem pokrywa całe kulki i odcina je od cieczy. Często kulki są wchłaniane również przez dendryty austenitu przedeutektycznego, a ich dalszy wzrost jest stymulowany dyfuzją węgla.
3. Powstawanie grafitu wtórnego – podczas dalszego studzenia żeliwa w stanie stałym (po krystalizacji austenitu i eutektyki) dochodzimy do przemiany eutektoidalnej, po której nadmiar węgla wydzielają się na kryształach grafitu eutektycznego i nazywa się grafitem wtórnym.
4. Powstawanie Ferrytu – po przekroczeniu temperatury przemiany eutektoidalnej, zarówno dla układu stabilnego i metastabilnego wykresu Fe-C-X, na granicach ziaren

austenitu i grafitu powstają zarodki ferrytu, w początkowej fazie krystalizacji tworzą one otoczki dla wydzielenia grafitu, a poprzez dalszy wzrost powstają ziarna ferrytu. Po zakończeniu przemiany cały austenit jest przemieniony w ferryt, zawartość węgla zmieni się do maksymalnej możliwej zawartości, która rozpuści się do ferrytu, natomiast nadmiar węgla pozostały po rozpadzie austenitu wydzieli się do grafitu eutektycznego, jeśli żeliwo ma osnowę ferrytyczną cały węgiel będzie wydzieliał się do grafitu [2, 14, 46].

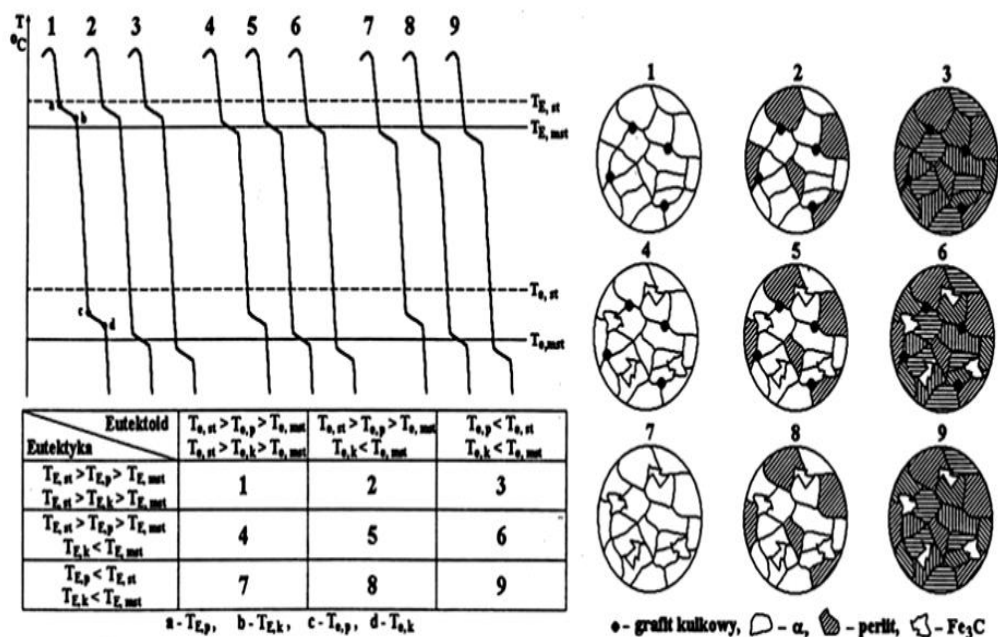
Struktura, jest podstawowym czynnikiem mającym wpływ na właściwości żeliwa, na jej końcowy wygląd największy wpływ mają: skład chemiczny, warunki obróbki cieplnej lub jej brak, warunki krzepnięcia i krystalizacja odlewu, oraz warunki topienia i rodzaj materiału formy. Do podstawowych właściwości mechanicznych żeliwa, należą: moduł sprężystości, twardość i wytrzymałość na rozciąganie [47].



Rys. 24. Schemat mikrostruktury żeliwa sferoidalnego [39].

4.2 Wpływ szybkości stygnięcia na strukturę końcową żeliwa sferoidalnego

Struktura końcowa żeliwa sferoidalnego, dostarcza nam precyzyjnych informacji o właściwościach mechanicznych, wytopionego żeliwa. Udział poszczególnych faz oraz przemiany fazowe, kształtujące strukturę końcową są uzależnione głównie od składu chemicznego ciekłego metalu, jak również od szybkości stygnięcia odlewu. Szybkość stygnięcia odlewu zależy od geometrii i jego rozmiarów, od materiału, z którego wykonana jest forma, oraz od temperatury zalewania i temperatura wybicia odlewu. Żeliwo sferoidalne charakteryzują się bardzo dużą wrażliwością na szybkość chłodzenia, co skutkuje powstawaniem znacznych niejednorodności w strukturze końcowej poszczególnych fragmentów odlewu, co przekłada się na niejednorodne właściwości mechaniczne. Wrażliwość na szybkość chłodzenia stopów z przemianą eutektyczną, skutkuje tym, że wzrost szybkości chłodzenia powoduje przechłodzenie, które ma wpływ na proces krystalizacji eutektyki grafitowej, oraz przyspiesza przemiany w fazie stałej. Wzrost przechłodzenia, może również być związany, ze zdolnością akumulacji ciepłej materiału, z którego wykonana jest forma odlewnicza. Wraz ze wzrostem możliwości „pochłonięcia” ciepła krystalizacji przez formę odlewniczą, wzrasta przechłodzenie w ciekłym metalu, co w określony sposób kształtuje strukturę końcową odlewu. Poniżej na rysunku przedstawiono wpływ szybkości chłodzenia na krystalizację żeliwa sferoidalnego w zakresie przemiany eutektycznej oraz eutektoidalnej [2, 4, 13, 26].



Rys. 25. Wpływ wariantów przebiegu krzepnięcia i stygnięcia na strukturę żeliwa sferoidalnego w zakresie eutektycznym i eutektoidalnym, gdzie: T_{ep} , T_{ek} - temperatury początku i końca krzepnięcia żeliwa, T_{ep} , T_{ek} - temperatury początku i końca przemiany eutektoidalnej, α - ferryt [12].

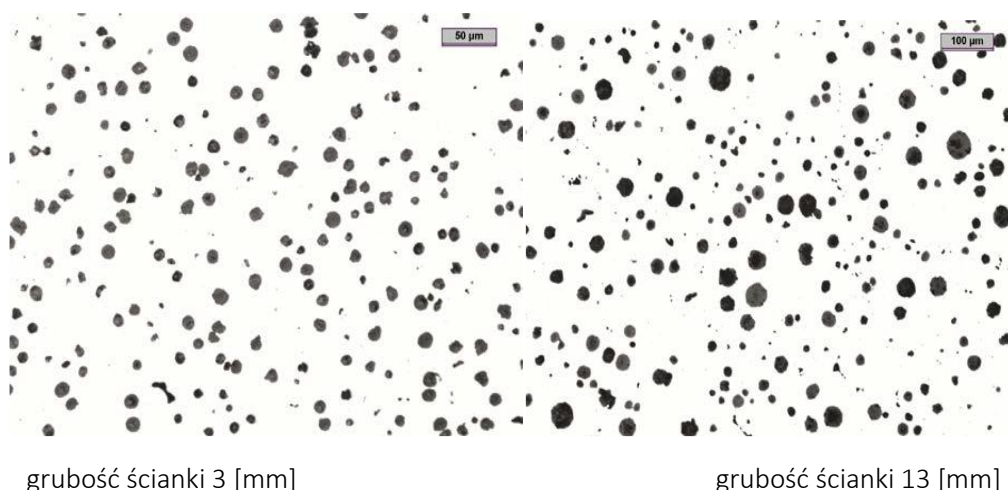
W danych literaturowych oraz w praktyce odlewniczej często wpływ szybkości stygnięcia na strukturę żeliwa sferoidalnego, sprawdza się za pomocą tzw. „próby schodkowej”. Polega ona na wypełnieniu ciekłym metalem o określonym składzie chemicznym formy przypominającej kształtem przekrój schodków. Każdy kolejny „schodek” jest proporcjonalnie

grubszy od poprzedniego, co pozwala zarejestrować wpływ chłodzenia na proces krystalizacji we wszystkich fragmentach próby schodkowej, analizując różnice w wyglądzie struktur otrzymanych dla każdego ze schodków [25].



Rys. 26. Schemat przekroju próby schodkowej [25].

Mikrostrukturę żeliwa sferoidalnego, uzyskanego dla grubości ścianki 3 mm oraz 13mm, w próbie schodkowej, przedstawiono poniżej.



Rys. 27. Mikrostruktury żeliwa sferoidalnego, uzyskanego dla schodków grubości ścianki 3 mm oraz 13mm, podczas próby schodkowej. Mikrostruktura nie trawiona. Pow. x100 [17].

Analiza wydzieleni grafitu ilościowa i jakościowa oraz porównanie mikrostruktur, uzyskanych dla wszystkich grubości próby schodkowej pozwala ustalić pewne zależności. Zwiększając szybkość stygnięcia zmniejszają się wyraźnie rozmiary ziaren, bo zwiększa się bowiem ich liczba (stop krystalizuje w krótkim czasie i nie dochodzi do rozrostu ziaren). Zwiększając szybkość stygnięcia zmniejszają się wydzielania faz (jest to zależne od grubości ścianki odlewu- różne grubości ścianek mają inne szybkości stygnięcia, tym samym różny jest kształt faz). Różna szybkość stygnięcia w poszczególnych częściach odlewu powoduje niejednorodności mikrostruktury, czyli różne rozmieszczenia faz. Im większa szybkość chłodzenia, tym mniejsze i bardziej okrągłe są kulki grafitu. Natomiast gdy szybkość chłodzenia jest niska, to wtedy kulki grafitu są większe, ale mniej okrągłe, postrzępione, nieregularne [22].

5. Modyfikacja żeliwa sferoidalnego

Podczas produkcji żeliwa sferoidalnego, modyfikacja jest krytycznym i bardzo ważnym etapem procesu. Dzięki zabiegowi modyfikacji jest możliwe kontrolowane zminimalizowanie

stopnia przechłodzenia stopu, charakterystyczne dla krystalizacji eutektyki grafitowej. Proces modyfikacji, polega na podaniu dodatku modyfikującego, w postaci jednego pierwiastka (modyfikatory proste) lub kilku pierwiastków (modyfikatory złożone) do stałego wsadu metalowego podczas topienia metalu, lub podaniu modyfikatora do strugi metalu podczas spustu metalu z pieca do kadzi lejniczej. Proces modyfikacji ma na celu zmianę stanu fizykochemicznego i napięcia powierzchniowego ciekłego stopu, zwiększenie liczby zarodków krystalizacji, sterowanie rozmiarem zarodków krystalizacji, poprzez blokowanie ich przerostu, tworzącego gruboziarnistą mikrostrukturę końcową która charakteryzują się spadkiem właściwości mechanicznych odlewu. Proces modyfikacji poprawia również zdolność do grafityzacji i sferoidyzacji [58, 59].

Żeliwo sferoidalne jako stop eutektyczny cechują się krystalizacją z przemianą eutektyczną. Krzepnięcie eutektyczne obejmuje krzepnięcie zgodnie z układem równowagi stabilnej, kiedy krystalizują austenit i jego partner eutektyczny grafit, oraz krzepnięcie według układu metastabilnego, kiedy krystalizują austenit oraz węgiel żelaza (Fe_3C). Istnieje również połączony proces krzepnięcia, podczas którego krystalizuje eutektyka będąca mieszaniną austenitu, grafitu i węglik żelaza (Fe_3C). Podstawowym zadaniem modyfikacji jest zapewnienie by proces krystalizacji przebiegał zgodnie z układem stabilnym, w całym zakresie stygnięcia odlewu. Zapewnienie takiego przebiegu krystalizacji, skutkuje dobrą jakością mikrostrukturą końcową, która przekłada się na dobre właściwości mechaniczne, którymi cechują się odlew. Ponadto, dobrze przeprowadzona modyfikacja umożliwia uniknięcia zjawiska zabielenia wstecznego oraz tworzeniu i wzrostowi węglików międzykomórkowych. Zjawisko zabielenia wstecznego jest charakterystyczne dla odlewów o dużym przekroju i powstaje na skutek segregacji pierwiastków węglilotwórczych w kierunku cieczy krzepnącej na samym końcu w stosunku do wcześniej zakrzepniętych fragmentów odlewu. Często zabielenie wsteczne, występuje w warunkach, kiedy początkowy przebieg krystalizacji występował w pożądanym obszarze krzepnięcia eutektyki stabilnej, natomiast największe węzły cieplne, w których występowało najwolniejsze stygnięcie wykazywały cechy segregacji pierwiastków węglilotwórczych oraz tendencje do zabielen wstecznych. Dlatego za główną przyczynę tego rodzaju zaburzeń koncentracji pierwiastków węglilotwórczych uznaje się słabą modyfikację lokalną [2, 12, 13, 18].

Zanik efektu modyfikacji

Efekt modyfikacji zanika w czasie. Zanik efektu modyfikacji, rozpoczyna się bezpośrednio po wprowadzeniu dodatków modyfikujących do ciekłego stopu, natomiast szybkość jego zanikania nie jest stała. Analiza najnowszej literatury naukowej dotyczącej modyfikacji stopów przemysłowych żelaza z węglem podają, że zanikanie efektu modyfikacji zachodzi najszybciej w pierwszych minutach po jego dodaniu do ciekłego metalu. Już po około 5 minutach od wprowadzenia modyfikatora do ciekłego metalu traci on 50 % swojej skuteczności. Dlatego powinno się dokładać wszelkich starań, aby proces modyfikacji przeprowadzać przed samym

zalaniem metalu do formy w celu uzyskania jak najlepszej sprawności procesu modyfikacji. Dokładny czas zaniku efektu modyfikacji jest uzależniony głównie od składu chemicznego modyfikatora, temperatury oraz masy modyfikowanego metalu, natomiast producenci modyfikatorów, cały czas dążą do wytworzenia takiego modyfikatora, który byłby skuteczny przez jak najdłuższy czas [12, 25, 27].

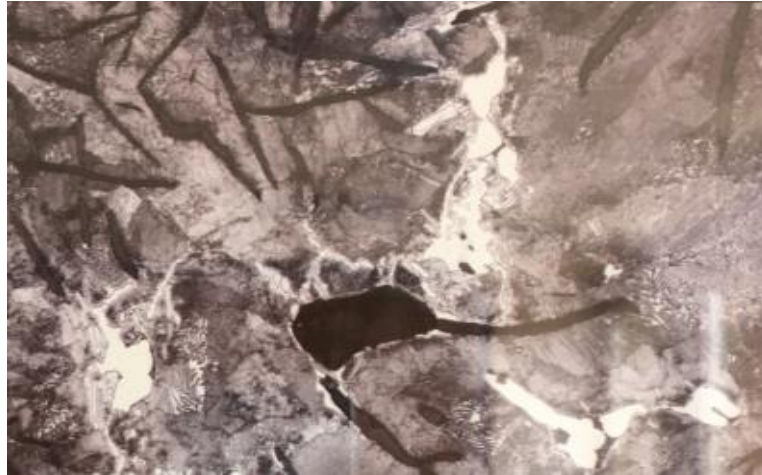
5.1 Metody modyfikacji

Proces modyfikacji odlewów grubościennych można podzielić na dwa etapy, obejmujące różne metody modyfikacji. Modyfikacja struktury pierwotnej – austenitu, zwana również modyfikacją pierwotną oraz modyfikacja grafityzująca (poprawiająca kształt ilość i jakość steroidów grafitu) przeprowadzana bezpośrednio przed zalaniem formy z metalu wyjściowego poddanemu procesowi sferoidyzacji.

6. Wady charakterystyczne dla odlewów wielkogabarytowych z żeliwa sferoidalnego

1. Wydzielenia grafitu pierwotnego

Duże wydzielenia grafitu pierwotnego mogą osłabiać strukturę końcowa żeliwa, przyczyną mogą być, zbyt mały poziom pierwiastków sprzyjających grafityzacji, zbyt długie przetrzymanie metalu wyjściowego w piecu, spadek jakości metalurgicznej ciekłego metalu lub zły dobór składu chemicznego do grubości ścianki wytwarzanego odlewu. Grafit pierwotny, powstaje na skutek krystalizacji charakterystycznej dla żeliwa nadeutektycznego. Poniżej temperatury likwidus w stopie nadeutektycznym zaczyna krystalizować grafit pierwotny, co prowadzi do spadku stężenia węgla w cieczy do składu eutektycznego, co zapoczątkuje krystalizację eutektyki. Grafit pierwotny jest bardzo kruchą fazą w mikrostrukturze żeliwa, co powoduje znaczne obniżenie jego właściwości mechanicznych. [29][17].

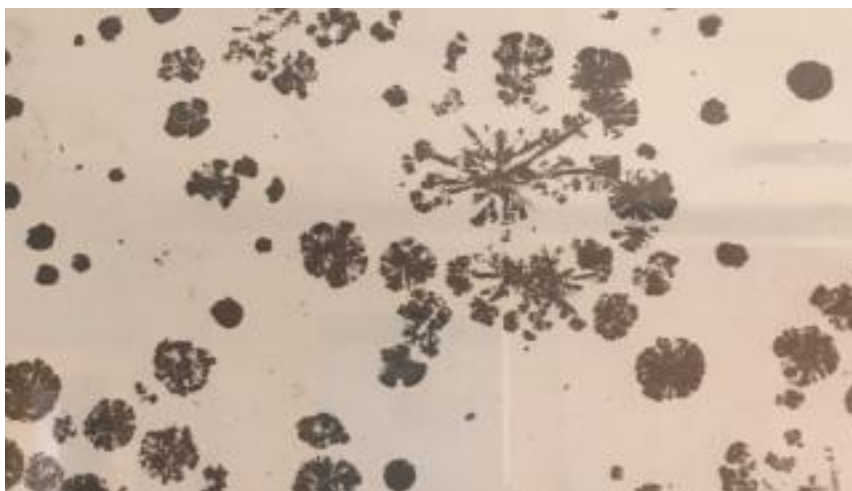


Rys. 28. Grafit pierwotny w mikrostrukturze żeliwa szarego [30].

2. Grafit rozstrzelony, zdegradowany

Przyczyną takiej wady może być źle dobrany proces modyfikacji i sferoidyzacji lub działanie niepożądanych pierwiastków w składzie chemicznym. Przykładem takich pierwiastków może być cyna, która jest bardzo skutecznym pierwiastkiem perlitotwórczym. Cyna podobnie jak miedź ma tendencje do gromadzenia się na powierzchni krystalizujących sferoidów grafitu, tworząc skuteczną blokadę dalszej dyfuzji węgla, co może być przyczyną degradacji kształtu wydzieliń grafitu sferoidalnego. Podobne degradację kształtu wydzieliń mogą być spowodowane obecnością w składzie chemicznym pierwiastków silnie węglilotwórczych jak np. chrom. Zawartość tego pierwiastka nie powinna przekraczać 0,05% w składzie chemicznym, z uwagi na tworzenie węglików chromu, które podczas krystalizacji absorbują węgiel z cieczy, uniemożliwiając krystalizację grafitu kulkowego. Na degradację kształtu grafitu sferoidalnego, silnie wpływa obecność w składzie chemicznym pierwiastków określonych jako „szkodliwe”, do których zalicza się pierwiastki silnie aktywne powierzchniowo, które koncentrują się na powierzchni styku grafit-ciecz, powodując zmiany morfologii jego wydzieliń. Do takich pierwiastków należy antymon, ołów, cyna czy arsen.

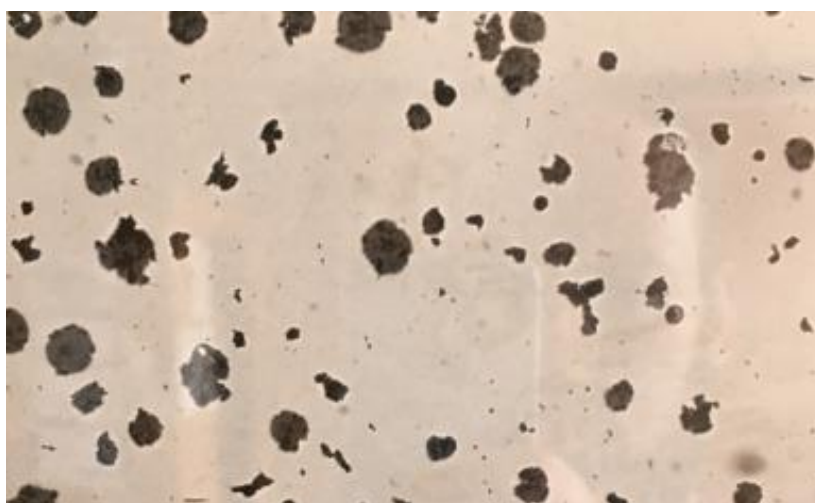
Nadmiar magnezu lub ceru również powodują degradację grafitu kulkowego, szczególnie w odlewach grubościennych. Zawartość magnezu resztkowego powyżej 0,1% w żeliwie końcowym powodują powstawanie grafitu iglastego, zlokalizowanego między komórkami eutektycznymi. Z kolei nadmiar węgla i krzemu w wielkogabarytowych odlewach sprzyja degradacji grafitu do postaci grafitu porozrywanego [11, 29, 34, 53, 54].



Rys. 29. Degradacja kształtu grafitu w mikrostrukturze żeliwa sferoidalnego [17].

3. Grafit nieregularny

Grafit nieregularny będzie znacznie wpływał na osłabienie właściwości wytrzymałościowych żeliwa sferoidalnego. Właściwości wytrzymałościowe wynikają bezpośrednio z wyglądu mikrostruktury żeliwa, a ich wynik jest sumą właściwości, które wykazuje osnowa, np. ferrytyczna lub perlityczno-ferrytyczna i właściwości cechujące grafit sferoidalny. Aby uzyskać żeliwo o jak najlepszych właściwościach, należy zadbać o regularny kształt wydzieliń grafitu sferoidalnego. Duży wpływ na powstawanie grafitu nieregularnego, będzie miała zawartość resztkowego magnezu. Zbyt niska zawartość magnezu resztkowego może wskazywać na niską skuteczność metody sferoidyzacji (niski uzysk magnezu), zbyt wysoka temperaturę sferoidyzacji i zalewania formy (silne utlenianie się magnezu) lub zbyt wysoką zawartość siarki w metalu wyjściowym. Często grafit nieregularny powstaje w miejscu styku powierzchni odlewu z materiałem formy, wykonanej w technologii mas furanowych. Obecność siarki w kwasie potrzebnym do utwardzenia masy formierskiej w technologii mas formierskich w oparciu o żywice furanowe prowadzi do degradacji sferoidów w kierunku grafitu płatkowego, na skutek dużego powinowactwa do magnezu resztkowego w ciekłym żelwie podczas krzepnięcia po zalaniu formy [11, 17, 34, 55, 56].



Rys. 30. Grafit nieregularny żelwie sferoidalnym [17].

4. Grafit typu „C”

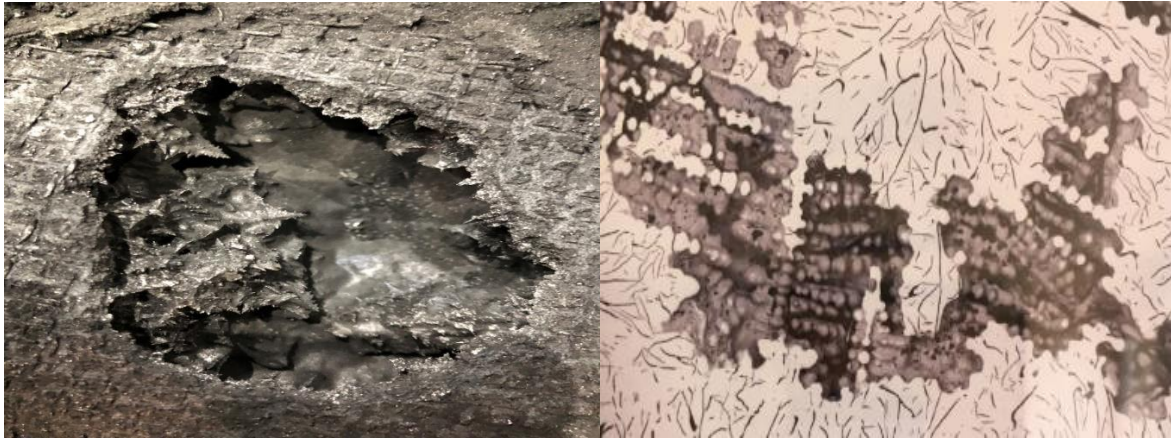
Grafit tego typu jest nie pożądanym, powstaje najczęściej w żeliwie nadeutektycznym, jednak zawsze przy zbyt wolnym tempie krzepnięcia i niskim stopniu przechłodzenia. Często wydzielanie grafitu w tej postaci występuje w węzłach cieplnych odlewu, czyli najgrubszych miejscach odlewu, gdzie proces krzepnięcia i krystalizacji przebiega znacznie dłużej od pozostałych części odlewu. Stosunkowo wolny przebieg krystalizacji wiąże się z małą wartością przechłodzenia w centrum cieplnym odlewu, co wpływa na wolne odprowadzanie ciepła krystalizacji, na granicy metal-forma i prowadzi to do zwiększenia przechłodzenia lokalnego i zwiększa tendencje do tworzenia się zdegradowanych form grafitu międzycytrycznego. W odlewach grubościennych zaleca się stosowanie składu chemicznego i modyfikacji mających korzystny wpływ na wzrost stopnia przechłodzenia, który prowadzi do wyrównania temperatury w całej objętości odlewu i zapobiega tworzeniu się degradacji grafitu [11, 29, 54, 56].



Rys. 31. Grafit typu „C” w strukturze żeliwa [17].

5. Jama skurczowa

Jamy skurczowe mogą być spowodowane złym doborem składu chemicznego żeliwa, grubością ścianki odlewu, słabej jakości modyfikacją lub powstawać na skutek nieprawidłowego zasilania odlewu lub błędów podczas projektowania technologii formy. Wraz ze wzrostem grubości ścianki odlewu, krzepnięcie zbliża się do krystalizacji równowagowej w całej objętości odlewu. W pierwszym etapie ciekły metal ulega skurczowi bez większej kompensacji spowodowanej ekspansją grafitu, a następnie krzepnie objętościowo, wykazując przyrost objętości. Należy jednak pamiętać, że w odlewach, których ścianki przekraczają grubość 20 mm, ekspansja spowodowana grafityzacją zaczyna się powyżej temperatury krzepnięcia co może powodować rozepchnięcie formy lub jej inne uszkodzenia prowadzące do występowania defektów skurczowych [11, 29].



Rys. 32. Jama skurczowa w makroskali, po lewej stronie [zdjęcia własne]. Oraz mikrostruktura, jamy skurczowej, po lewej stronie [17].

5. Flotacje Grafitu

Flotacje grafitu, to wada mikrostruktury występująca w żeliwie sferoidalnym, charakterystyczne dla grubościennych odlewów, które przez swoją masę i grubość ścianki są narażone na bardzo wolne stygnięcie, generowane małym stopniem przechłodzenia. Wada ta znacznie obniża właściwości mechaniczne odlewu, cechują ją niejednorodność w mikrostrukturze. Za przyczynę powstawania wady odpowiada równoważnik węgla (CE) i zbyt wysoka jego wartość w stosunku do grubości ścianki odlewu. Istnieje zależność im, wyższy równoważnik węglowy ciekłego stopu, tym wyższa tendencja do flotacji grafitu w jego końcowej mikrostrukturze. Innymi przyczynami występowania flotacji grafitu może być zbyt niska temperatura sferoidyzacji i modyfikacji metalu wyjściowego lub zbyt długi czas przetrzymania ciekłego metalu od sferoidyzacji do zalania formy [11, 17, 55, 56].



Rys. 33. Przykład flotacji grafitu sferoidalnego w mikrostrukturze żeliwa [17].

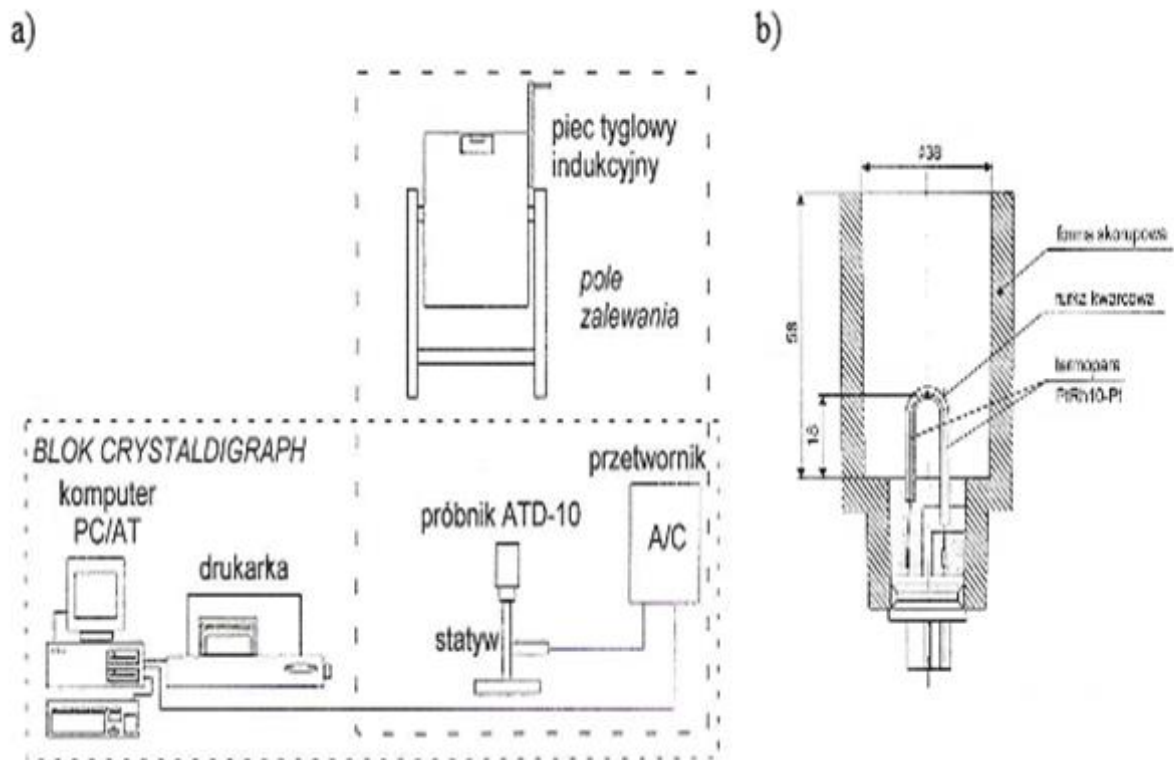
7.Określenie jakości żeliwa sferoidalnego

Pojęcie jakości metalurgicznej ciekłego metalu, można prosto zdefiniować jako zdolność do grafityzacji w przeciwieństwie do krystalizacji według układu metastabilnego, cechującej się powstawaniem niepożądanego węgla żelaza, czyli cementytu. Wykluczając aspekt geometrii i masy produkowanego odlewu, jakość metalurgiczna ma największy wpływ na skłonność do skurczu, oraz występowanie wad odlewniczych. Parametr ten jest bezpośrednio związany ze składem chemicznym ciekłego stopu oraz jego obróbką pozapiecową (sferoidyzacja i modyfikacja). Żeliwo o dobrej jakości metalurgicznej cechuje się następującymi właściwościami: małą skłonnością do tworzenia wad odlewniczych typu skurczowego, stabilną morfologią grafitu sferoidalnego, adekwatnie do danego gatunku żeliwa dobrymi właściwościami mechanicznymi. Krystalizacja żeliwa około eutektycznego daje najlepsze właściwości strukturalne stopu, ponieważ zaczyna się od krystalizacji austenitu oraz eutektyki grafitowej. Dobra jakość metalurgiczna zatem, bezpośrednio przekłada się na gęstość wydzielen grafitu sferoidalnego w próbce o określonym module objętościowym. Do głównych czynników wpływających na jakość metalurgiczną zalicza się, jakość wsadu metalowego użytego podczas wytopu oraz dyspozycja wsadowa i udział procentowy surówki, złomu obiegowego oraz stalowego użytego do wytopu. Temperatura przetrzymywania i spustu metalu wyjściowego powinna być możliwie najniższa. Dzięki zastosowaniu analizy termicznej, dla temperatury przetrzymania powyżej 1500°C obserwuje się wyraźny spadek jakości metalurgicznej ciekłego stopu. Podobnie jest z czasem przetrzymywania metalu wyjściowego w piecu. Wydłużenie czasu przetrzymywania ciekłego metalu w piecu oraz czasu topienia wpływa na pogorszenie się jakości metalurgicznej ciekłego metalu i powoduje skłonność do występowania wad skurczowych [1, 8, 16, 39, 64].

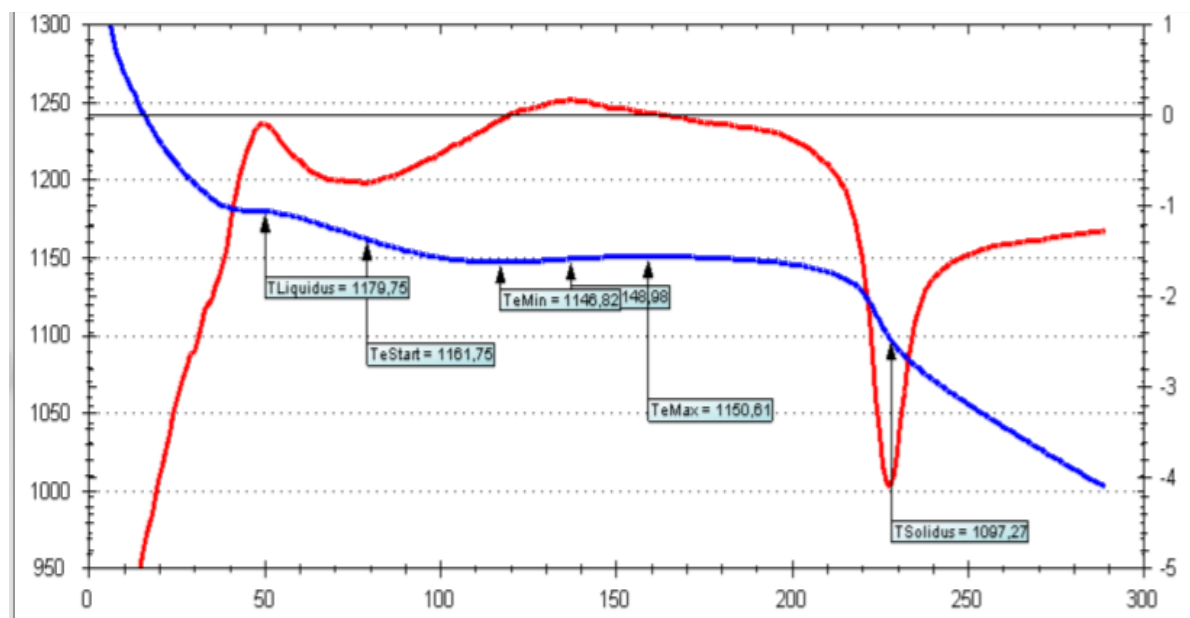
7.1 1 Analiza termiczno-derywacyjna ATD

Dzięki zastosowaniu komputerowego rejestrowania krzywych stygnięcia, możliwa była dokładna detekcja niewielkich zmian temperaturowych, co umożliwiła wyznaczenie charakterystycznych punktów krystalizacji. punktów przemian fazowych na krzywej stygnięcia, co pozwoliło bardzo dokładnie rejestrować nawet najmniejsze zmiany temperaturowe podczas przemiany stygnącego metalu w funkcji czasu. Obróbka komputerowa pozwoliła również na określenie szybkości zmian temperatury w czasie, czyli pierwszej pochodnej temperatury względem czasu. Obydwie krzywe stanowią analizę ATD. Występujące piki na wykresie pochodnej świadczą o występujących zakłóceniach na krzywej temperaturowej, pochodzących od wzmożonego wydzielania ciepła podczas krzepnięcia różnych faz. Określenie punktów charakterystycznych dla poszczególnych faz z odpowiednią dokładnością na krzywej temperaturowej jest bardzo trudne, natomiast na wykresie pochodnej jest dużo łatwiejsze do wyznaczenia, dlatego często mówi się, że, analiza termiczno-derywacyjna jest ewolucją metody podstawowej analizy termicznej.

W niektórych przypadkach stosowano także obliczenia i wykresy drugiej pochodnej, co pozwalało na jeszcze dokładniejsze określenie punktów przemian fazowych.[7][9].



Rys. 34. Przykładowy schemat stanowiska pomiarowo – rejestrującego wykorzystywanego w metodzie ATD (a) oraz próbnik ATD-10 (b) [39].



Rys. 35. Wykres krzywej stygnięcia oraz krzywej krystalizacji dla żeliwa szarego [10].

Analiza spektralna podaje całkowitą zawartość węgla w żeliwie, a ta ilość jest często inna niż tzw. węgiel aktywny biorący udział w krzepnięciu eutektycznym ze względu na konieczność

sprowadzenia całego węgla do cementytu, w celu odpowiedniego „napalenia” powierzchni próbki podczas badań spektrometrycznych. Węgiel aktywny w niektórych przypadkach wydzielany podczas krystalizacji żeliwa ze względu na jego skład może być mniejszy niż faktyczny udział procentowy węgla, np. żeliwo nadeutektyczne – grafit pierwotny, lub w żeliwie podeutektycznym – austenit przedeutektyczny. Wykorzystanie analizy termicznej do diagnozowania stanu żeliwa wyjściowego umożliwia ocenę jakości metalurgicznej kąpielii metalowej. W produkcji daje to ogromne możliwości korekty żeliwa przed spustem z pieca. Dzięki analizowaniu krzywych stygnięcia, możliwym jest przygotowanie wytopu w taki sposób, aby trafić jak najbliżej założonych wcześniej punktów krystalizacji około eutektycznej [60].

Opis parametrów analizy termiczno-derywacyjnej ATD w systemie „Itaca 8”

T_{likwidus} – Temperatura likwidus. Temperatura likwidus przedstawiana jest jako poziomy przystanek spowodowany wydzielaniem się austenitu pierwotnego w żeliwie podeutektycznym i jako minimalna temperatura dla stopów eutektycznych. Dla żeliwa nadeutektycznego temperatura likwidus przedstawia wydzielenia grafitu pierwotnego. Temperatura likwidus jest używana do obliczania aktywnego równoważnika węgla CeQ.

TE_{Min} – Najniższa temperatura przemiany eutektycznej.

TE_{Max} – Najwyższa temperatura przemiany eutektycznej.

CeQ – Aktywny równoważnik węgla jest ważny dla żeliwa końcowego i wyjściowego, lecz żeby móc poprawić jego wartość, tak żeby jego wartość mieściła się w normie istotne jest, aby korekta CeQ odbywała się na poziomie żeliwa wyjściowego, na poziomie topienia w piecu.

Rec. – Rekalescencja = $TE_{Max} - TE_{Min}$

T_{solidus} – Temperatura

Dzięki zastosowaniu analizy termicznej systemu „Itaca 8”, do oceny i kontroli ciekłego metalu na poziomie pieca i kadzi, jesteśmy w stanie ustabilizować parametry fizykochemiczne ciekłego metalu, w warunkach produkcyjnych odlewni. Oprócz podstawowych parametrów analizy termicznej system „Itaca 8” wyznacza, ponadto takie parametry jak:

Nodularization – stopień sferoidyzacji,

Graphite expansion – ekspansje grafitu,

Flotation of graphite – zdolność do flotacji grafitu,

Macro Shrinkage - zdolność do tworzenia jam skurczowych, lub skurczu podczas krystalizacji,

Porosity – porowatości lub skłonność metalu do tworzenia porowatości,

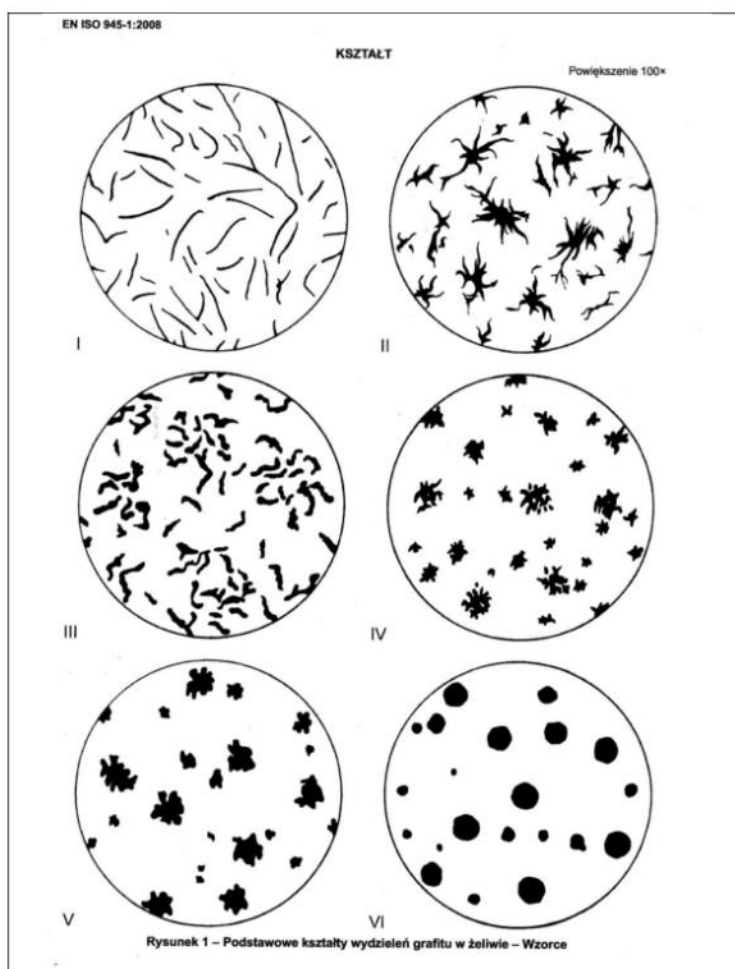
Cementite – ilość podkładek grafitu,

Inverse chill – skłonność do zbieleń odwrotnych,

Hypoeutectic Hyper – faktyczna odległość krystalizacji od krystalizacji przemiany eutektycznej [10, 39].

7.2 Metalografia

Badania metalograficzne, czyli analiza mikrostruktury produkowanych odlewów z żeliwa sferoidalnego jest kluczowym etapem kontroli i klasyfikacji gatunków żeliw sferoidalnych. Klasyfikacja według cech grafitu jest ściśle określona normą PN-EN ISO 945-1 i dokonują się na zasadzie wzorców kształtu grafitu oraz wzorców jego rozmieszczenia. Wyróżnia się sześć wzorców kształtu grafitu, oznaczonych cyframi rzymskimi, które przedstawiono na schemacie na Rys. 36 [52,55].



Rys. 36. Wzorce kształtu wydzielen grafitu według normy PN-EN ISO 945-1 [55].

Dla żeliwa sferoidalnego, charakterystyczny, jest grafit o kształcie numer VI, natomiast w produkcji odlewów grubościennych z żeliwa sferoidalnego, dopuszcza się również grafit

numer V, czyli nieregularny grafit sferoidalny, aczkolwiek z uwagi na jego gorsze właściwości w porównaniu z grafitem o kształcie VI, jest on niepożądany. Rozmieszczenie grafitu stosuje się do oceny żeliwa szarego, grafit płatkowy i rozróżnia się pięć typów rozmieszczeń oznaczonych według normy dużymi literami od A do E. Ostatnią cechą grafitu objętą normą jest wielkość wydzielań grafitu. Do opisu wielkości stosuje się cyfry 1-8. W przypadku grafitu sferoidalnego (kształt VI), 3 oznacza sferoidy o bardzo dużej średnicy [53].

Klasyfikacja według cech osnowy - ocenę osnowy żeliwa sferoidalnego dokonują się na zasadzie średniego udziału perlitu i ferrytu oraz dyspersji perlitu. Aby wyznaczyć ten parametr sprawdza się średni udział powierzchni zgrądu metalograficznego zajętej przez perlit, mierzonego co najmniej w trzech miejscach, natomiast dyspersja to średni odstęp między płytkami cementytu eutektoidalnego [53, 54].

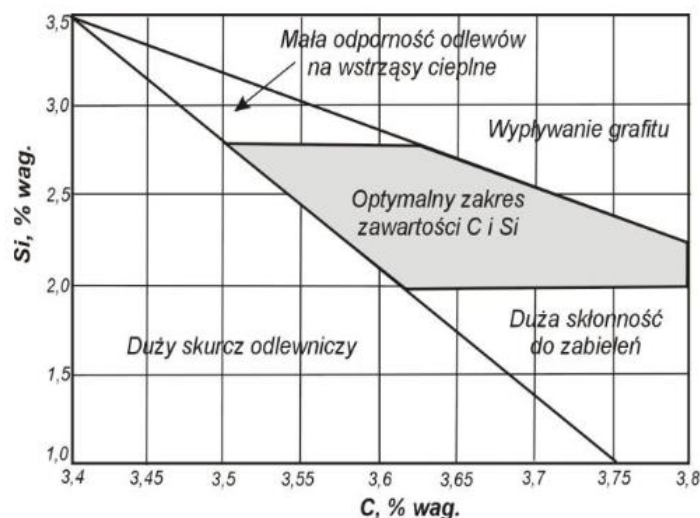
7.3 Skład chemiczny

Dobór składu chemicznego metalu wyjściowego

Metal wyjściowy w przypadku produkcji żeliwa sferoidalnego, charakteryzuje się specjalnymi wymaganiami, które stawia się procesowi obróbki pozapiecowej ciekłego metalu, w celu uzyskania jak najlepszej mikrostruktury finalnej produkowanego żeliwa. Do podstawowych wymagań poza temperaturą metalu wyjściowego jest zawartość siarki. Według ogólnie dostępnych danych literaturowych, w praktyce odlewniczej przyjmuje się, że zawartość siarki w metalu wyjściowym podczas produkcji żeliwa sferoidalnego, nie powinna przekraczać 0,02%. Natomiast wyższe zawartości siarki niż 0,04% wpływają na zwiększenie zużycia sferoidyzatora oraz mogą powodować wady w odlewach, stąd w takich przypadkach zaleca się zabieg odsiarczania. Poza siarką bardzo ważna dla jakości metalu wyjściowego jest zawartość węgla i krzemu która powinna być dostosowana do grubości ścianki produkowanych odlewów. Dla odlewów o siankach grubszych niż 100 mm końcowa zawartość węgla nie powinna przekraczać 3,4%. Nadmiar węgla może prowadzić do wydzielań grafitu pierwotnego w strukturze końcowej, co wpływa na znaczne pogorszenie właściwości mechanicznych produkowanego żeliwa. Zawartość węgla w metalu wyjściowym należy jednak ustalić biorąc pod uwagę, że zabieg sferoidyzacji i modyfikacji prowadzi do spadku zawartości węgla w ciekłym metalu, dodatkowo magnez w bardzo dużym stopniu przeciwdziała grafityzacji. Dlatego należy w taki sposób dobrać skład chemiczny metalu wyjściowego, aby bez dodatku sferoidyzatora przebieg krzepnięcia i zdolność do grafityzacji, była taka sama jak w przypadku żeliwa szarego. Zawartość krzemu w metalu wyjściowym dla odlewów o siankach grubszych niż 100 mm nie powinna przekraczać 1,9 %, natomiast w metalu końcowym zawartość krzemu powinna znajdować się w zakresie od 2,2 do 2,4 %, w zależności od wymagań struktury końcowej i gatunku, który chcemy otrzymać. Zawartość manganu dla powinna przekraczać 0,2% dla odlewów z ferrytyczną osnową struktury metalograficznej, dla odlewów o osnowie perlitycznej zawartość manganu powinna być w zakresie 0,2-0,6%. Mangan zalicza się do bardzo silnie perlitotwórczych pierwiastków, dlatego bardzo silnie wpływa na właściwości

mechanicznej żeliwa sferoidalnego. Kolejnym pierwiastkiem silnie perlitotwórczym jest miedź, wprowadzenie miedzi do żeliwa sferoidalnego w zakresie 0,3-0,6% powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie, wzrost twardości oraz spadek wartości wydłużenia. Należy jednak pamiętać, że dodatek miedzi powyżej 1,5% degraduje grafit sferoidalny i sprowadza go postaci grafitu płatkowego. Negatywne działanie na krystalizację grafitu sferoidalnego ma również cyna. Cyna również jest zaliczana do perlitotwórczych pierwiastków w żelwie szarym bardzo mocno stabilizuje strukturę perlityczną, poprawia właściwości wytrzymałościowe na rozciąganie oraz podwyższa twardość, natomiast jej negatywny wpływ na tworzenie się grafitu sferoidalnego, powoduje, że cyna nie może być stosowana przy produkcji żeliwa sferoidalnego. Negatywny wpływ na żeliwo sferoidalne wykazują również fosfor. Zawartość fosforu znacznie pogarsza plastyczne właściwości żeliwa. Fosfor tworzy bardzo kruche wydzielenia na granicach ziaren eutektycznych – eutektykę fosforową, która poprzez swoją twardość, znacznie obniża właściwości plastyczne [12, 19, 25].

Podsumowując analizę składu chemicznego metalu wyjściowego, należy zwrócić szczególną uwagę na węgiel i krzem. Są to pierwiastki zawsze występujące w żelwie i stanowią często największy udział procentowy w składzie chemicznym metalu wyjściowego. Mają one największy wpływ na główny parametr przebiegu krystalizacji, dlatego ich zawartości należy dokładnie kontrolować poprzez określenie równoważnika węgla (CE) lub równoważnika nasycenia eutektycznego (SC).



Rys. 37. Wykres Hendersona – optymalny zakres C i Si dla żeliwa sferoidalnego.[1].

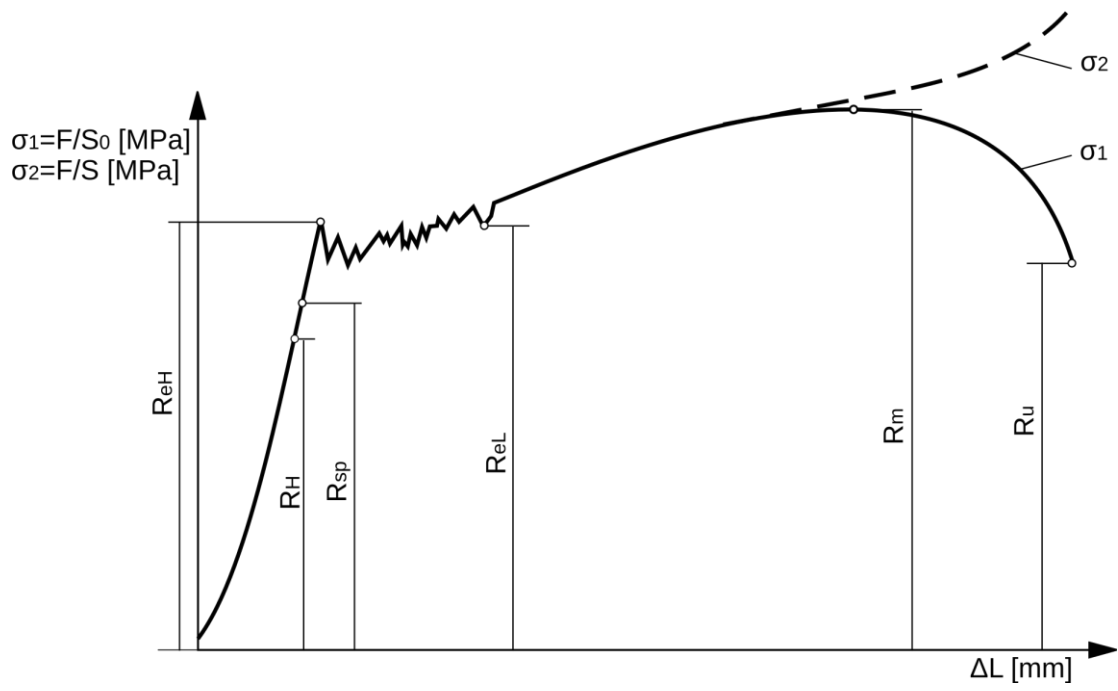
Analiza wykresu Hendersona, pozwala na ustalenie pewnych zależności potwierdzających się w praktyce odlewniczej. Jeśli wykonujemy odlewy grubościennych należy stosować dolne granice zawartości węgla i krzemu z wykresu. Natomiast podczas produkcji odlewów cienkościennych należy stosować górne granice zawartości węgla i krzemu przedstawione na wykresie. Wykres pokazuje obszary występowania wad odlewniczych, ale nie daje gwarancji, że poza tymi zakresami, wady odlewnicze nie wystąpią. Wykres nie jest wiążący dla wszystkich

gatunków żeliw sferoidalnych, należy go traktować jako teoretyczną pomoc w ustaleniu odpowiedniego składu chemicznego podczas produkcji odlewów z żeliwa sferoidalnego [50, 64].

7.4 własności mechaniczne

Badania własności mechanicznych metali i stopów należą do badań wytrzymałościowych, dostarczających precyzyjnych danych liczbowy, określających działanie siły i jej skutki. Dane te służą do określenia jakości produkowanego stopu oraz do porównania wyników uzyskanych w poszczególnych etapach procesu. Rozróżnia się badania statyczne, w których wzrost wartości siły działającej na próbkę jest wolny oraz badania dynamiczne w których wartość siły zmienia się dynamicznie od 0 do maximum. Do najważniejszych badań statycznych zalicza się: próby rozciągania, ściskania, zginania, skręcania, ścinania oraz badanie twardości. Podczas produkcji żeliwa sferoidalnego kluczowe są badania statycznego rozciągania (dostarcza informacji o wytrzymałości na rozciąganie, oraz wydłużeniu) i próba twardości. W praktyce przemysłowej często klienci zamawiający odlewy wymagają dodatkowo innych badań takich jak: próba udarności w pokojowej lub obniżonej temperaturze oraz nieniszczących badań penetrujących, czego przykładem są badania ultradźwiękowe mające na celu wyeliminowanie wszelkich niezgodności wewnątrz odlewu. Wyniki prób wytrzymałościowych są zależne od procedury pobierania próbek do badań i warunków przeprowadzenia prób. Dlatego, żeby były one porównywalne, warunki ich przeprowadzenia są ściśle ujęte europejskimi normami. Normy dotyczą kształtu i wielkości próbek do badań oraz szybkości rozciągania.

Podstawowym kryterium doboru wielkości i kształtu próbek do badań wytrzymałościowych jest grubość ścianki produkowanego odlewu. Ponieważ rozmiar próbki powinien być jak najbardziej zbliżony do warunków krzepnięcia odlewu, żeby zachować warunek niezbędnego podobieństwa [52, 56].



Rys. 38. Przykładowy wykres statycznej próby rozciągania [35].

Badania własne

8. Cel, teza i zakres badawczy

Cel badań

Celem pracy doktorskiej jest zbadanie wpływu wybranych modyfikatorów na krystalizację odlewów grubościennych z ukierunkowaniem na minimalizację występowania wad odlewniczych. Cel badań został podzielony na trzy cele szczegółowe:

- poprawa procesu produkcyjnego poprzez optymalizację procesu modyfikacji odlewów grubościennych z żeliwa sferoidalnego,
- zmniejszenie zużycia pierwiastków krytycznych stosowanych w procesie produkcyjnym, co wpłynie na poprawę warunków produkcyjnych odlewni pod kątem ochrony środowiska,
- obniżenie kosztów produkowanych odlewów.

Teza pracy

Możliwa jest optymalizacja procesu produkcyjnego mająca na celu poprawę skuteczności zabiegu modyfikacji odlewów grubościennych z żeliwa sferoidalnego. Spowoduje to poprawę właściwości produkowanych odlewów oraz ograniczy występowania wad odlewniczych. Założono, że optymalizacja procesu modyfikacji będzie miała szerokie zastosowanie podczas produkcji przemysłowej dla różnych gatunków żeliw sferoidalnych.

Zakres pracy

- 1) Studium literaturowe w zakresie mechanizmów modyfikacji oraz samych pierwiastków modyfikujących. Wytypowano grupę pierwiastków modyfikujących mających istotny wpływ na poprawę procesu krystalizacji odlewów grubościennych z żeliwa sferoidalnego.
- 2) Wybór metody modyfikacji pierwotnej jak i modyfikacji wtórnej grafityzującej, które zostaną zastosowane podczas dalszych etapów prowadzenia projektu wdrożeniowego.
- 3) Opracowanie założeń eksperymentu oraz planu badań (zaplanowano liczbę wytopów i gatunków żeliw wraz z zestawem modyfikatorów wykorzystanych w badaniach). Eksperyment został podzielony na dwa etapy – badania wstępne oraz zasadnicze.
- 4) Wykonanie pierwszej części badań własnych, prowadzonych w warunkach przemysłowych, które obejmowała wykonanie 4 wytopów żeliwa sferoidalnego gatunków EN -GJS 400 – 15 i EN -GJS 500-7 i “zalanie” próbników do analizy termicznej, próbek „Y”, jest to próba przeznaczona do badań wytrzymałościowych i metalograficznych, określona normą PN-EN ISO 527, oraz próby określającej skład chemiczny żeliwa. Odpowiednio dla każdego z wybranych modyfikatorów.
- 5) Opracowanie założenia drugiej części eksperymentu (badania zasadnicze). Wytypowano dwa zestawy modyfikatorów do dalszych badań oraz ustalono kształt i wymiary próbek wykorzystanych w części zasadniczej.

- 6) Wykonanie modeli próbnych w technologii „loast foam” (model EPS). Zaprojektowanie układu wlewowego wraz z zbiornikiem oraz wykonanie symulacji zalewania form odlewniczych z wykorzystaniem oprogramowania Magma.
- 7) Wykonanie modeli z drewna, opracowanie szczegółów technologii formy (podział formy, ilość modeli w jednej formie i ich rozmieszczenie).
- 8) Wykonanie wytopów eksperymentalnych z żeliwa sferoidalnego gatunków EN-GJS-400-15 i EN-GJS-500-7 (zalanie odlewów eksperymentalnych oraz analogicznie jak w pierwszej części próbników do analizy termicznej, próbek „Y” przeznaczonych do badań wytrzymałościowych i metalograficznych i próby określającej skład chemiczny żeliwa). Badania prowadzono dla każdego z wybranych modyfikatorów.
- 9) Analiza otrzymanych wyników (analiza składu chemicznego, parametrów krystalizacji oraz badań wytrzymałościowych).
- 10) Analiza metalograficzna z użyciem mikroskopii świetlnej oraz skaningowej.
- 11) Analiza jakości odlewów z wykorzystaniem tomografii komputerowej.
- 12) Opracowanie statystyczne wyników badań.
- 13) Analiza otrzymanych wyników.
- 14) Przykład wdrożenia produkcyjnego wybranego modyfikatora.
- 15) Wnioski końcowe.

9. Metodyka Badań

W trakcie realizacji prac nad projektem wdrożeniowym przeprowadzono wytopy z żeliwa sferoidalnego w warunkach produkcyjnych z uwzględnieniem specyfikacji produkcji odlewów grubościennych. Składy chemiczne gatunków żeliw wykorzystanych w eksperymencie badawczym mieściły się w zakresie wytycznych stosowanych w warunkach produkcyjnych odlewni. Wytopy zostały wykonane w piecu indukcyjnym średniej częstotliwości „Otto Junker” o pojemności tygla 6 Mg i mocy 4,5 MW. Wytopy wykonano według standardowej dyspozycji wsadowej zgodnej z wytycznymi produkcji dla żeliwa sferoidalnego. Udział procentowy dla wytopów nr 1-4 przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 1. Dyspozycja wsadowa do pieca elektrycznego, podczas wytopów 1-4.

Dyspozycja wsadowa pieca elektrycznego Otto Junker 6Mg								
	400-15		500-7		400-15		500-7	
	Materiał	Udział [%]	Materiał	Udział [%]	Materiał	Waga [kg]	Materiał	Waga [kg]
Surówka	<i>Pig-Nod</i>	50%	<i>Pig-Nod</i>	40%	<i>Pig-Nod</i>	3000	<i>Pig-Nod</i>	2400
Złom stalowy	<i>Złom stal niski Mn</i>	30%	<i>W-5</i>	30%	<i>Złom stal niski Mn</i>	1800	<i>W-5</i>	1800
Złom żeliwny	<i>22-5 400</i>	20%	<i>22-5 Sfero</i>	30%	<i>22-5 400</i>	1200	<i>22-5 Sfero</i>	1800
Waga wsadu	6000		6000		6000		6000	
Nawęglacz	0,83%		0,91%		50		55	
Żelazokrzem FeSi75	0,75%		0,66%		45		40	
Żelazomangan FeMn75			-				-	

Dla wytopu nr 5-8 dyspozycja wsadowa różniła się udziałem procentowym złomu. Obniżono udział surówki specjalnej, natomiast zwiększono udział złomu żeliwnego, dyspozycje wsadową przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 2. Dyspozycja wsadowa do pieca elektrycznego, podczas wytopów 5-8.

Dyspozycja wsadowa pieca elektrycznego Otto Junker 6Mg								
	400-15		500-7		400-15		500-7	
	Materiał	Udział [%]	Materiał	Udział [%]	Materiał	Waga [kg]	Materiał	Waga [kg]
Surówka	<i>Pig-Nod</i>	40%	<i>Pig-Nod</i>	30%	<i>Pig-Nod</i>	2400	<i>Pig-Nod</i>	1800
Złom stalowy	<i>Złom stal niski Mn</i>	30%	<i>W-5</i>	30%	<i>Złom stal niski Mn</i>	1800	<i>W-5</i>	1800
Złom żeliwny	<i>22-5 400</i>	30%	<i>22-5 Sfero</i>	40%	<i>22-5 400</i>	1800	<i>22-5 Sfero</i>	2400
Waga wsadu	6000		6000		6000		6000	
Nawęglacz	1%		0,95%		60		57	
Żelazokrzem FeSi75	0,85%		0,70%		51		42	
Żelazomangan FeMn75			-				-	

Poniżej w tabeli przedstawiono składy chemiczne poszczególnych składników wsadu użytych podczas przeprowadzonych wytopów.

Tabela 3. Składy chemiczne złomów i dodatków stopowych, użytych podczas przeprowadzonych wytopów.

Materiał wsadowy	Skład chemiczny [%]										
	C	Si	S	P	Mn	Ni	Cr	Cu	Sn	Mo	Mg
Surówka Pig-Nod	4,466	0,748	0,015	0,030	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Złom stalowy drobny	0,399	0,570	0,072	0,014	0,500	0,097	0,141	0,198	0,013	0,030	0,000
Złom stalowy gruby	0,070	0,039	0,007	0,012	0,600	0,028	0,057	0,040	0,005	0,000	0,000
Złom stalowy Niskomanganowy	0,399	0,570	0,072	0,014	0,500	0,097	1,700	0,198	0,013	0,030	0,000
Złom żeliwny kupny	3,131	1,802	0,153	0,117	0,600	0,037	0,095	0,167	0,042	0,000	0,000
Złom żeliwny 400	3,360	2,547	0,007	0,052	0,161	0,022	0,038	0,079	0,005	0,000	0,039
Złom żeliwny 500	3,543	2,621	0,007	0,046	0,421	0,039	0,035	0,577	0,004	0,000	0,039
Nawęglacz	99,580	0,000	0,040	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Żelazokrzem kęsy	0,180	75,200	0,006	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Wytopy były prowadzone zgodnie z wytycznymi warunków przemysłowych Odlewni RAFAMET. Piec był ładowany wozem załadowniczym, na który odważano suwnicą namiarową z elektromagnesem wsad metalowy. Namiar wsadu odważano wagą przemysłową podwieszaną na zbloczu suwnicy o dokładności pomiarowej +20 kg. Temperatury spustu metalu z pieca do kadzi przed sferoidyzacją były w zakresie 1520 – 1550°C, było to uzależnione od ilości form produkcyjnych zalewanych z danej kadzi podczas wytopu.

Technologia wytopu przebiegała według schematu:

- załadunek pieca wsadem stałym wraz z dodatkami stopowymi,
- wytopienie ciekłego metalu i przegrzanie go do temperatury 1450°C,
- pobranie próby na spektrometr w celu sprawdzenia składu chemicznego i zalanie próbników analizy termicznej oznaczonych jako metal wyjściowy,
- wytrzymanie metalu 5-7 min, usunięcie żużla,
- uzupełnienie składu chemicznego w oparciu o dane spektrometryczne oraz wyniki analizy termicznej,
- przegrzanie do temperatury spustu 1520-1550°C,
- dodatek modyfikatora podczas przelewania metalu z pieca do kadzi w ilości: 0,0025-0,0045%,
- zabieg sferoidyzacji w kadzi metodą przewodu elastycznego. Użyto przewodu elastycznego typu ULTRACORE UCP 00125 o składzie chemicznym wypełnienia: Mg – 56,1 g/m; SE – 0,4 g/m; Al – 1,2 g/m; Si – 82,3 g/m; C – 12,1 g/m; Ca – 10,9 g/m,
- usunięcie żużla i zanieczyszczeń z lustra metalu w kadzi lejniczej,
- pomiar temperatury lancą zanurzeniową firmy HERAUSE Electronite z termoparą typu: K,
- zalanie prób technologicznych, prób na spektrometr oraz kubków do analizy termicznej oznaczonych jako metal końcowy,
- modyfikacja na strugę podczas zalewania form w ilości 0,0007 -0,0012%.

Kolejne wytopy zostały oznaczone według schematu przedstawionego poniżej.

Wytop 1 – Modyfikator strontowy.

Wytop 2 – Modyfikator barowy.

Wytop 3 – Modyfikator aluminium – bizmut.

Wytop 4 – Modyfikator aluminium – lantan.

Wytop 5 – Połączenie: modyfikator barowy + modyfikator aluminium – lantan (próba kostki).

Wytop 6 – Połączenie: modyfikator barowy + modyfikator aluminium – bizmut (próba kostki).

Wytop 7 – Połączenie: modyfikator barowy + modyfikator aluminium – bizmut (próba kostki).

Wytop 8 – Połączenie: modyfikator barowy + modyfikator aluminium – bizmut (próba kostki).

Parametry i ich zmienne charakteryzujące wytopy przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 4. Parametry charakteryzujące poszczególne wytopy.

Numer wytopu	Temp spustu	Temp zalewania	Rodzaj modyfikatora	Ilość wprowadzonego sfreoidyzatora
Wytop 1			Fe-Si-Sr	
EN- GJS 400	1550°C	1340°C	0,0010%	0,0095%
EN- GJS 500	1550°C	1340°C	0,0010%	0,0093%
Wytop 2			Fe-Si-Ba	
EN- GJS 400	1530°C	1335°C	0,0010%	0,011%
EN- GJS 500	1530°C	1335°C	0,0010%	0,0099%
Wytop 3			Fe-Si-Al-Bi	
EN- GJS 400	1550°C	1340°C	0,0010%	0,0098%
EN- GJS 500	1540°C	1335°C	0,0010%	0,012%
Wytop 4			Fe-Si-Al-La	
EN- GJS 400	1550°C	1335°C	0,0010%	0,010%
EN- GJS 500	1550°C	1335°C	0,0010%	0,010%
Wytop 5			Fe-Si-Ba+ Fe-Si-Al-Bi	
En- GJS 400	1530°C	1330°C	0,0010%	0,0098%
En- GJS 500	1520°C	1330°C	0,0010%	0,0090%
Wytop 6			Fe-Si-Ba+ Fe-Si-Al-La	
En- GJS 400	1550°C	1320°C	0,0010%	0,0094%
En- GJS 500	1550°C	1325°C	0,0010%	0,0090%
Wytop 7			Fe-Si-Ba+ Fe-Si-Al-Bi	
EN- GJS 400	1530°C	1335°C	0,0012%	0,0091%
EN- GJS 500	1530°C	1330°C	0,0012%	0,0095%
EN - GJS 600	1520°C	1320°C	0,0012%	0,0094%
Wytop 8			Fe-Si-Ba+ Fe-Si-Al-Bi	
EN- GJS 400	1530°C	1340°C	0,0015%	0,010%
EN- GJS 500	1520°C	1335°C	0,0015%	0,013%

W celu porównania i ustalenia najlepszego przebiegu procesu modyfikacji i jego wpływu na właściwości produkowanych gatunków żeliw sferoidalnych wykonano analizy składu chemicznego, badania wytrzymałościowe, badania procesu krzepnięcia za pomocą analizy termiczno-derywacyjnej, wdrożono próbę technologiczną, dzięki której zbadano wpływ zmiany grubości ścianki na proces krystalizacji, wykonano symulacje komputerowe zalewania, badania mikrostruktury za pomocą mikroskopii świetlnej oraz skaningowej. Ponadto wykonano badania weryfikujące nieniszczące z wykorzystaniem tomografii komputerowej dla uzyskanych odlewów próbných.

Badania były prowadzone w dwóch etapach, pierwszy obejmował 4 wytopy, na których dokonano porównania wpływu 4 modyfikatorów. W tym celu zalewano próbki do analizy termicznej, próby na spektrometr oraz próby wytrzymałościowe, ponadto przeprowadzono analizę metalograficzną (odpowiednio dla każdego wariantu wytopu). Porównanie wpływu modyfikatorów badano w odniesieniu do tego samego metalu (z tej samej kadzi) bez dodatku modyfikatora, postępowano tak analogicznie dla czujników analizy termicznej oraz prób wytrzymałościowych.

Etap drugi obejmował, przeprowadzenie również 4 wytopów, podczas których zalano, tzw. „próby kostki” czyli sześciiany o zróżnicowanej długości boku: 6cm, 9cm i 12cm, stworzone w oparciu o wolno krzepnący kształt węzła cieplnego. Podczas wytopów, „próby kostki” modyfikowano połączeniem dwóch wytopowanych modyfikatorów w oparciu o wyniki badań wstępnych. Użyto modyfikator barowy + modyfikator aluminium bizmut. Wpływ modyfikacji na próbach typu „kostka” porównywano z identyczną próbą z tej samej kadzi, bez dodatku modyfikatora. Dla wytopów 4-8 podobnie jak w pierwszym etapie badań wykonano analizę składu chemicznego za pomocą spektrometru, wykonano badania wytrzymałościowe, ponadto wykonano badania mikrostruktur uzyskanych dla różnych wielkości kostek, za pomocą mikroskopii świetlnej i skaningowej, oraz wykonano analizę zalanych kostek za pomocą tomografii komputerowej.

9. Wynik i przeprowadzonych badań

9.1 Analiza składu chemicznego

Analizę składów chemicznych próbek odlanych dla każdego z wytopów wykonano na kwantometrze „ARL 3640”. Kwantometr „ARL 3640” spełnia normy ISO 9001 oraz 14001. Jest używany do analiz składów chemicznych podczas wytopów produkcyjnych w Odlewni RAFAMET oraz do analiz składów chemicznych próbek końcowych, na podstawie których odbiorcy odlewów otrzymują atest zgodności składu chemicznego z normami produkcyjnymi danego gatunku żeliwa. Poniżej przedstawiono maksymalne wartości pomiarowe programu używanego do wyznaczania składów chemicznych wszystkich próbek wykorzystanych w badaniach [63].

Maksymalne wartości pomiarowe kwantometru ARL 3460 (na podstawie krzywych kalibracyjnych)

a) Program 4 – żeliwa (17 pierwiastków + Fe)

C max 4,5%	Cr max 11,2%
Si max 3,8%	Co max 0,31%
Mn max 2,35%	Al max 0,26%
S max 0,17%	Pb max 0,028%
P max 1%	Sn max 0,31%
Cu max 2,7%	Ti max 0,024%
Mg max 0,128%	V max 0,41%
Mo max 0,92%	W max 0,138%
Ni max 2,65%	

Rys. 39. Maksymalne wartości pomiarowe w programie używanym do analiz składów chemicznych.

Wytop 1

Tabela 5. Skład chemiczny wytopu 1, gatunek EN-GJS-400-15, badania wstępne, %.

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,34	2,18	0,16	0,013	0,038	0,038	0,018	0,02	0,004	4.03	0,93

Tabela 6. Skład chemiczny wytopu 1, gatunek EN-GJS-500-7, badania wstępne, %.

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,45	2,37	0,34	0,008	0,038	0,053	0,069	0,09	0,007	4.20	0,98

Wytop 2

Tabela 7. Skład chemiczny wytopu 2, gatunek EN-GJS-400-15, badania wstępne, %.

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,33	2,32	0,12	0,009	0,038	0,046	0,008	0,018	0,003	4.07	0,94

Tabela 8. Skład chemiczny wytopu 2, gatunek EN-GJS-500-7, badania wstępne, %.

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,45	2,63	0,34	0,011	0,044	0,043	0,057	0,095	0,007	4.27	1,00

Wytop 3

Tabela 9. Skład chemiczny wytopu 3, gatunek EN-GJS-400-15, badania wstępne, %.

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,41	2,34	0,13	0,013	0,036	0,044	0,005	0,001	0,003	4.15	0,97

Tabela 10. Skład chemiczny wytopu 3, gatunek EN-GJS-500-7, badania wstępne, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,11	2,28	0,68	0,014	0,025	0,037	0,006	0,12	0,010	3,80	0,87

Wytop 4

Tabela 11. Skład chemiczny wytopu 4, gatunek EN-GJS-400-15, badania wstępne, %.

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,48	2,62	0,22	0,012	0,045	0,050	0,013	0,027	0,005	4.31	1,01

Tabela 12 Skład chemiczny wytopu 4, gatunek EN-GJS-500-7, badania wstępne, %.

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,24	2,68	0,48	0,011	0,025	0,049	0,03	0,11	0,009	4.07	0,94

Wytop 5

Tabela 13. Skład chemiczny wytopu 5, gatunek EN-GJS-400-15, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,44	2,57	0,14	0,008	0,028	0,047	0,010	0,019	0,004	4.25	0,99

Tabela 14. Skład chemiczny wytopu 5, gatunek EN-GJS-500-7, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,45	2,57	0,43	0,008	0,029	0,050	0,037	0,21	0,005	4.25	0,99

Wytop 6

Tabela 15. Skład chemiczny wytopu 6, gatunek EN-GJS-400-15, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,46	2,39	0,10	0,011	0,025	0,035	0,020	0,008	0,003	4.214	0,98

Tabela 16. Skład chemiczny wytopu 6, gatunek EN-GJS-500-7, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,37	2,58	0,43	0,014	0,026	0,041	0,051	0,25	0,006	4.17	0,97

Wytop 7

Tabela 17. Skład chemiczny wytopu 7, gatunek EN-GJS-400-15, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,45	2,25	0,12	0,008	0,032	0,039	0,006	0,09	0,003	4.16	0,97

Tabela 18. Skład chemiczny wytopu 7, gatunek EN-GJS-500-7, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,26	2,45	0,46	0,012	0,024	0,045	0,008	0,20	0,005	4.02	0,93

Tabela 19. Skład chemiczny wytopu 7, gatunek EN-GJS-600-3, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,23	2,71	0,47	0,009	0,029	0,057	0,068	0,58	0,006	4,07	0,94

Wytop 8

Tabela 20. Skład chemiczny wytopu 8, gatunek EN-GJS-400-15, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,38	2,61	0,09	0,005	0,024	0,046	0,003	0,009	0,003	4,19	0,98

Tabela 21. Skład chemiczny wytopu 8, gatunek EN-GJS-500-7, badania zasadnicze, %

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,28	2,29	0,38	0,011	0,028	0,039	0,010	0,18	0,005	3,98	0,91

9.2 Wyniki badań wytrzymałościowych

Na wytopach 1-4, analogicznie dla gatunków żeliw EN-GJS-400-15 i EN-GJS-500-7 zalano próbę „Y” z dodatkiem wybranych modyfikatorów. Jest to reprezentatywny odlew próbny, który umożliwia wyznaczenie właściwości wytrzymałościowych badanego stopu oraz umożliwia ocenę mikrostruktury uzyskanej dla badanego żeliwa. Dzięki zalaniu próby „Y” jest możliwa ocena wpływu każdego z badanych modyfikatorów na jakość mikrostruktury końcowej żeliwa oraz na jego właściwości mechaniczne. W celu sprawdzenia wpływu każdego z modyfikatorów, podczas wytopów 1-4, zalewano po 2 próby „Y” z gatunków 400-15 i 5007. W jednej, zawsze dodawany był badany modyfikator w ilości 0,0010%. Druga próba „Y” była zalewana z tej samej kadzi bez dodatkowej modyfikacji w celu porównania otrzymanych wyników. Poniżej w tabeli przedstawiono schemat przeprowadzonych wytopów eksperymentalnych.

Tabela 22. Schemat wytopów eksperymentalnych.

	EN-GJS-400-15	EN-GJS-500-7
Rodzaj modyfikatora FeSiSr	Wytop nr 1 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiSr	Wytop nr 1 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiSr
Rodzaj modyfikatora FeSiBa	Wytop nr 2 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiBa	Wytop nr 2 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiBa
Rodzaj modyfikatora FeSiAlBi	Wytop nr 3 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiAlBi	Wytop nr 3 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiAlBi
Rodzaj modyfikatora FeSiAlLa	Wytop nr 4 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiAlLa	Wytop nr 4 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,0010 % FeSiAlLa

Poniżej przedstawiono formy do odlania próby oraz odlane próby „Y”, po wyjęciu z formy.



Rys. 40. Formy do zalania próby wytrzymałościowej



Rys. 41. Zalany odlew próby wytrzymałościowej



Rys. 42. Zalany odlew próby wytrzymałościowej

Wpływ modyfikacji na parametry wytrzymałościowe

Poniżej przedstawiono porównanie wyników wytrzymałościowych otrzymanych z próbek z modyfikatorem oraz bez dodatkowego modyfikatora, zalanych z tej samej kadzi, podczas tego samego wytopu.

Wytop 1

Tabela 23. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15

EN-GJS-400-15			EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiSr		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
443	156	13%	522	174	12 %

Tabela 24. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7			EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiSr		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
545	179	10,2 %	570	174	12%

Próbka z modyfikatorem charakteryzowała się lepszą wytrzymałością na rozciąganie oraz nie znacznym wzrostem parametru wydłużenia względem wyników otrzymanych dla żeliwa bez dodatkowej modyfikacji.

Wytop 2

Tabela 25. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15.

EN-GJS-400-15			EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiBa		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
448	156	18,6 %	512	152	16 %

Tabela 26. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7			EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiBa		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
512	174	13,8 %	522	179	12 %

Próbka z modyfikatorem charakteryzowała się znaczną poprawą wytrzymałości na rozciąganie przy lekkim obniżeniu parametru wydłużenia, obniżeniem twardości w przypadku ferrytycznego gatunku (EN-GJS-400-15) oraz lekki wzrost twardości dla gatunku o osnowie ferrytyczno-perlitycznej względem próbek zalanych bez dodatkowej porcji modyfikatora.

Wytop 3

Tabela 27. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15.

EN-GJS-400-15			EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiAlBi		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
471	159	11,6 %	485	156	15 %

Tabela 28. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7			EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiAlBi		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
639	195	5%	573	179	9 %

Próbka z modyfikatorem charakteryzowała się obniżeniem wartości parametru wytrzymałości na rozciąganie, obniżoną twardością przy wyraźnym wzroście wartości parametru wydłużenia względem wyników otrzymanych dla żeliwa wzorcowego.

Wytop 4

Tabela 29. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15.

EN-GJS-400-15			EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiAlLa		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
390	148	20%	405	143	24 %

Tabela 30. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7			EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiAlLa		
Rm, MPa	HB	A5	Rm, MPa	HB	A5
573	179	2,5 %	580	175	4,5 %

Próbka z modyfikatorem charakteryzowała się lepszą wytrzymałością na rozciąganie, dla gatunku EN-GJS-400-15, poprawą wartością wydłużenia dla obydwóch gatunków oraz prawie lekko obniżoną twardością względem wyników otrzymanych dla żeliwa wzorcowego.

Poniżej przedstawiono wyniki uzyskane dla połączenia modyfikatorów, wytop nr 5 i 6 oraz wyniki wytrzymałościowe uzyskane w wytopach 7 i 8 dla wybranego zestawu modyfikatorów przy różnej ilości wprowadzonego modyfikatora. Podczas wytopów 5 i 6 porównano wpływ połączenia modyfikatorów barowego do modyfikacji pierwotnej oraz modyfikatora bizmutowego do modyfikacji wtórnej w wytopie nr 5 oraz modyfikatora lantanowego do modyfikacji wtórnej w wytopie nr 6.

Modyfikator barowy podawano do pieca podczas spustu metalu wyjściowego. Podczas wychyłu pieca modyfikator wsypuje się lejem na pokrywie pieca do strugi metalu z rynny spustowej wlewającej się do kadzi lejniczej w ilości 60 kg / 6000 kg ciekłego metalu, czyli 0,010%. Natomiast modyfikator wtórny, podawany był na strugę podczas zalewania form z próbami lub alternatywnie dodawany do zbiornika wlewowego przed zalaniem formy w ilości około 1 kg na tonę ciekłego metalu, czyli 0,0010%. Podawanie modyfikatora wtórnego na strugę ciekłego metalu podczas zalewania formy jest korzystniejsze z uwagi na lepszą rozpuszczalność modyfikatora, co przekłada się na jego mniejsze zużycie oraz pozwala uniknąć wad związanych z ciśnieniem wytwarzającym się na początku zalewania formy, na skutek którego, układ wlewowy jest narażony na zaciągnięcie drobnej frakcji nie rozpuszczonego modyfikatora wsypanego na dno zbiornika wlewowego.

Wytop 5

Tabela 31. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15.

EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi: 0,0010 %		
Rm, MPa	HB	A5
449	149	17%

Tabela 32 Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi: 0,0010%		
Rm, MPa	HB	A5
608	193	8%

Wytop 6

Tabela 33. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15.

EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlLa - 0,0010%		
Rm, MPa	HB	A5
471	143	19%

Tabela 34. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlLa – 0,0010 %		
Rm, MPa	HB	A5
594	185	7%

Wytop 7

Tabela 35. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15.

EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi: 0,0012%		
Rm, MPa	HB	A5
468	149	19%

Tabela 36. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi: 0,0012%		
Rm, MPa	HB	A5
591	198	6%

Tabela 37. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-600-3.

EN-GJS-600-3 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi: 0,0012%		
Rm, MPa	HB	A5
672	241	3%

Wytop 8

Tabela 38. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-400-15.

EN-GJS-400-15 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi: 0,0015%		
Rm, MPa	HB	A5
419	143	24 %

Tabela 39. Porównanie wyników wytrzymałościowych dla gatunku EN-GJS-500-7.

EN-GJS-500-7 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi: 0,0015%		
Rm, MPa	HB	A5
524	184	8 %

9.3 Wyniki analizy termicznej

Modyfikatory zastosowane w badaniach zostały wytypowane na podstawie danych literaturowych opierając się na zasadach confirmacyjnej analizy danych. Wytopy eksperymentalne zostały wykonane w piecu indukcyjnym Otto Junker 6 Mg, średniej częstotliwości, a przeprowadzone doświadczenia polegały na zalaniu ciekłym metalem próbników do analizy termicznej z dodatkiem czterech różnych modyfikatorów oraz porównaniu ich z wykresami dla próbników wzorcowych zalanych z tej samej kadzi, ale bez dodatku modyfikatora. Przeprowadzono próby polegającą na zalaniu próbników do analizy termicznej z dodatkiem czterech różnych modyfikatorów oraz porównaniu ich z wykresami dla próbników wzorcowych, zalanych z tej samej kadzi, ale bez dodatku żadnego modyfikatora.

Ponadto analogicznie dla każdego modyfikatora zalano próbę „Y” –w celu sprawdzenia właściwości wytrzymałościowych oraz badań mikrostruktury.

Wpływ modyfikacji na analizę krzywej krzepnięcia i krystalizacji oraz rejestrowane parametry analizy termicznej.

Modyfikatory wykorzystane w badaniach:

- 1 – Modyfikator strontowy - **FeSiSr**
- 2 – Modyfikator barowy – **FeSiBa**
- 3 – Modyfikator bizmut – aluminium – **FeSiAlBi**
- 4 – Modyfikator lantan – aluminium – **FeSiAlLa**

Tabela 40. Schemat przeprowadzenia wytopów badawczych.

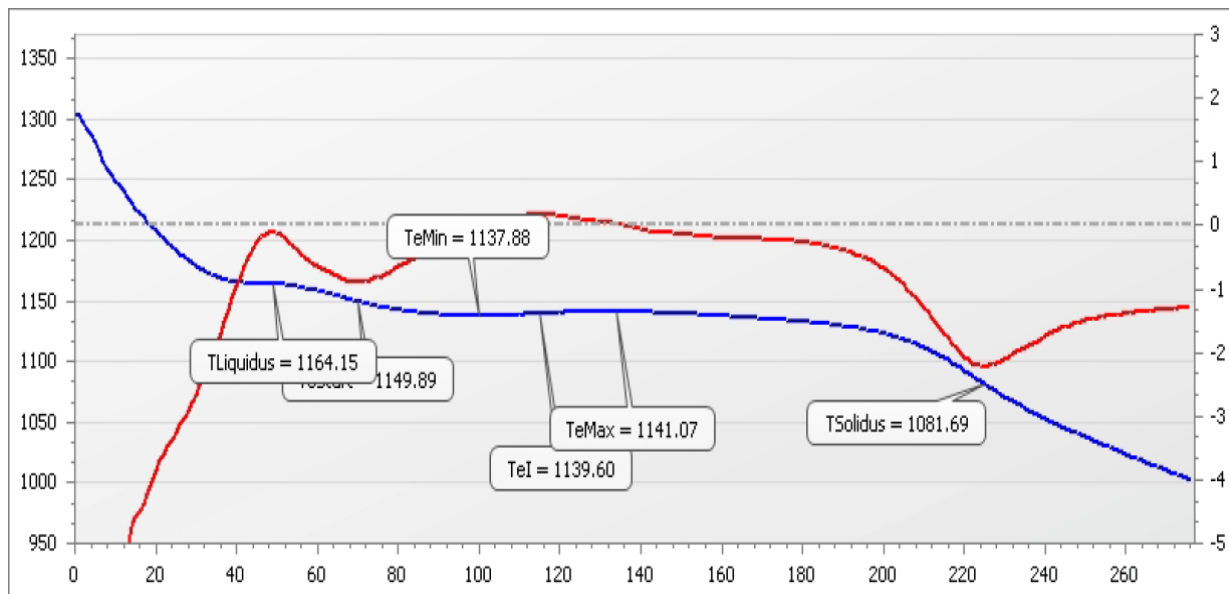
	EN-GJS-400-15	EN-GJS-500-7
Wytop 1 - FeSiSr	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiSr Próba „Y” - 0,0010 % FeSiSr	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiSr Próba „Y” - 0,0010 % FeSiSr
Wytop 2 - FeSiBa	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiBa Próba „Y” - 0,0010 % FeSiBa	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiBa Próba „Y” - 0,0010 % FeSiBa
Wytop 3 - FeSiAlBi	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiAlBi Próba „Y” -0,0010 % FeSiAlBi	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiAlBi Próba „Y” -0,0010 % FeSiAlBi
Wytop 4 – FeSiAlLa	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiAlLa Próba „Y” -0,0010% FeSiAlLa	Kubek 1 – metal wzorcowy Kubek 2 – 0,0010 % FeSiAlLa Próba „Y” -0,0010 % FeSiAlLa

Modyfikator Strontowy FeSiSr

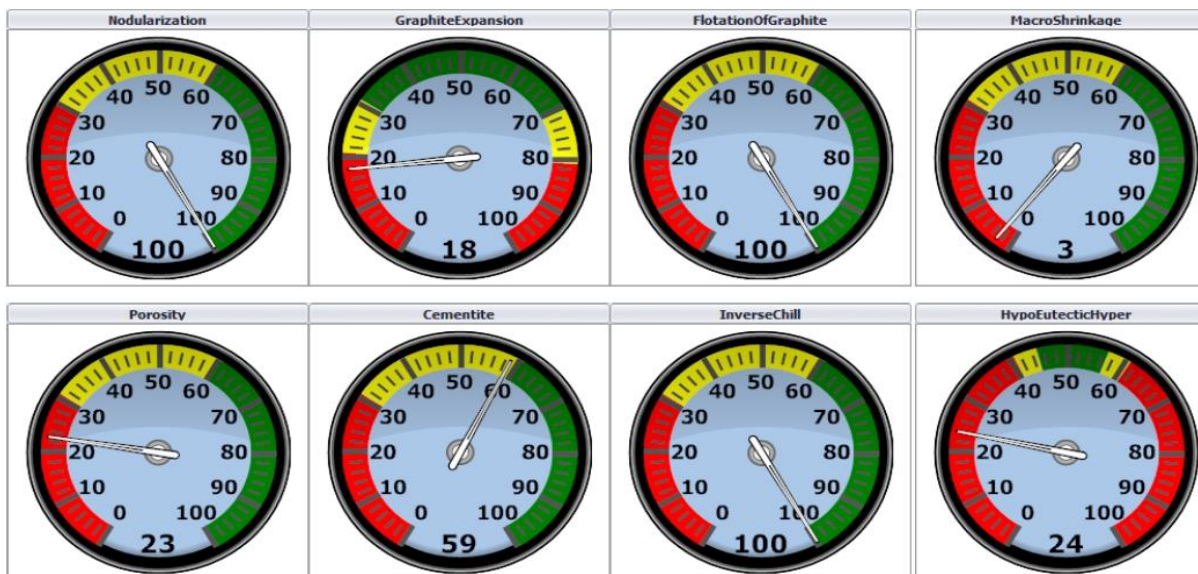
EN-GJS-400-15

Wytop 1

Kubek – 1 wzorcowy

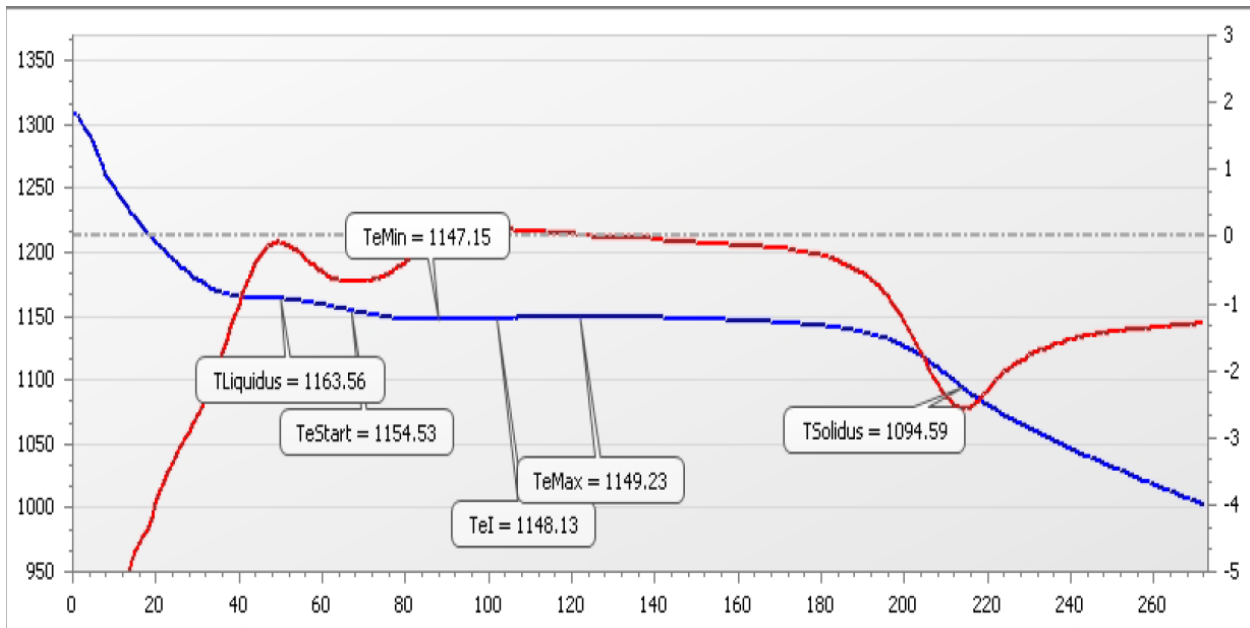


Rys.43. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 1 EN-GJS-400-15.

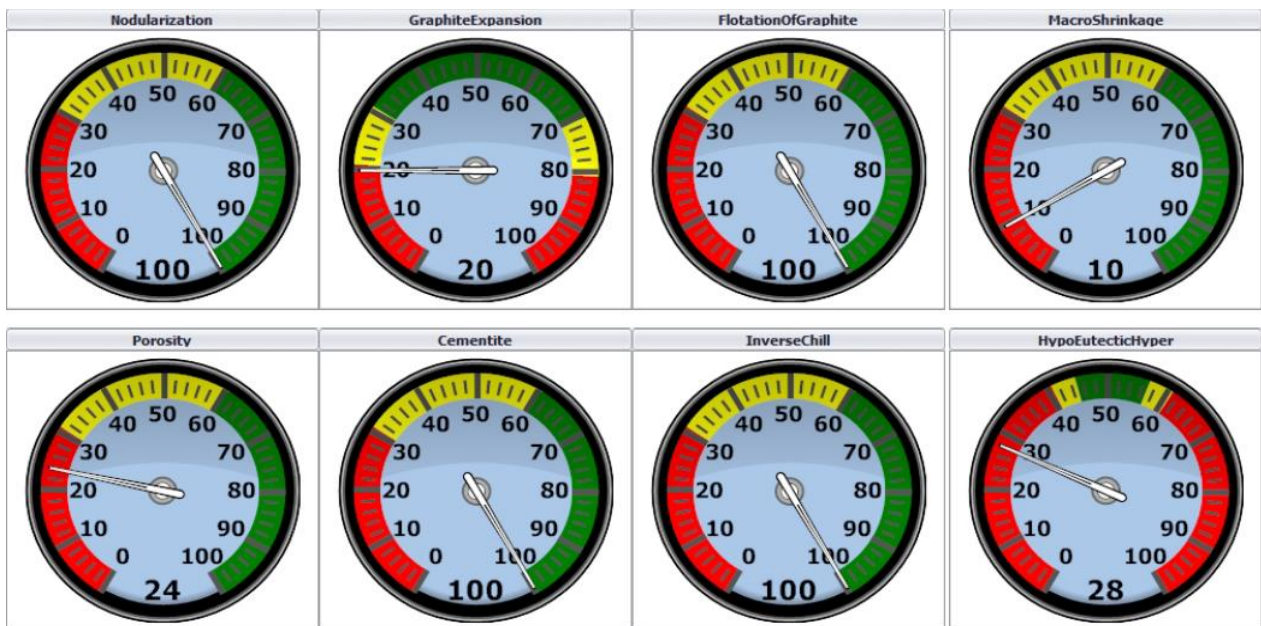


Thermal Result					
TLiquidus	1164.15	TeStart	1149.89	TeMin	1137.88
TeMax	1141.07	TSolidus	1081.69	Rec	3.19
VPS	93.00	IGQ	35.77		

Rys. 44. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 1 EN-GJS-400-15.

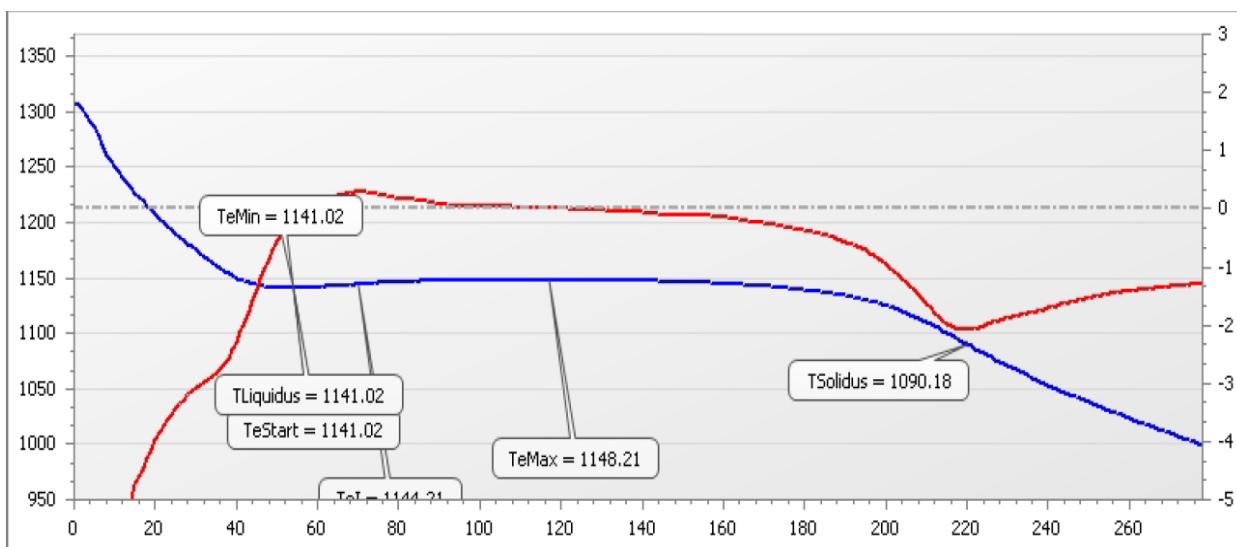


Rys.45. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 1 EN-GJS-400-15.

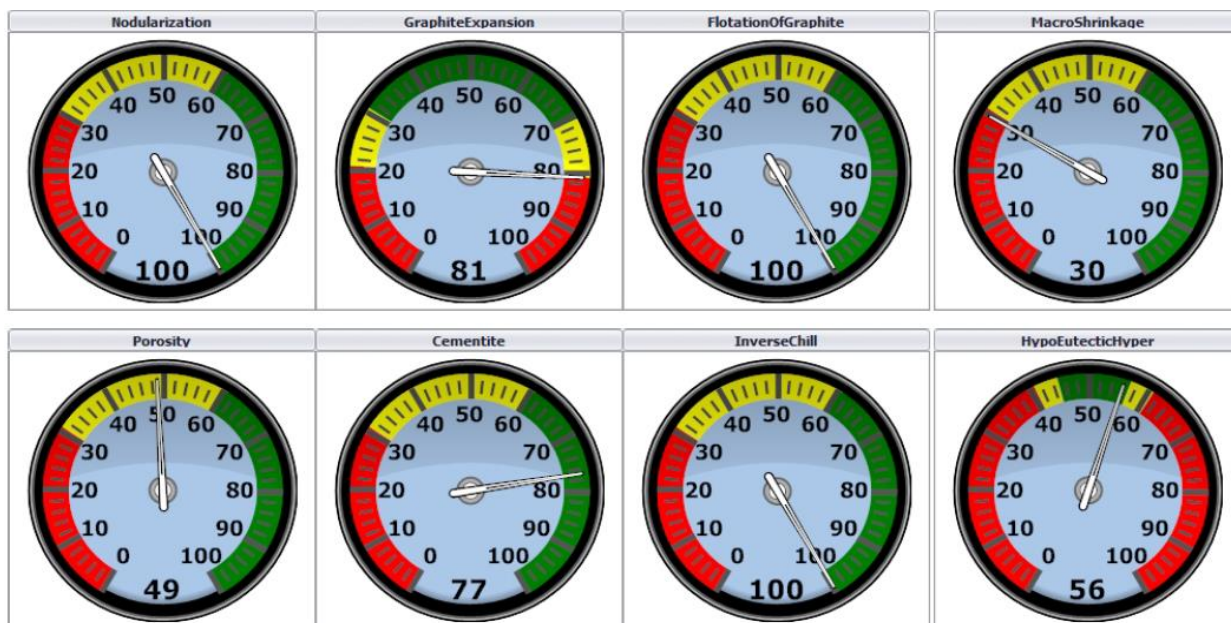


Thermal Result					
TLiquidus	1163.56	TeStart	1154.53	TeMin	1147.15
TeMax	1149.23	TSolidus	1094.59	Rec	2.08
VPS	65.00	IGQ	55.79		

Rys. 46. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 1 EN-GJS-400-15.

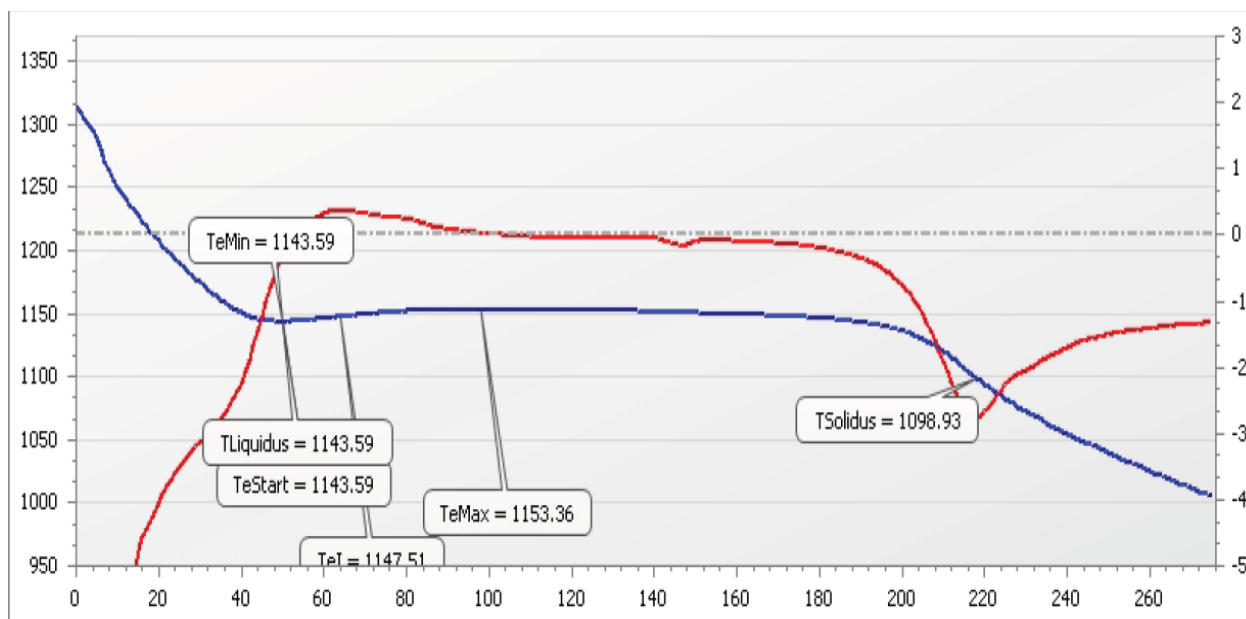


Rys.47. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 1 EN-GJS-500-7.

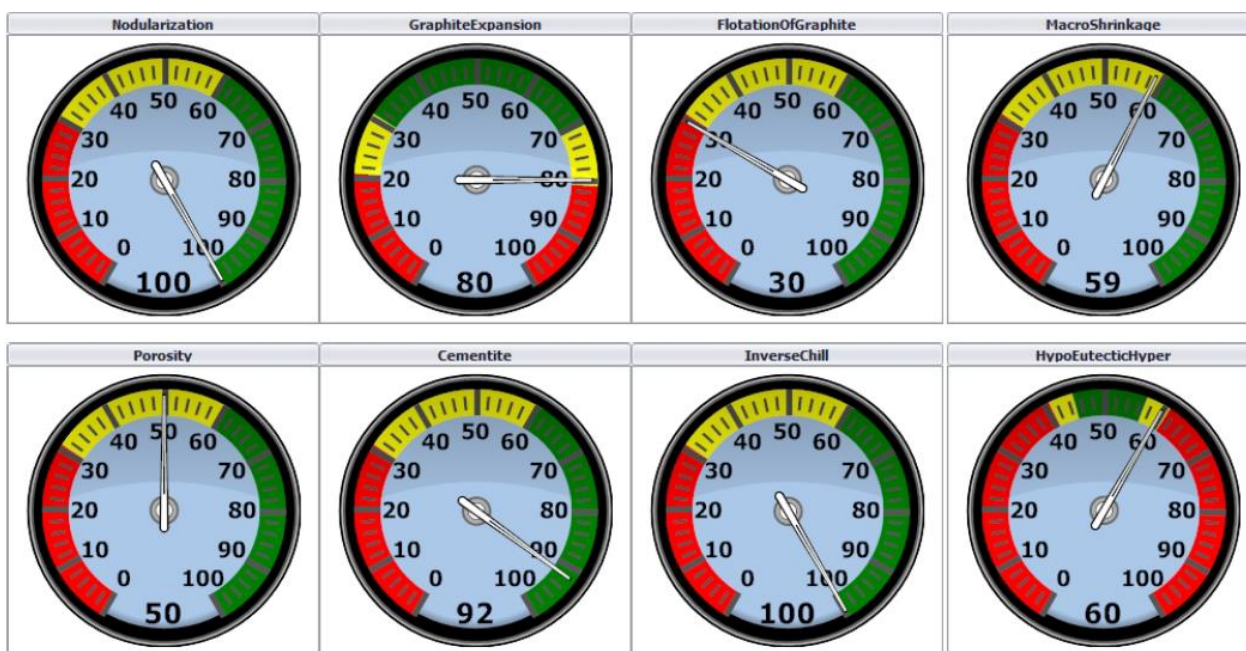


Thermal Result					
TLiquidus	1141.02	TeStart	1141.02	TeMin	1141.02
TeMax	1148.21	TSolidus	1090.18	Rec	7.20
VPS	107.00	IGQ	65.03		

Rys. 48. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 1 EN-GJS-500-7.



Rys.49. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 1 EN-GJS-500-7.



Thermal Result					
TLiquidus	1143.59	TeStart	1143.59	TeMin	1143.59
TeMax	1153.36	TSolidus	1098.93	Rec	9.78
VPS	53.00	IGQ	67.55		

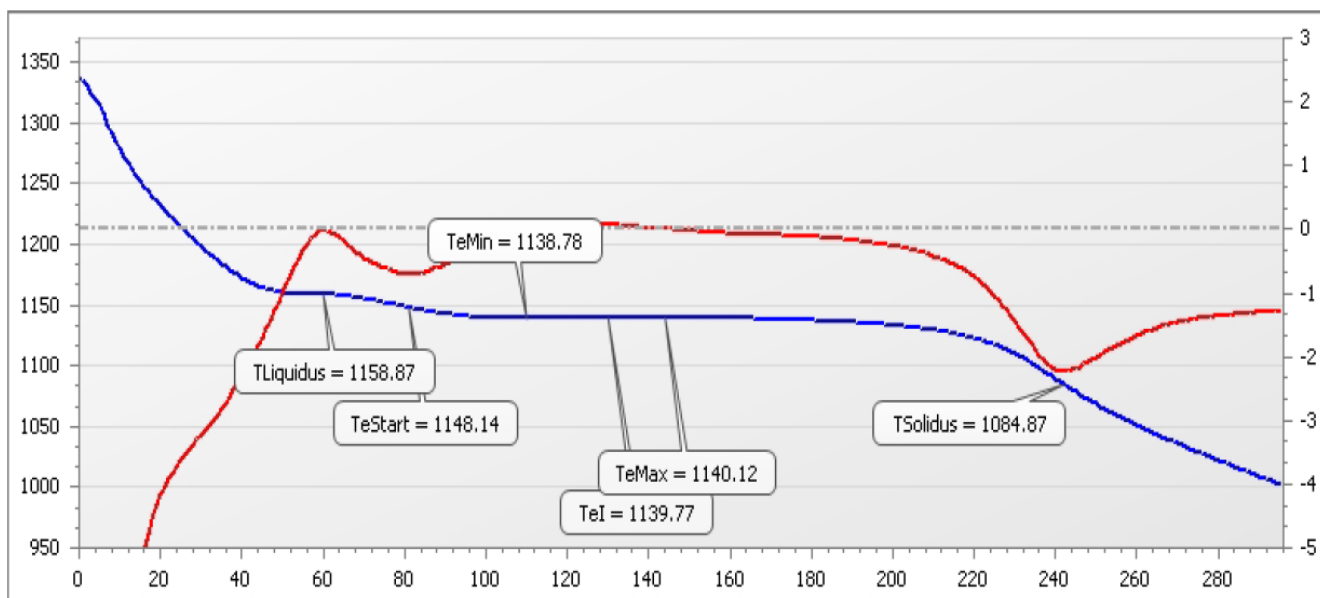
Rys. 50. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 1 EN-GJS-500-7.

Modyfikator Barowy FeSiBa

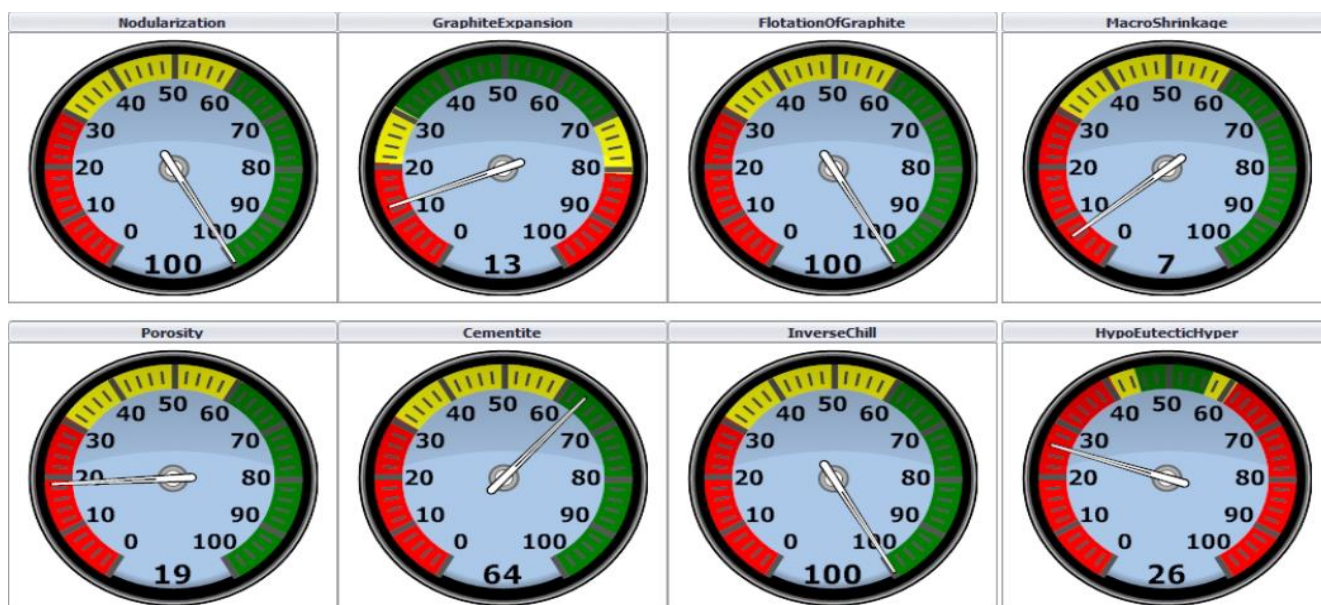
EN-GJS-400-15

Wytop 2

Kubek – 1 wzorcowy

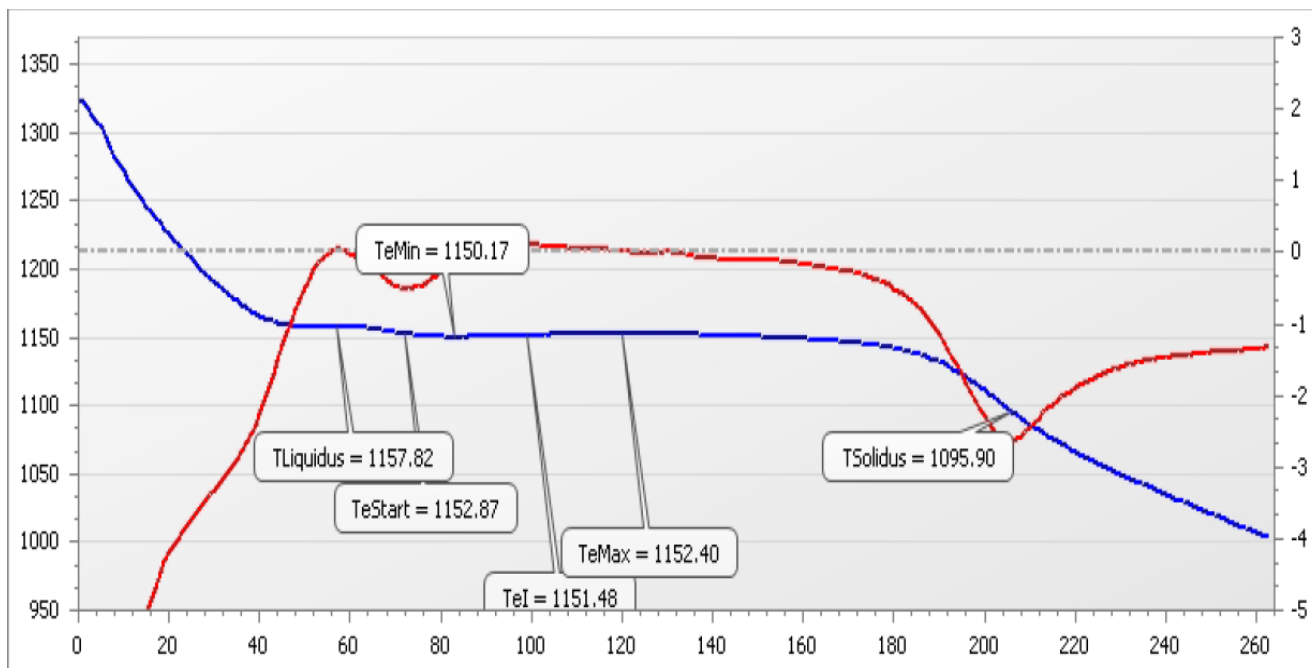


Rys.51. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 2 EN-GJS-400-15.

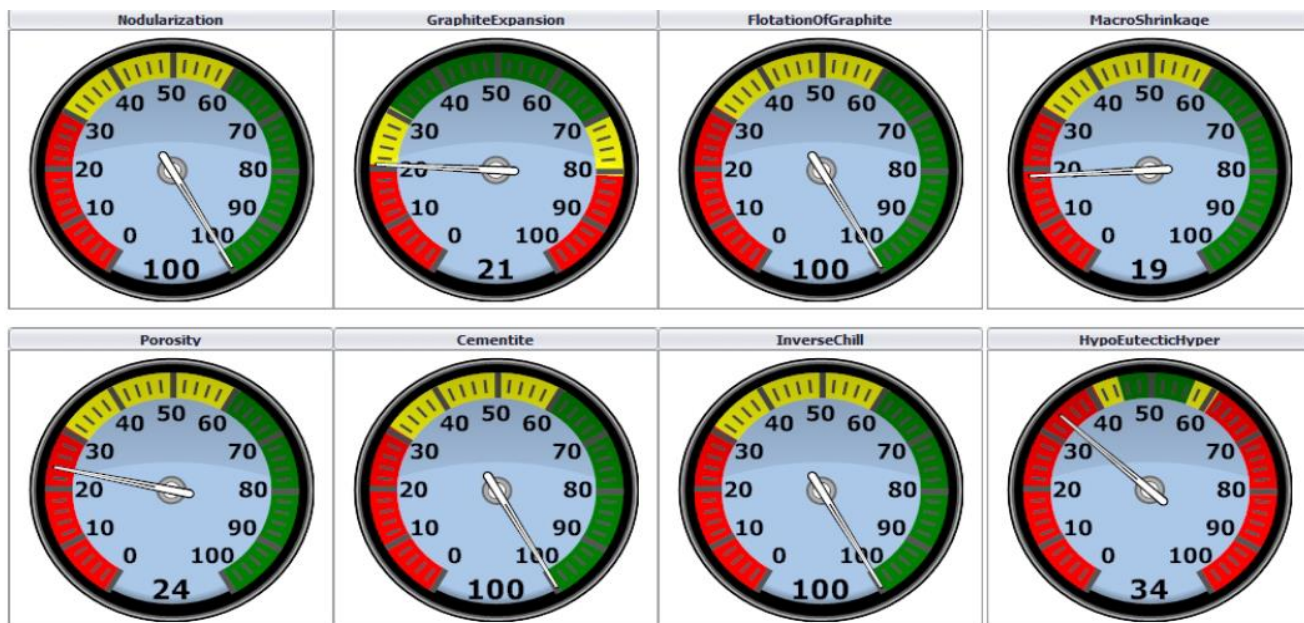


Thermal Result					
TLiquidus	1158.87	TeStart	1148.14	TeMin	1138.78
TeMax	1140.12	TSolidus	1084.87	Rec	1.34
VPS	89.00	IGQ	38.37		

Rys. 52. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 2 EN-GJS-400-15.

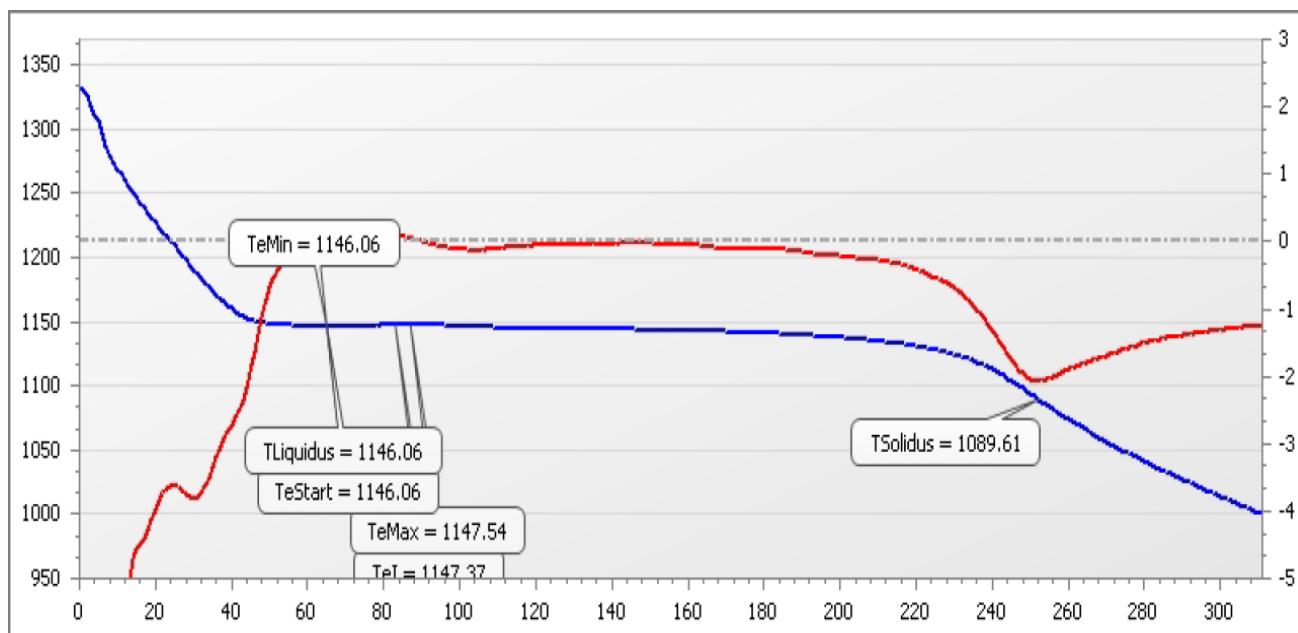


Rys. 53. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 2 EN-GJS-400-15.

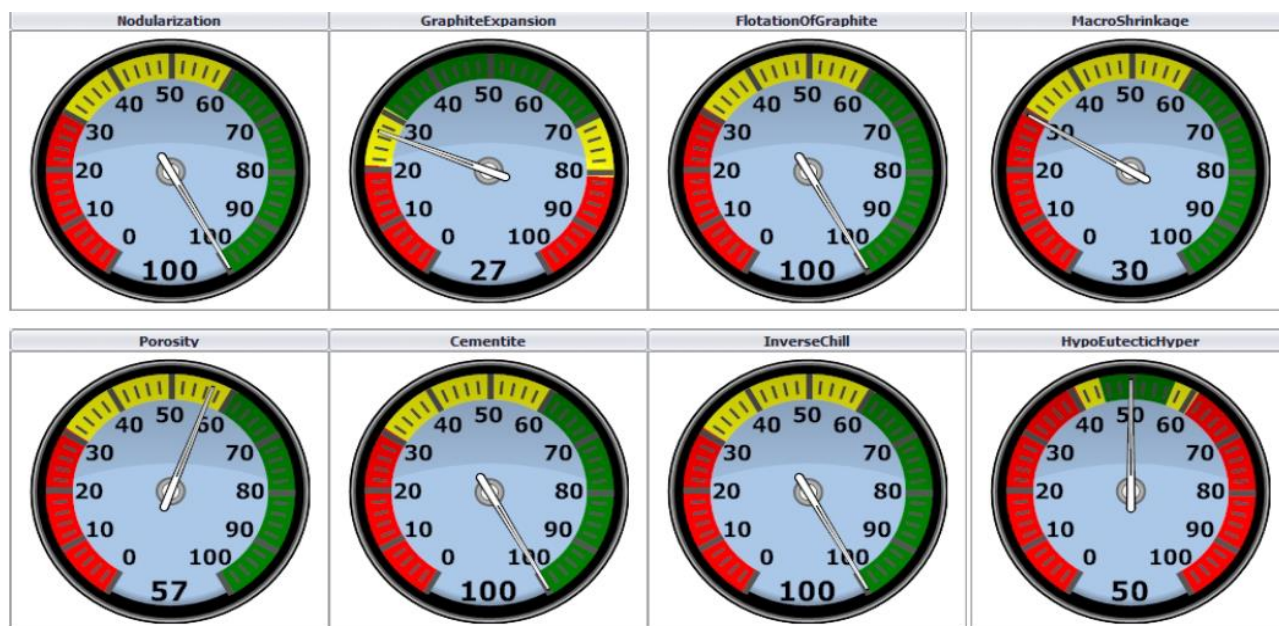


Thermal Result					
TLiquidus	1157.82	TeStart	1152.87	TeMin	1150.17
TeMax	1152.40	TSolidus	1095.90	Rec	2.23
VPS	66.00	IGQ	57.99		

Rys. 54 Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 2 EN-GJS-400-15.

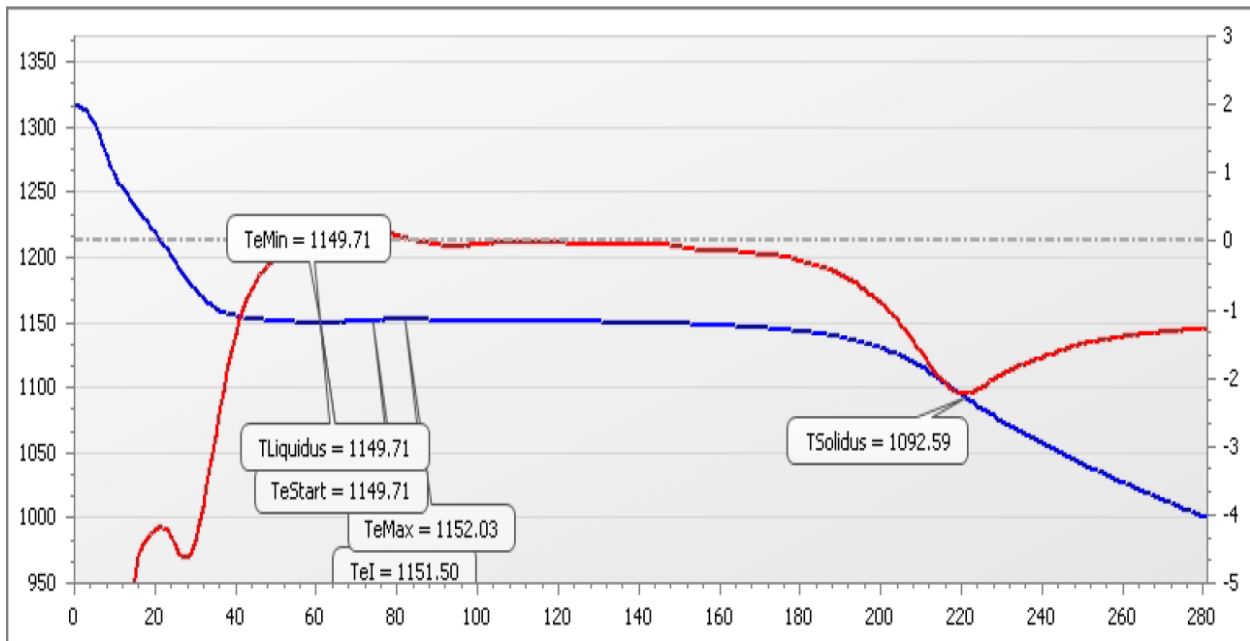


Rys. 55. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 2 EN-GJS-500-7.

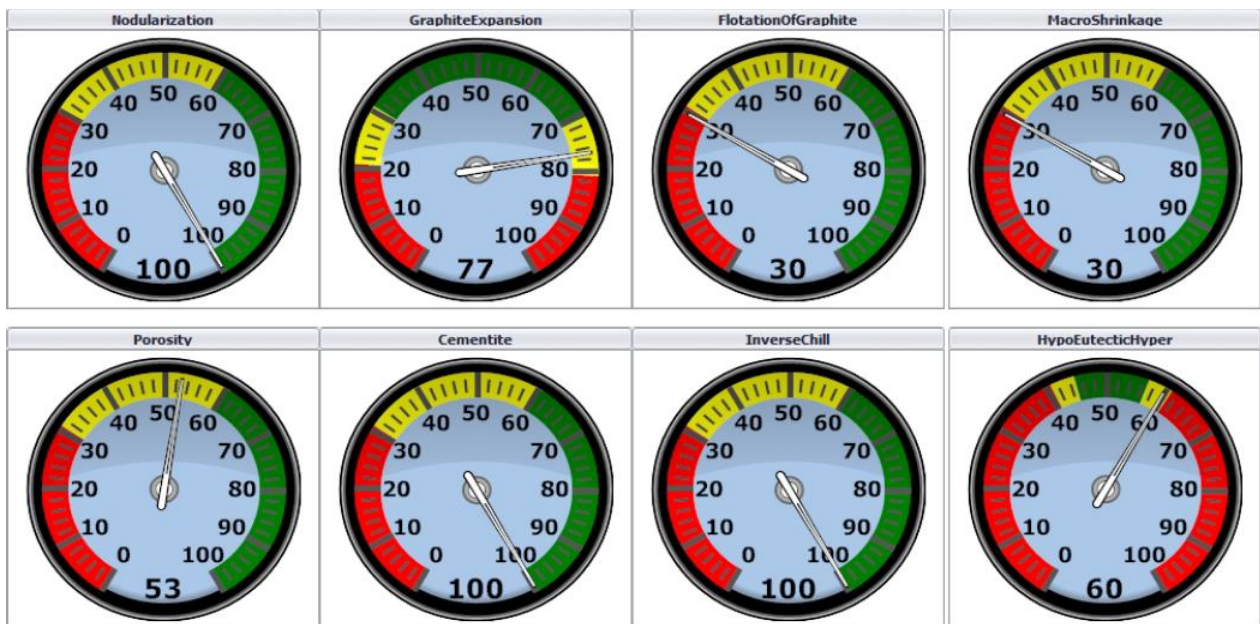


Thermal Result					
TLiquidus	1146.06	TeStart	1146.06	TeMin	1146.06
TeMax	1147.54	TSolidus	1089.61	Rec	1.48
VPS	98.00	IGQ	77.62		

Rys. 56 Pa. rametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 2 EN-GJS-500-7.



Rys. 57. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 2 EN-GJS-500-7.



Thermal Result					
TLiquidus	1149.71	TeStart	1149.71	TeMin	1149.71
TeMax	1152.03	TSolidus	1092.59	Rec	2.33
VPS	93.00	IGQ	64.19		

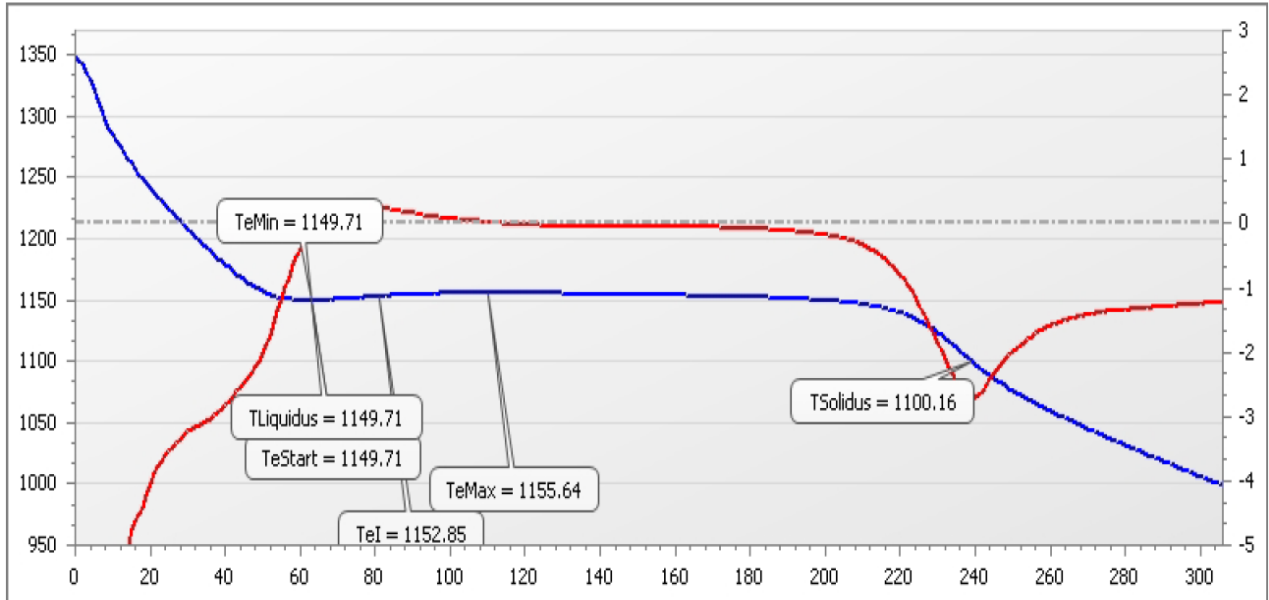
Rys. 58. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 2 EN-GJS-500-7.

Modyfikator Aluminium Bizmut FeSiAlBi

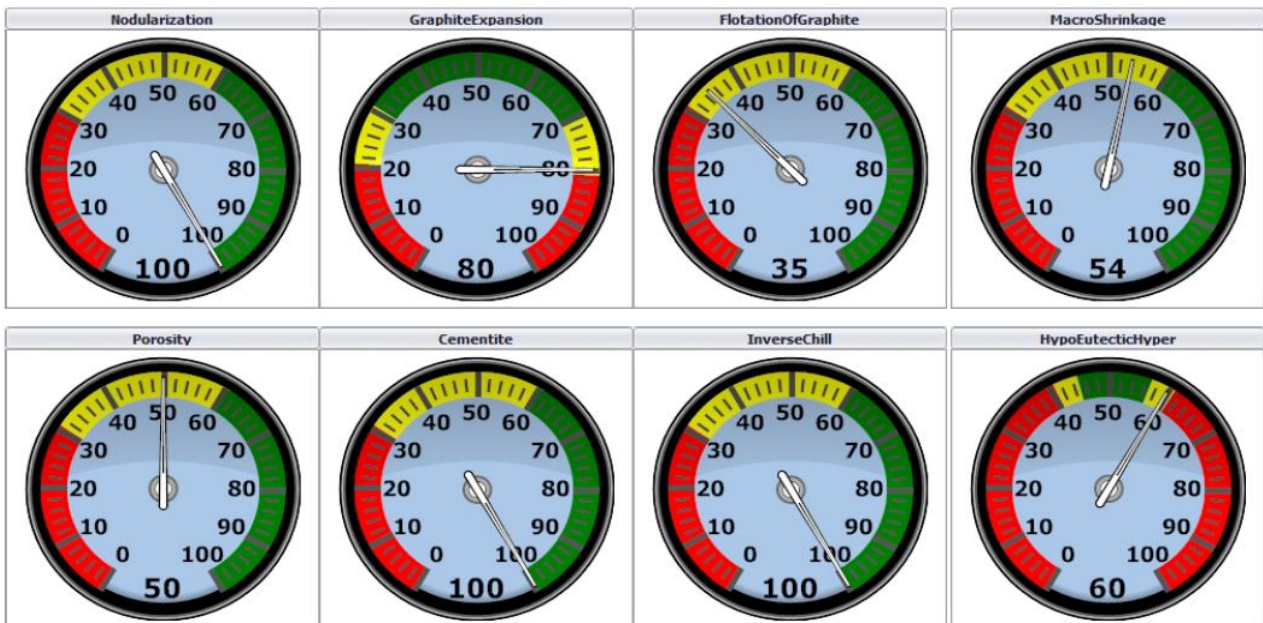
EN-GJS-400-15

Wytop 3

Kubek – 1 wzorcowy

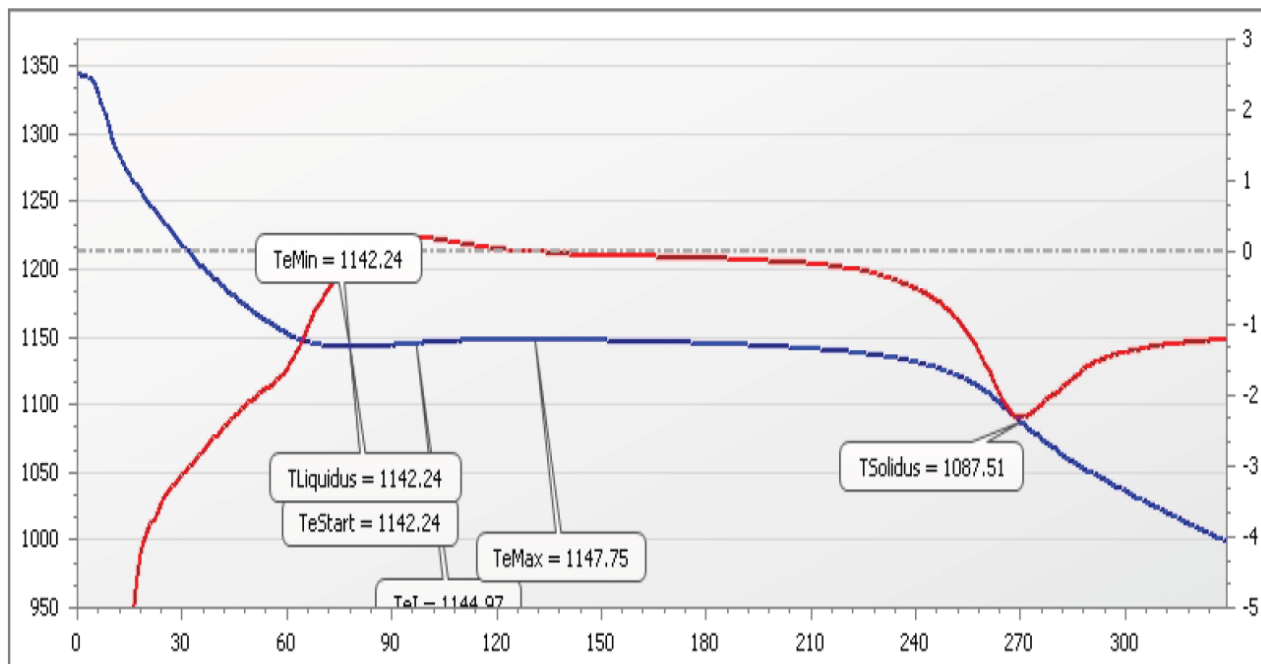


Rys. 59. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 3 EN-GJS-400-15.

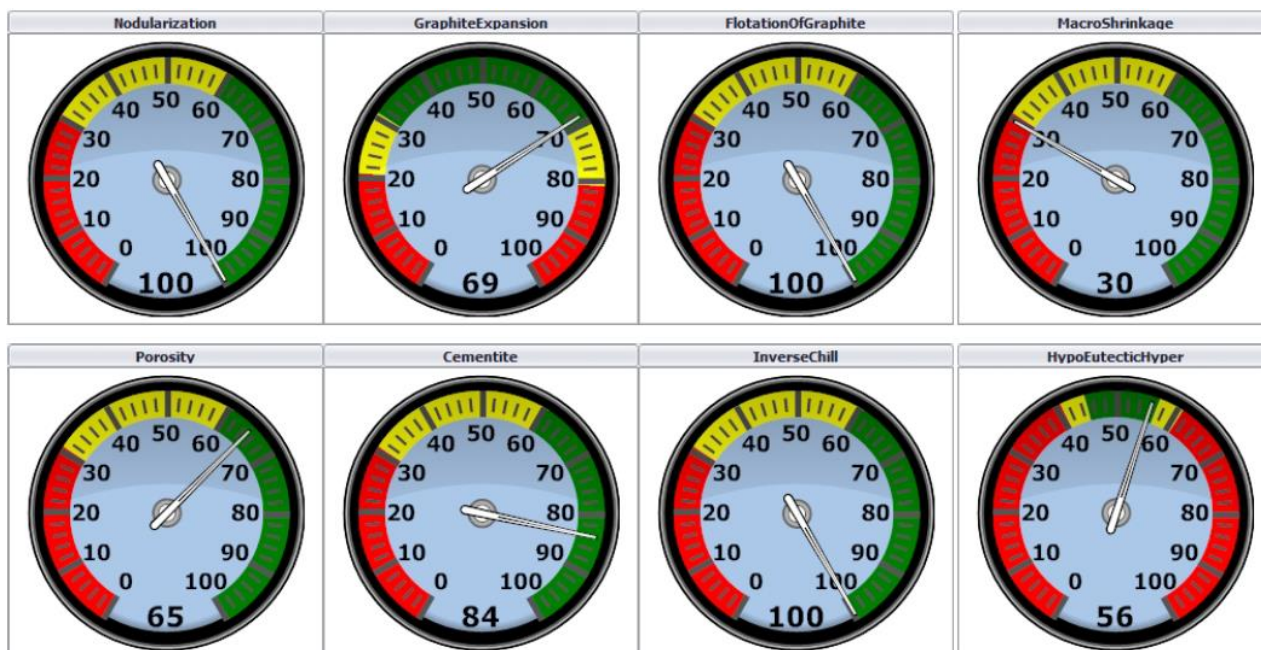


Thermal Result					
TLiquidus	1149.71	TeStart	1149.71	TeMin	1149.71
TeMax	1155.64	TSolidus	1100.16	Rec	5.93
VPS	55.00	IGQ	69.70		

Rys. 60. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 3 EN-GJS-400-15.

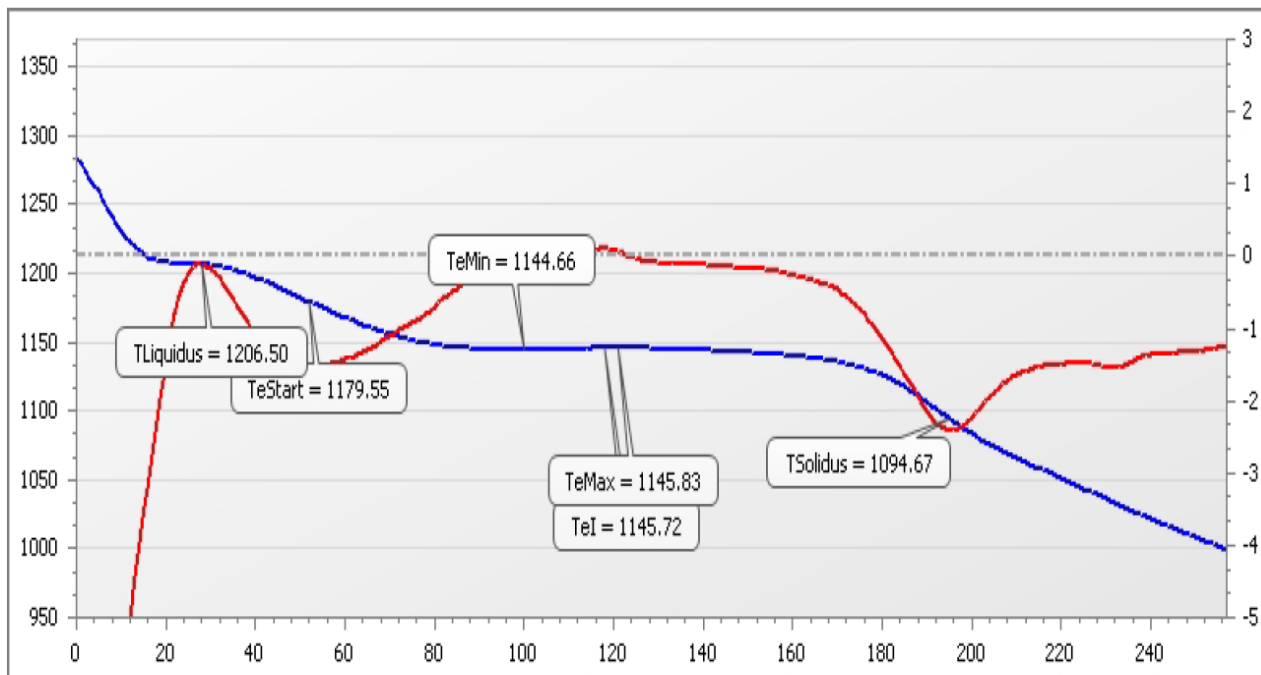


Rys. 61. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 3 EN-GJS-400-15.

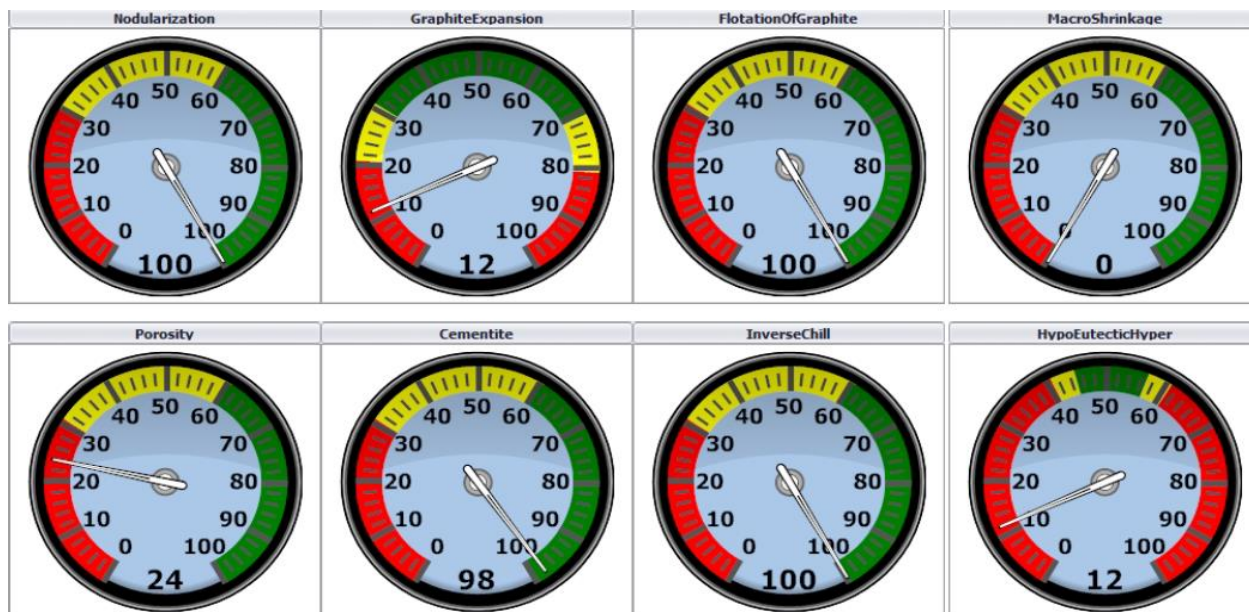


Thermal Result					
TLiquidus	1142.24	TeStart	1142.24	TeMin	1142.24
TeMax	1147.75	TSolidus	1087.51	Rec	5.51
VPS	79.00	IGQ	76.64		

Rys. 62. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 3 EN-GJS-400-15.

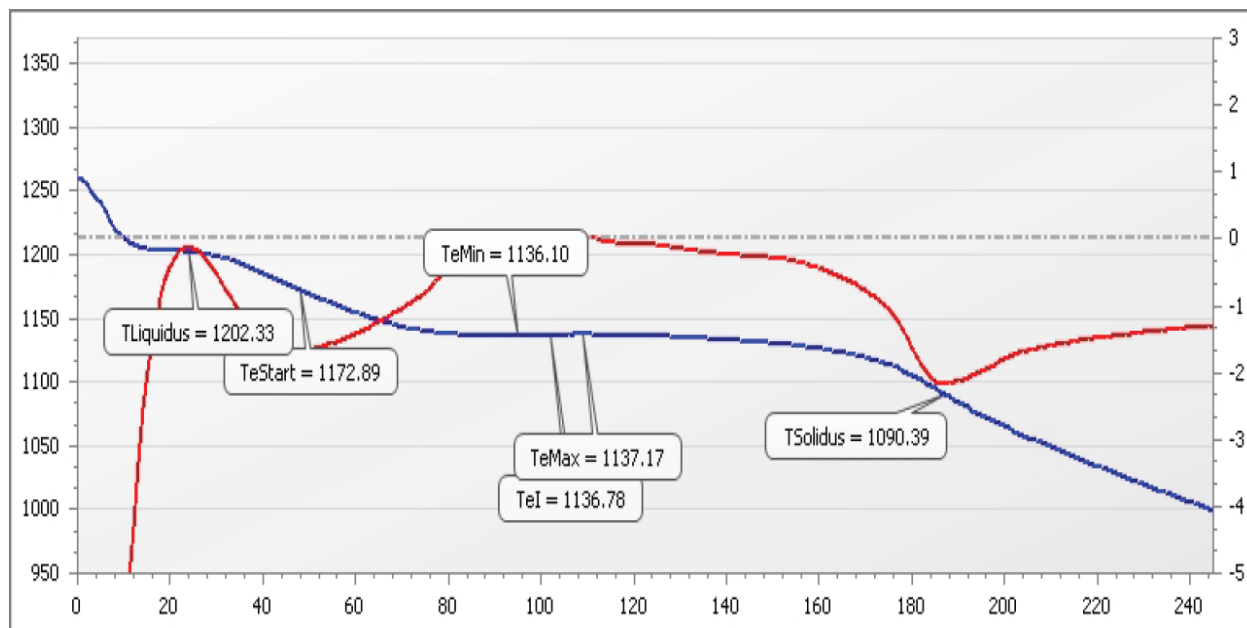


Rys. 63. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 3 EN-GJS-500-7.

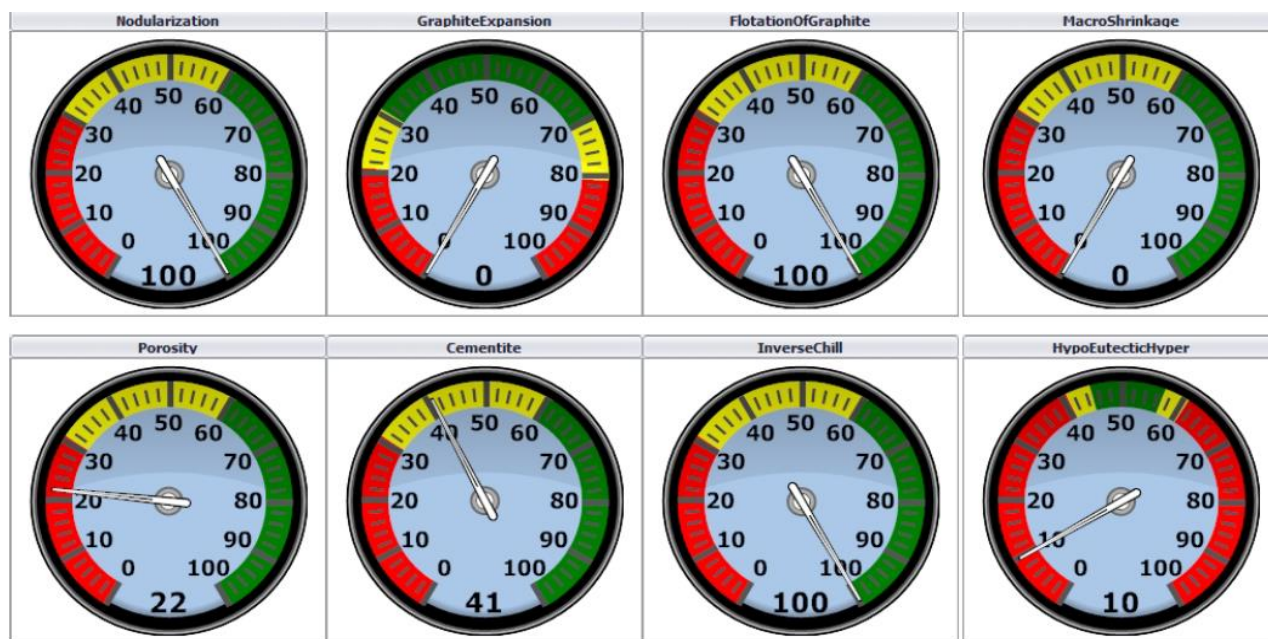


Thermal Result					
TLiquidus	1206.50	TeStart	1179.55	TeMin	1144.66
TeMax	1145.83	TSolidus	1094.67	Rec	1.18
VPS	66.00	IGQ	49.02		

Rys. 64. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 3 EN-GJS-500-7.



Rys. 65. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 3 EN-GJS-500-7.



Thermal Result					
TLiquidus	1202.33	TeStart	1172.89	TeMin	1136.10
TeMax	1137.17	TSolidus	1090.39	Rec	1.07
VPS	83.00	IGQ	28.90		

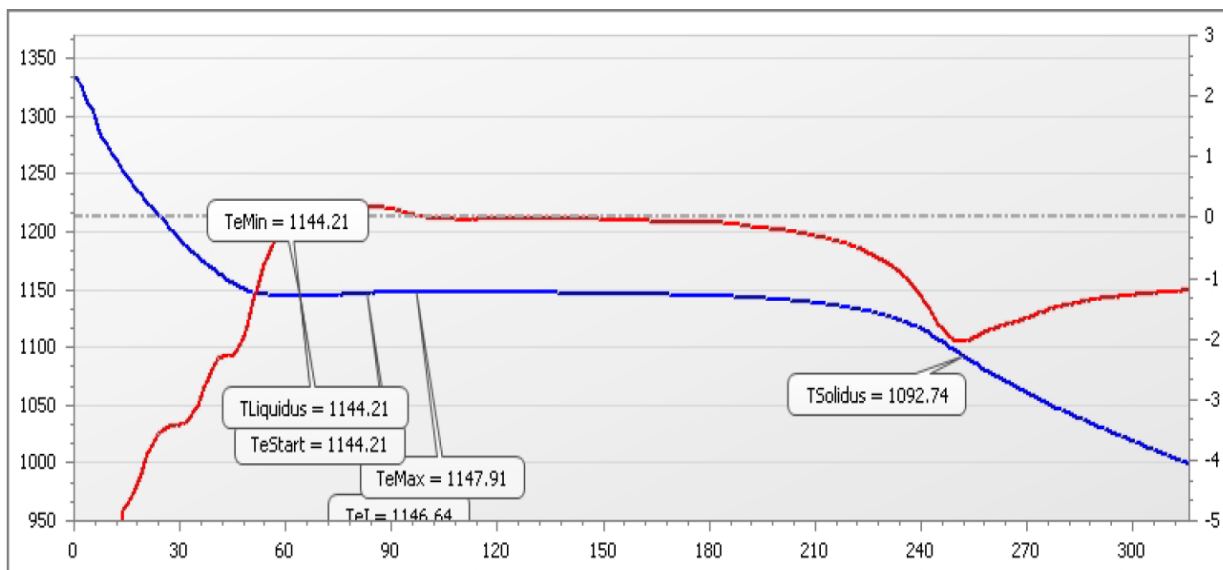
Rys. 66. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 3 EN-GJS-500-7.

Modyfikator Aluminium- Lantan FeSiAlLa

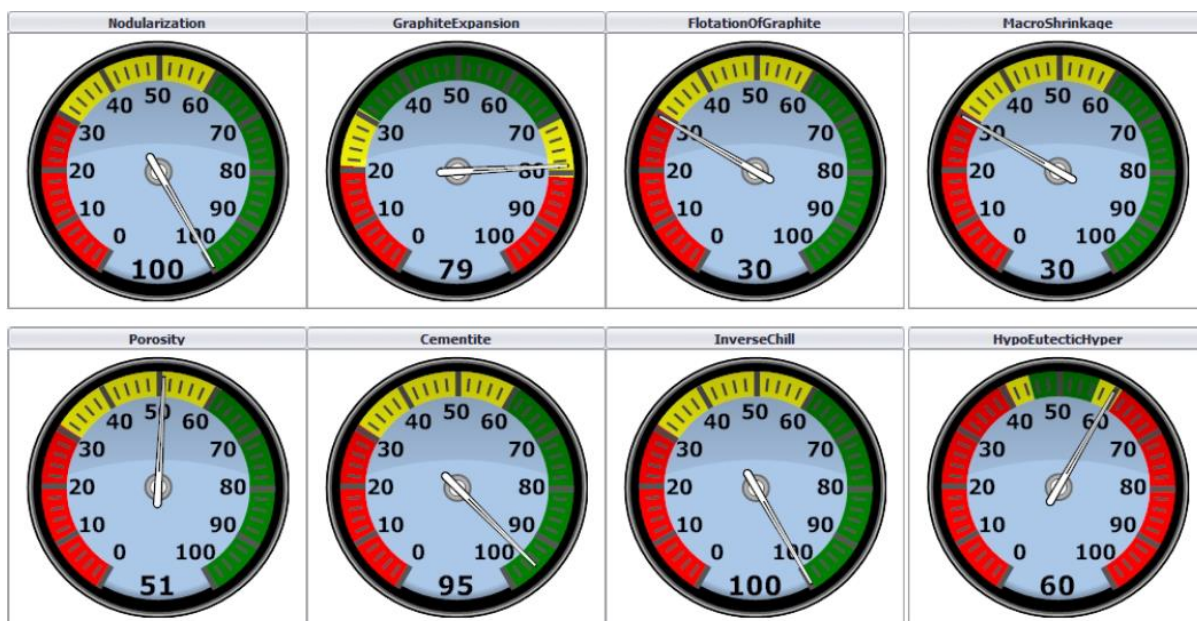
EN-GJS-400-15

Wytop 4

Kubek – 1 wzorcowy

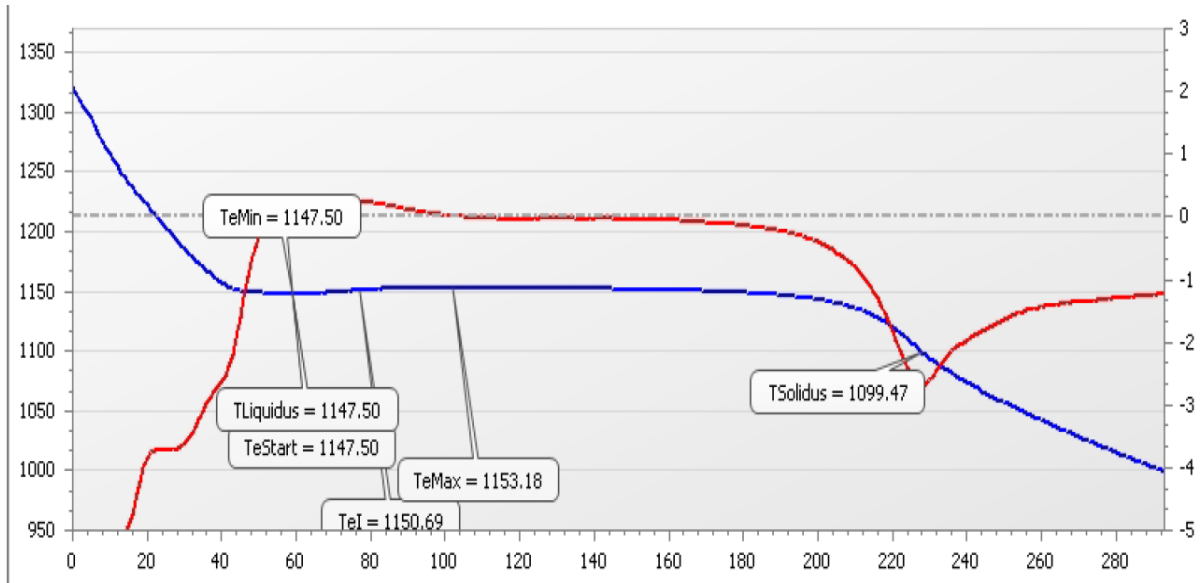


Rys. 67. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 4 EN-GJS-400-15.

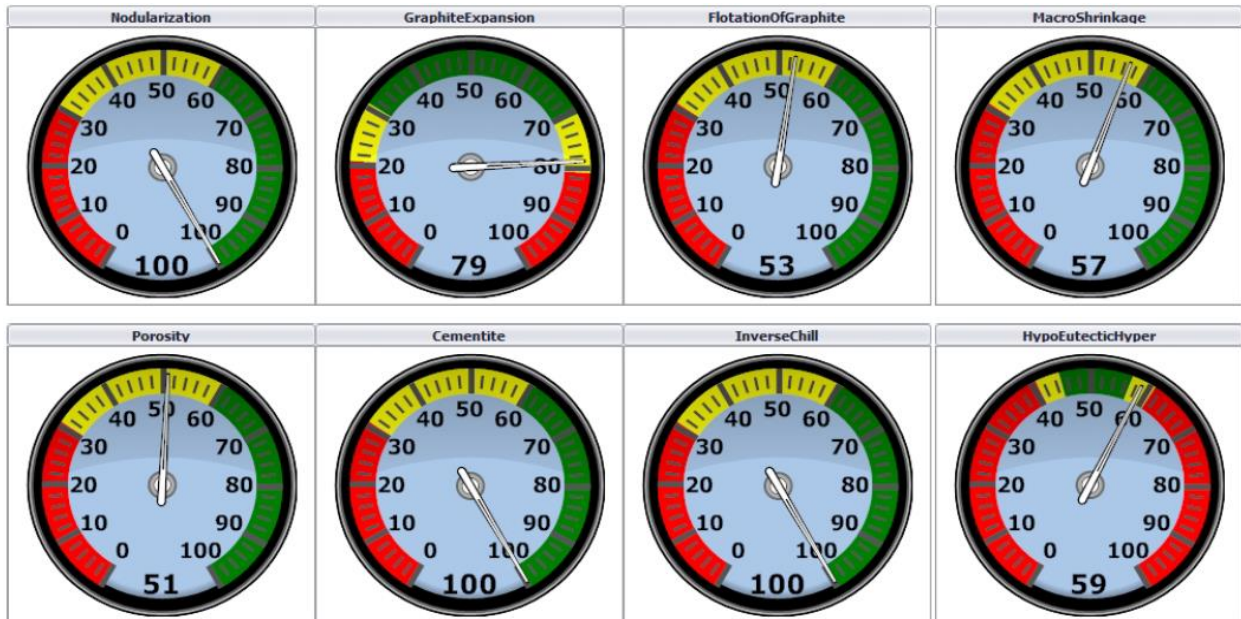


Thermal Result					
TLiquidus	1144.21	TeStart	1144.21	TeMin	1144.21
TeMax	1147.91	TSolidus	1092.74	Rec	3.69
VPS	96.00	IGQ	62.51		

Rys. 68. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 4 EN-GJS-400-15.

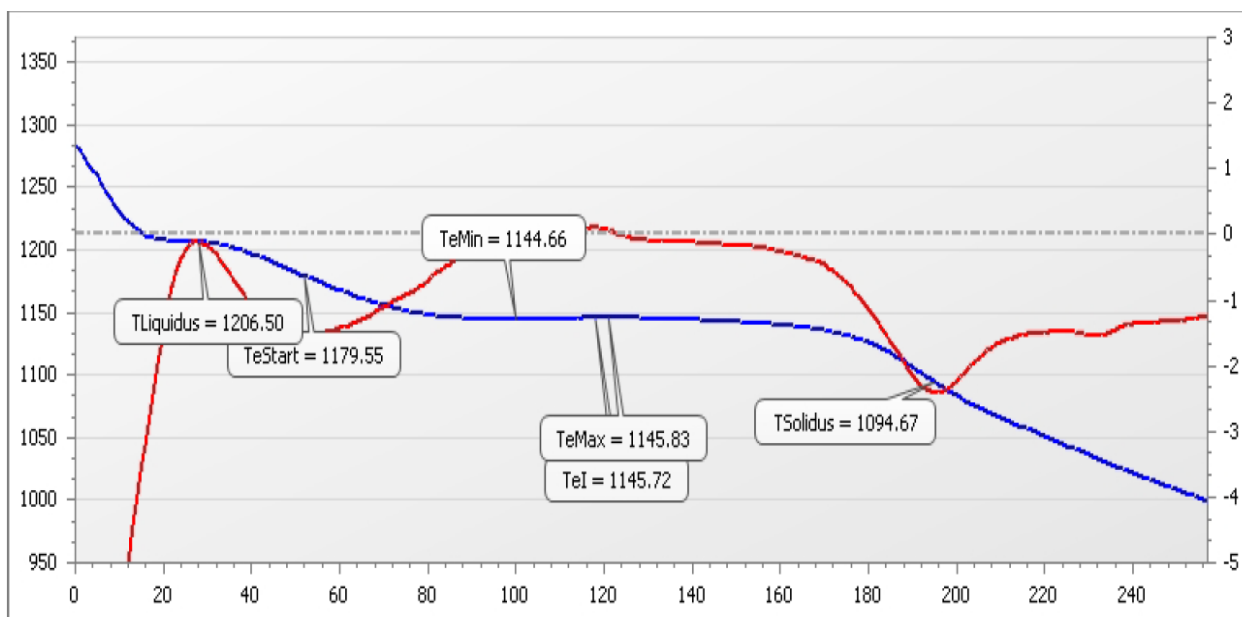


Rys. 69. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 4 EN-GJS-400-15.

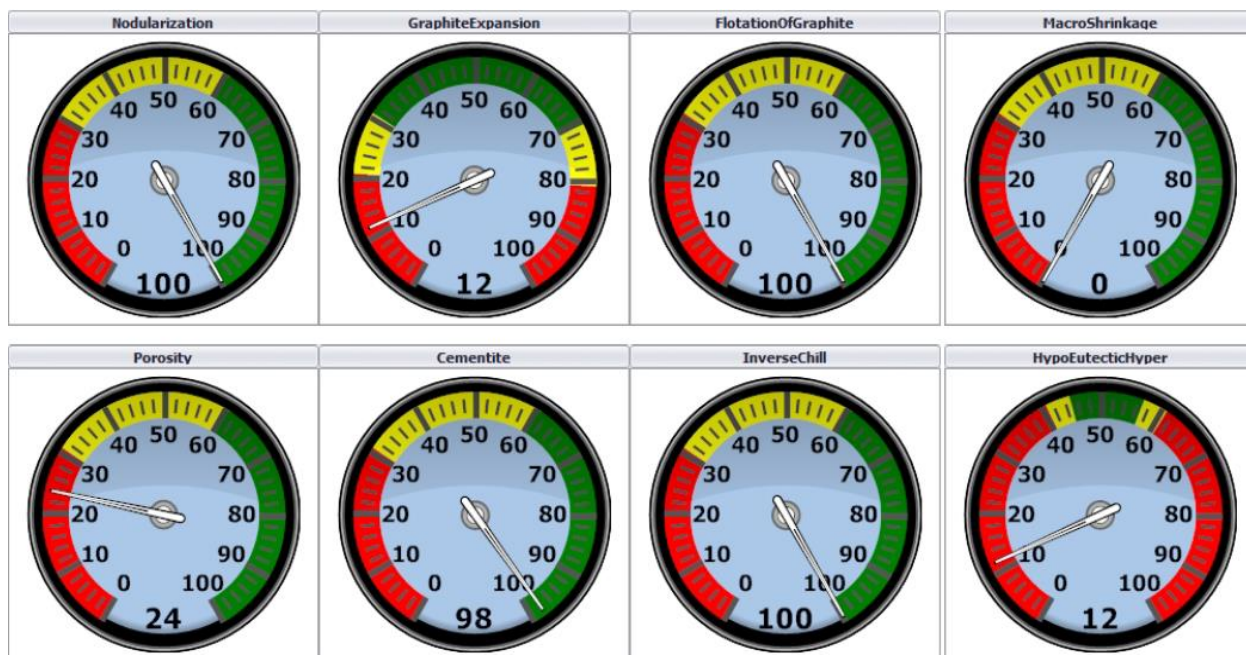


Thermal Result					
TLiquidus	1147.50	TeStart	1147.50	TeMin	1147.50
TeMax	1153.18	TSolidus	1099.47	Rec	5.68
VPS	54.00	IGQ	71.72		

Rys. 70. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 4 EN-GJS-400-15.

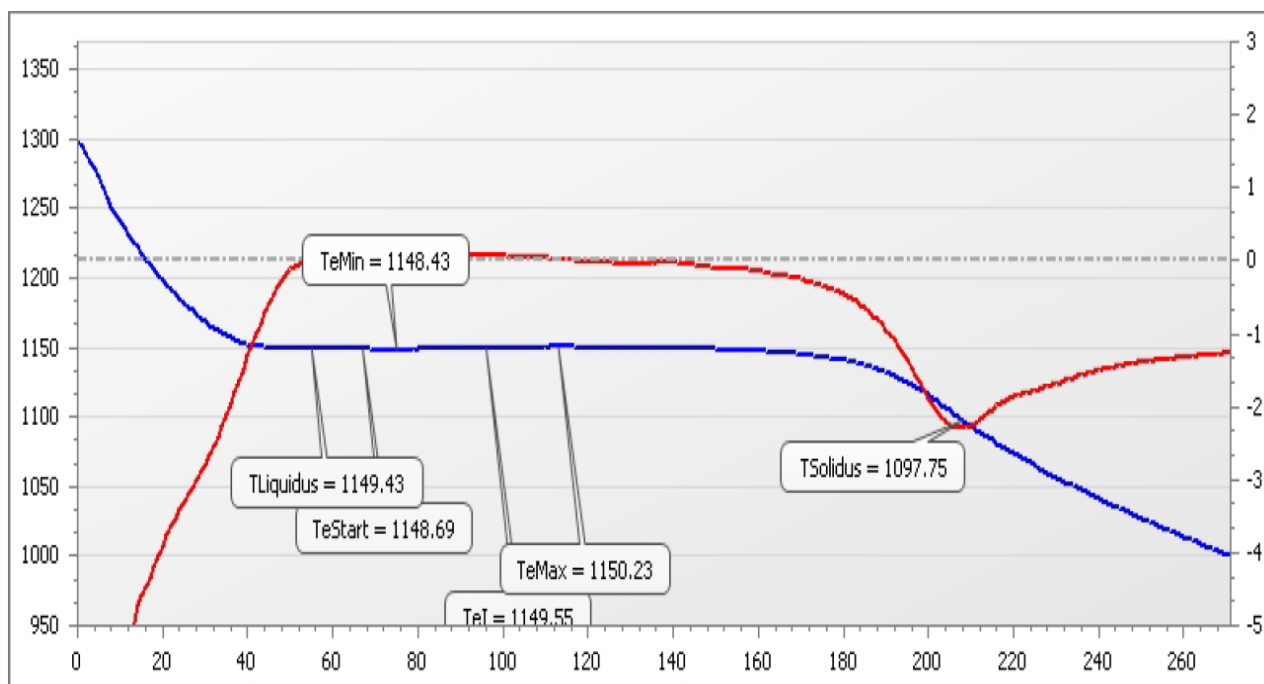


Rys. 71. Wykres analizy termicznej dla kubka wzorcowego – wytop 4 EN-GJS-500-7.

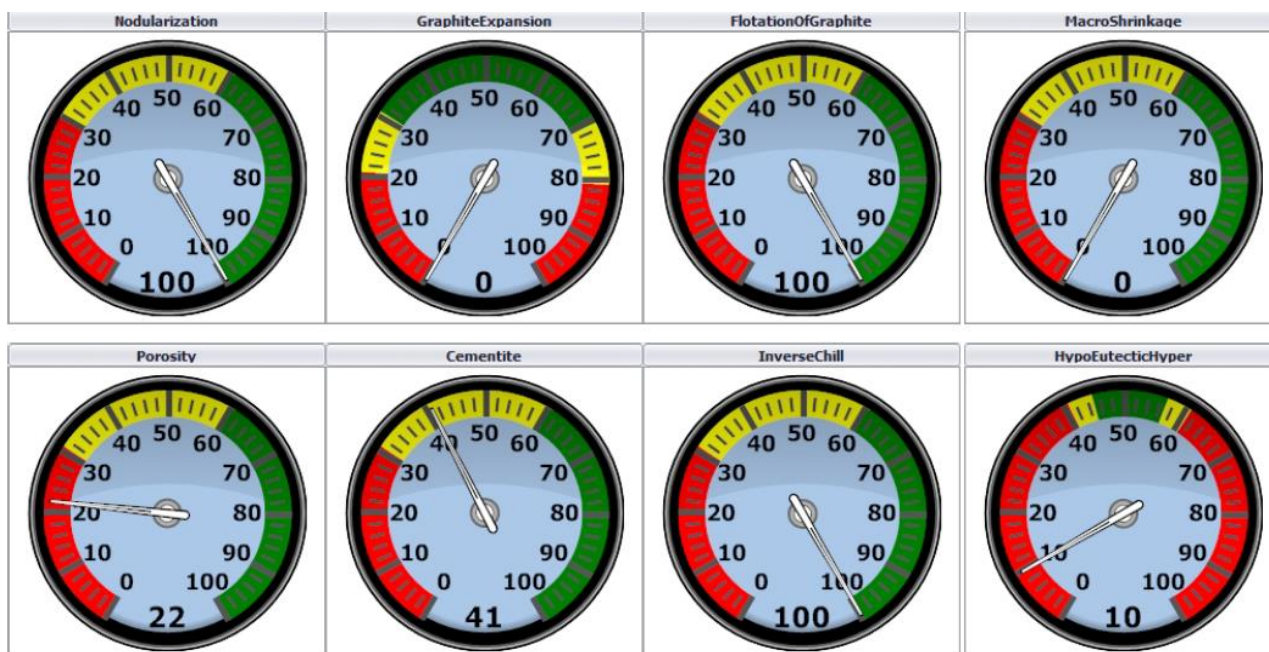


Thermal Result					
TLiquidus	1206.50	TeStart	1179.55	TeMin	1144.66
TeMax	1145.83	TSolidus	1094.67	Rec	1.18
VPS	66.00	IGQ	49.02		

Rys. 72. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka wzorcowego – wytop 4 EN-GJS-500-7.



Rys. 73. Wykres analizy termicznej dla kubka z modyfikatorem – wytop 4 EN-GJS-500-7.



Thermal Result					
TLiquidus	1202.33	TeStart	1172.89	TeMin	1136.10
TeMax	1137.17	TSolidus	1090.39	Rec	1.07
VPS	83.00	IGQ	28.90		

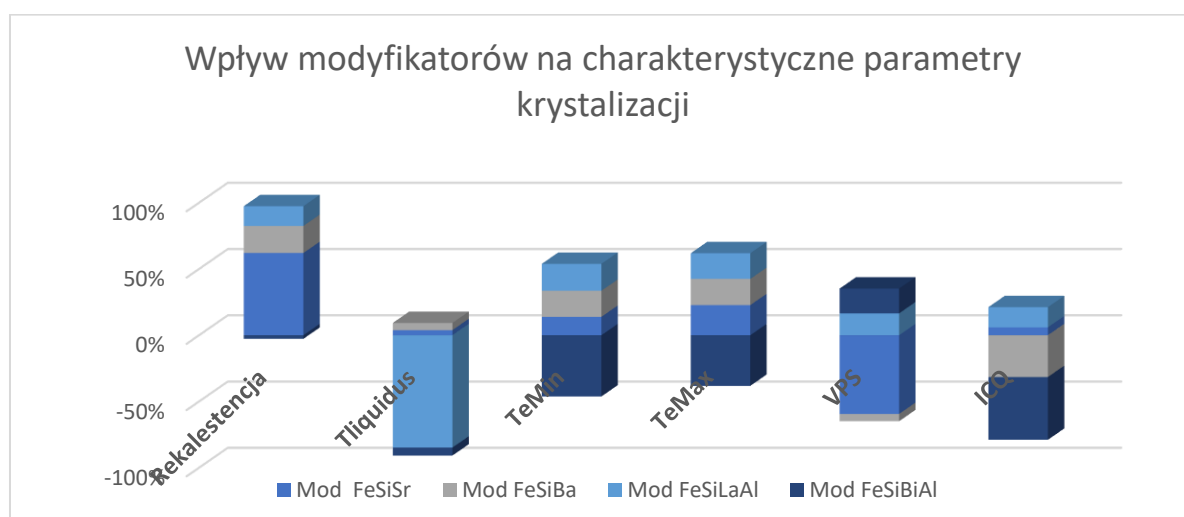
Rys. 74. Parametry krystalizacji zarejestrowane dla kubka z modyfikatorem – wytop 4 EN-GJS-500-7.

W następnym kroku porównano wskaźniki parametrów krystalizacji uzyskane z kubków pomiarowych do analizy termicznej (program „Itaca 8”), w odniesieniu do wpływu różnego rodzaju modyfikatorów na poszczególne parametry krzepnięcia, a także na właściwości mechaniczne oraz mikrostrukturę żeliwa sferoidalnego gatunku EN GJS 500-7 oraz gatunku EN GJS 400-15.

Z uwagi, na różnice w składach chemicznych żeliwa sferoidalnego wykorzystanego w badaniach przeprowadzonych w ciągu kilku wytopów produkcyjnych przeprowadzono analizę zmiany poszczególnych parametrów takich jak: Rekallescencja, $T_{Liquidus}$, T_{eMin} , T_{eMax} , VPS oraz ICQ zarejestrowanych dla każdego modyfikatora względem kubka wzorcowego (bez dodatku modyfikatora). Umożliwia to zbadanie faktycznego wpływu badanego modyfikatora na poszczególne parametry analizy termicznej. Porównanie zmiany wartości parametrów krystalizacji dla użytych modyfikatorów przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 41. Porównanie wpływu modyfikatorów na parametry krystalizacji.

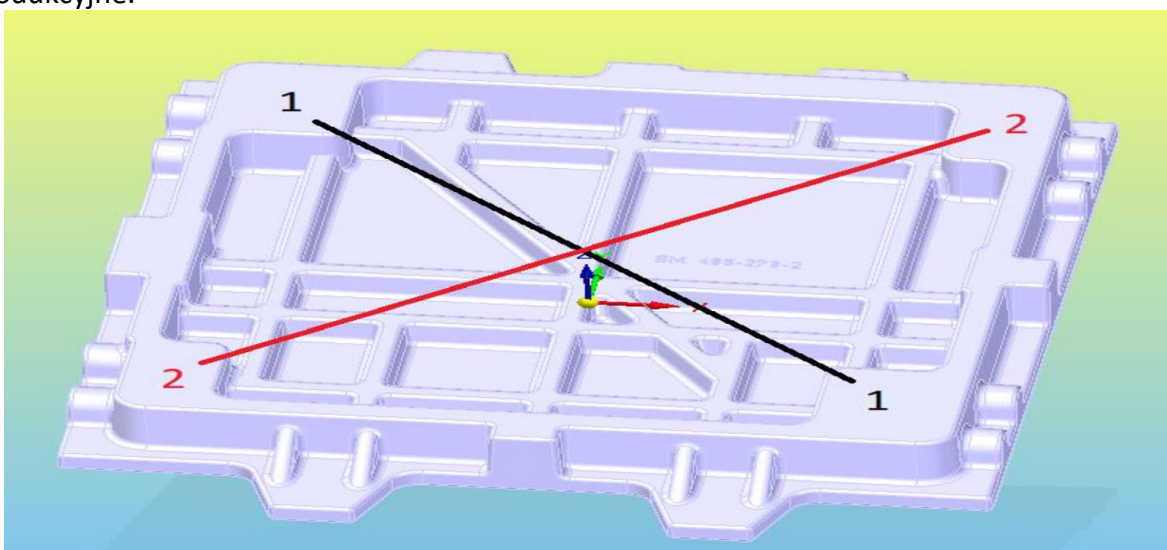
	FeSiSr	FeSiBa	FeSiBiAl	FeSiLaAl
Rekallescencja	+2,58	+0,85	+0,62	-0,11
$T_{liquidus}$	+2,57	+3,65	-57,07	-4,06
T_{eMin}	+2,57	+3,65	+3,77	-8,56
T_{eMax}	+5,15	+4,49	+4,4	-8,66
VPS	-54	-5	+15	+17
ICQ	+2,52	-13,43	+6,5	-20,22



Rys. 75. Diagram słupkowy obrazujący działanie modyfikatorów

9.4 Geometria modeli próbnych i wyniki symulacji zalewania

Pierwszy etap badań własnych dotyczących doboru geometrii odlewów próbnych dotyczył analizy wad odlewniczych w postaci jam skurczowych, występujących w odlewach produkowanych w Odlewni RAFAMET dla gatunków żeliw sferoidalnych na przestrzeni kilku ostatnich lat. Analiza uwzględniała kształt węzłów cieplnych, w odlewach, w których występowały wady skurczowe, ich skład chemiczny, temperaturę zalewania oraz analizę termiczną zarejestrowaną podczas wytopu dla każdej kadzi, z której zalewane są odlewy produkcyjne.



Rys. 76. Cyframi od 1 do 4 oznaczono tzw. węzły cieplne o różnych modułach. Ich kształt i rozmiar generują najwolniejsze krzepnięcie metalu w całej objętości odlewu.

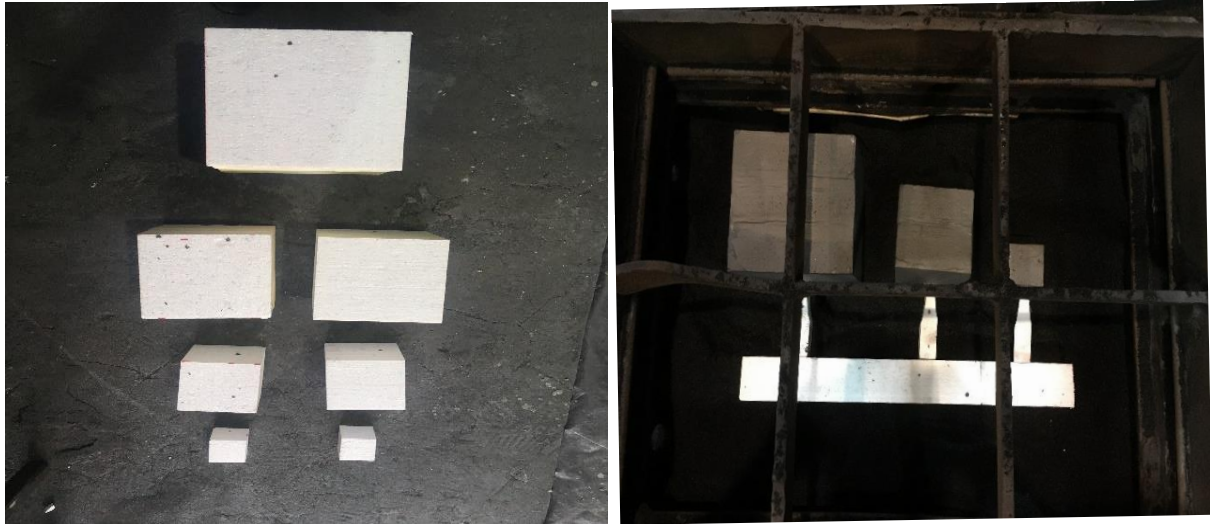


Rys. 77. Przykładowy odlew produkcyjny, charakteryzujący się 4 węzłami cieplnymi w których wystąpiły wady skurczowe



Rys. 78. Jama skurczowa w jednym z węzłów cieplnych

Na zdjęciu powyżej przedstawiono widok wady skurczowej występującej w węźle cieplnym. Miejsca te i ich ilość bardzo często stanowią o poziomie trudności wykonania odlewu a co za tym idzie mają znaczny wpływ na zwiększenie kosztów produkcji w odlewni w postaci kosztów jakościowych związanych z naprawami odlewów oraz „odrabianiem” odlewów zabarkowanych. Analiza ta była podstawą do stworzenia modeli próbnych w kształcie sześciątów o różnej długości boku. W pierwszej wersji testowej długości boku sześciątów wynosiły odpowiednio 3cm, 6cm, 9cm i 12 cm, w wersji finalnej (drewniane modele) przyjęto 3 sześciąty o długościach ścianki 6cm, 9cm i 12 cm. Modele dla wersji testowej, zostały wykonane w technologii „lost foam”, jest to jest jedna z technologii wykonywania jednostkowych odlewów maszynowych w Odlewni RAFAMET. Technologia to wywodzi się z technologii traconego modelu, polega ona na formowaniu w masie formierskiej modelu odlewu wykonanego ze specjalnego styropianu EPS charakteryzującego się podwyższoną gęstością w stosunku do zmniejszonej emisyjności gazów powstałych ze zgazowania modelu podczas wypełniania wnęki formy ciekłym metalem. Modele wykonane w tej technologii są jednorazowe, aczkolwiek wykonanie ich jest mało czasochłonne, co umożliwia wykonanie kilku kształtów próbnych w celu ustalenia najbardziej miarodajnego kształtu odlewu przypominającego „trudno krzepnący” węzeł cieplny.



Rys. 79. Modele próbne wykonane z polistyrenu,

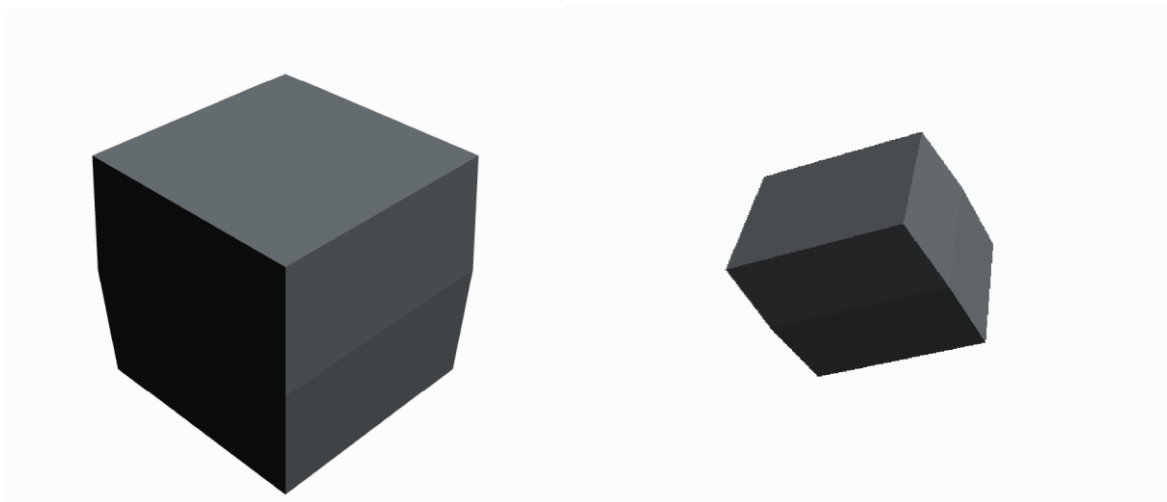
Podczas zalewania form, w których umieszczone były modele z czujnikami rejestrującymi przebieg krzywej stygnięcia okazało się, że ilość gazów powstałych podczas zgasowania styropianowego modelu w kontakcie z ciekłym metalem wypełniającym wnękę formy, uniemożliwia rejestrowanie parametrów krzepnięcia dla zalewanych próbek. Zalewanie form z próbkami udało się uchwycić na zdjęciu poniżej, które obrazują intensywne gazowanie z górnej powierzchni formy na skutek zgasowania się modelu styropianowego podczas zalewania. Z uwagi na kształt modeli forma charakteryzowała się stosunkowo małą powierzchnią górnej części, czyli powierzchnią odprowadzania gazów powstałych podczas zalewania, co skutkowało nadmiarem gazów wewnątrz formy, które uniemożliwiły rejestrację parametrów krzepnięcia poprzez termoelementy umieszczone wewnątrz modeli.



Rys. 80. Zgasowanie modelu podczas zalewania formy z próbnikami do analizy termicznej.

Próba technologiczna „kostki”

W związku z nieudaną próbą zarejestrowania parametrów krzepnięcia dla trzech próbek kostek o różnych modułach wykonano modele o identycznych wymiarach w technologii modeli drewnianych. Podczas projektowania modeli z drewna uwzględniono i wykonano podział modelu w celu łatwiejszego „odformowania”. Ponadto w każdym z modeli wykonano specjalną wnękę w celu umieszczenia czujników rejestrujących parametry krystalizacji.



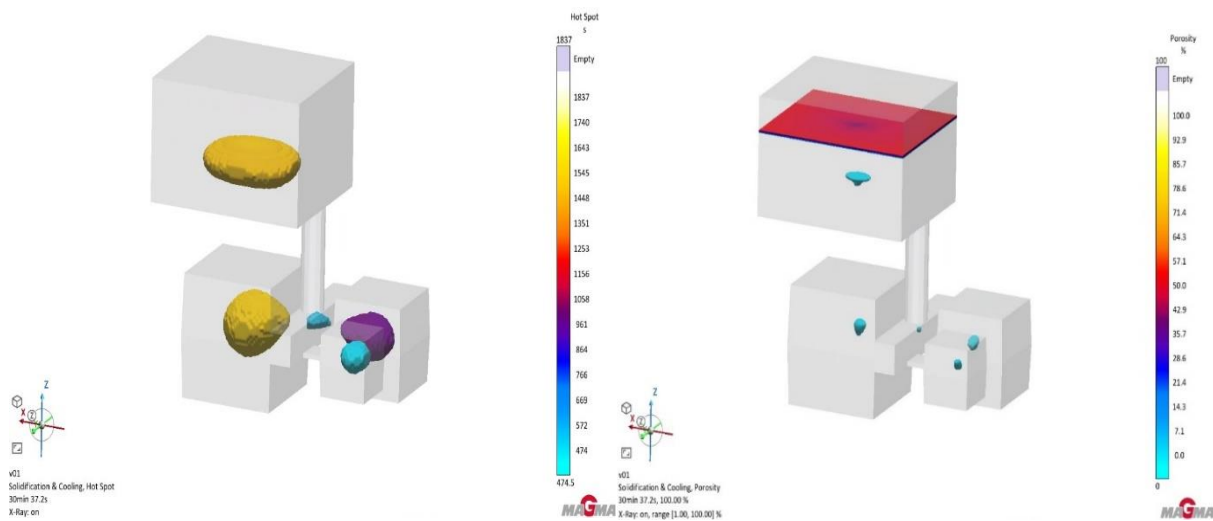
Rys. 81. Bryła 3D modeli wykorzystanych w badaniach.

Powyżej przedstawiono dwa rzuty kostek o długości boku 6cm, 9cm, 12cm, zaprojektowanych za pomocą oprogramowania „Solidworks”, a stworzonych na potrzeby wykonania modeli drewnianych wykorzystanych w próbie technologicznej. Próba technologiczna kostki może być wykorzystana jako próba określająca „wrażliwość” ciekłego metalu na szybkość stygnięcia, zalewając 3 kostki o różnej grubości ciekłym stopem o tym samym składzie chemicznym jest możliwe porównanie jakości mikrostruktur uzyskanych z przekrojów każdej z kostek. Dzięki konstrukcji modeli drewnianych próbek kostek jako trzy osobne „luźne” części, nie połączone wspólnym modelem układu wlewowego, możliwe jest wykorzystanie pojedynczych prób kostek, np. w celu porównania wpływu różnych składów chemicznych na ten sam kształt i rozmiar odlewu próbnego. Ponadto, zalanie tym samym ciekłym stopem kilku identycznych kostek (kształt i rozmiar) natomiast, w różny sposób zaformowanych, np. przy zastosowaniu innej osnowy masy formierskiej lub przy zmianie objętości skrzynki formierskiej na większą (zwiększenie izolacji termicznej), może wpłynąć na szybkość krystalizacji i finalną jakość uzyskanej mikrostruktury. Dzięki uniwersalnemu zastosowaniu wdrożenie próby kostki jest dodatkową korzyścią wynikającą z realizacji projektu wdrożeniowego w odlewni przemysłowej.

Symulacja zalewania w programie „Magma”

W celu potwierdzenia, że kształty i rozmiary brył sześciennych o długości boku: 6cm, 9cm i 12cm, faktycznie „symulują” węzły cieplne i trudno krzepnące miejsca odlewu, przeprowadzono symulacje zalewania wnęki formy i krzepnięcia odlewu. Symulacje przeprowadzono dla dwóch wariantów, pierwszy to układ 3 modeli kostek w jednej formie, rozmieszczonych na jednym układzie wlewowym centralnie doprowadzonym do belki rozprowadzającej na której po jednej stronie umieszczona jest największa kostka, natomiast na przeciwnej stronie belki umieszczone są dwie mniejsze kostki. Drugi wariant to symulacja dwóch modeli kostek o długości boku: 6cm i 9cm w jednej formie, rozmieszczonych na jednym układzie wlewowym symetrycznie naprzeciwko siebie po dwóch stronach belki rozprowadzającej. Na potrzeby symulacji przyjęto około eutektyczny skład żeliwa sferoidalnego, charakterystyczny dla żeliwa o osnowie ferrytycznej typowej dla gatunku EN-GJS-400–15. Głównym celem przeprowadzonych symulacji była analiza powstawania wad odlewniczych w postaci skurczu i mikroporowatości. Poniżej na rys. 81 i 82 przedstawiono wyniki przeprowadzonych symulacji dla układu 3 i 2 kostek. Zdjęcie po lewej stronie pokazuje analizę węzłów cieplnych, czyli miejsc krzepnących najdłużej w całej objętości odlewu. Natomiast na zdjęciu po prawej stronie przedstawiono analizę występowania porowatości. Dodatkowo pod symulacjami umieszczono odpowiednio zdjęcia gotowych odlewów kostek, wykonanych dokładnie według takiej samej technologii formy jaką przyjęto w symulacji. Odlewy kostek zalewano z różnych gatunków żeliw sferoidalnych, zawsze w układzie: dwie identyczne formy zalewane z tej samej kadzi. Jedna forma bez dodatkowej modyfikacji w celu potwierdzenia występowania wad odlewniczych podobnych do wad prognozowanych w symulacji. Do drugiej identycznej formy z kostkami dodawano natomiast wybrane modyfikatory, aby ocenić ich wpływ na jakość metalurgiczną ciekłego metalu, jego skłonność do tworzenia wad skurczowych oraz szybkość krystalizacji przekładająca się na jakość mikrostruktury finalnej żeliwa sferoidalnego.

Symulacja wersja 1 – symulacja zalewania dla 3 próbek kostek

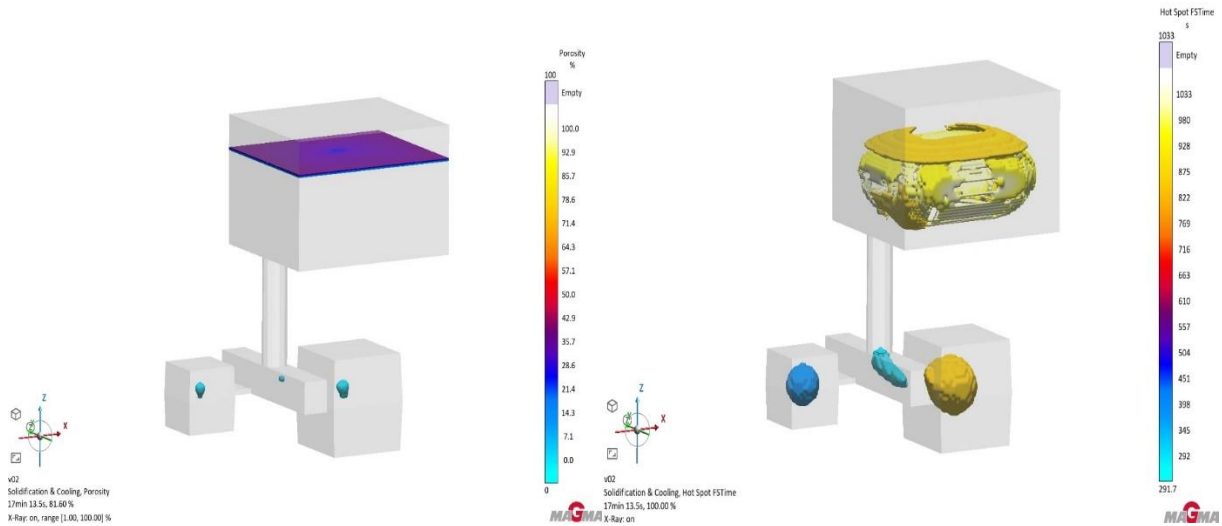


Rys. 82. Wyniki symulacja zalewania dla 3 prób kostek z gatunku EN-GJS-400-15.



Rys. 83. Odlewy prób kostek, z układem wlewowym, wykonany według założeń symulacji.

Symulacja 2 – symulacja zalewania dla 2 próbek kostek



Rys. 84. Wyniki symulacja zalewania dla 2 próbek kostek z gatunku EN-GJS-400-15.



Rys. 85. Odlew próbek kostek, z układem wlewowym, wykonany według założeń symulacji komputerowej.

Podczas części zasadniczej obejmującej wdrożenie próby kostki przeprowadzono około 25 wytopów eksperymentalnych, natomiast wybrano 8, których wyniki: analiz mikrostruktur, składów chemicznych, właściwości mechanicznych oraz analiz tomografii komputerowej dostarczyły danych opracowanych i opisanych w ramach pracy doktorskiej wdrożeniowej dotyczącej modyfikacji żeliwa sferoidalnego.

W wytopach 5-8 zalewano „próby kostki”, z dodatkiem wybranych modyfikatorów. Były one przeznaczone do analizy mikrostruktury za pomocą mikroskopu optycznego oraz skaningowego, ponadto wytypowane próbki były badane z wykorzystaniem tomografii komputerowej w celu dokładnego zbadania wpływu modyfikacji na jakość makrostruktury uzyskanej w różnych grubościach próby kostki. Poniżej w tabeli przedstawiono schemat zalewania prób kostek wykorzystanych w pracy badawczej.

Tabela 42 Schemat zalewania próbek dla wytopów 5 -8, wykorzystanych w badaniach.

Gatunek żeliwa	EN-GJS-400-15	EN-GJS-500-7	EN-GJS-600-3
Wytop nr 5	2 kostki – 6cm + 9cm -wzorcowe 2 kostki – 6cm + 9cm + modyfikator 1 kostka -12 cm – wzorcowa 1 kostka 12cm – modyfikator: FeSiBa + FeSiAlBi	2 kostki – 6cm + 9cm -wzorcowe 2 kostki – 6cm + 9cm + modyfikator 1 kostka -12 cm – wzorcowa 1 kostka 12cm – modyfikator: FeSiBa + FeSiAlBi	
Wytop nr 6	2 kostki – 6cm + 9cm -wzorcowe 2 kostki – 6cm + 9cm + modyfikator 1 kostka -12 cm – wzorcowa 1 kostka 12cm – modyfikator: FeSiBa + FeSiAlLa	2 kostki – 6cm + 9cm -wzorcowe 2 kostki – 6cm + 9cm + modyfikator 1 kostka -12 cm – wzorcowa 1 kostka 12cm – modyfikator: FeSiBa + FeSiAlLa	
Wytop nr 7	3 kostki 6cm + 9cm+12 cm Modyfikator: FeSiBa + FeSiAlBi	3 kostki 6cm + 9cm+12 cm Modyfikator: FeSiBa + FeSiAlBi	3 kostki 6cm + 9cm+12 cm Modyfikator: FeSiBa + FeSiAlBi
Wytop nr 8	2 kostki 6cm + 9cm modyfikator: FeSiBa + FeSiAlBi	2 kostki 6cm + 9cm modyfikator: FeSiBa + FeSiAlBi	

Poniżej w tabelach 43 – 46 zestawiono parametry oraz właściwości masy formierskiej, której użyto do zaformowania modeli kostek, zalewanych podczas wytopów badawczych części zasadniczej.

Wytop 5

Tabela 43. Parametry masy formierskiej dla wytopu nr 5.

Ilość świeżego piasku – 20 %
Regenerat – 80 %
Ilość żywicy – 1,15 %
Ilość utwardzacza – 0,38%
Zapylenie regeneratu – 0,03 %.
Temperatura świeżego piasku – 23 °C
Temperatura regeneratu – 21 °C
Właściwości wytrzymałościowe [Rg] odporności na zginanie
Po 3h – 0,85 MPa, po 6 H – 1,6 MPa. Po 12 h – 2,3 MPa

Wytop 6

Tabela 44. Parametry masy formierskiej dla wytopu nr 6.

Ilość świeżego piasku – 25 %
Regenerat – 75 %
Ilość żywicy – 1,20 %
Ilość utwardzacza – 0,40%
Wilgotność masy – -
Zapylenie regeneratu – 0,07 %.
Temperatura świeżego piasku – 22 °C
Temperatura regeneratu – 20 °C
Właściwości wytrzymałościowe [Rg] odporności na zginanie
Po 3h – 0,90 MPa, po 6 H – 1,7 MPa. Po 12 h – 2,2 MPa

Wytop 7

Tabela 45. Parametry masy formierskiej dla wytopu nr 7.

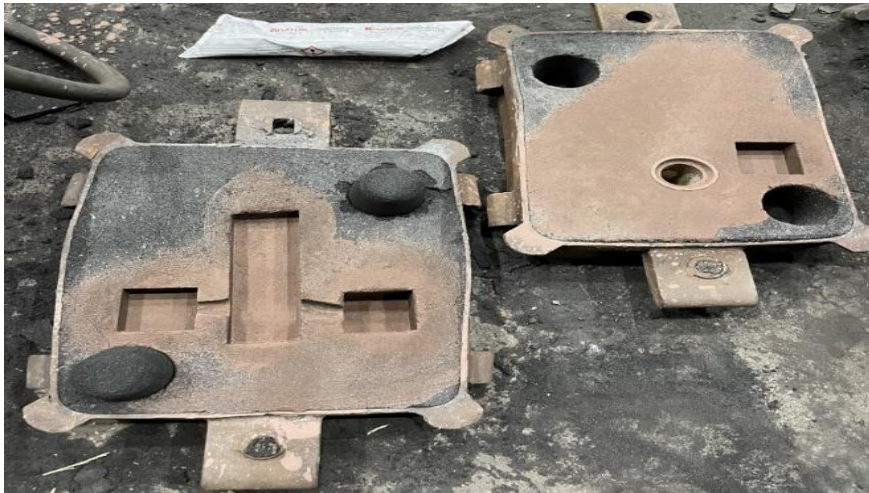
Ilość świeżego piasku – 25 %
Regenerat – 75 %
Ilość żywicy – 1,20 %
Ilość utwardzacza – 0,40%
Zapylenie regeneratu – 0,05 %.
Temperatura świeżego piasku – 24 °C
Temperatura regeneratu – 20 °C
Właściwości wytrzymałościowe [Rg] odporności na zginanie
Po 3h – 0,7 MPa, po 6 H – 1,8 MPa. Po 12 h – 2,1 MPa

Wytop 8

Tabela 46. Parametry masy formierskiej dla wytopu nr 8.

Ilość świeżego piasku – 20 %
Regenerat – 80 %
Ilość żywicy – 1,17%
Ilość utwardzacza – 0,40%
Zapylenie regeneratu – 0,06 %.
Temperatura świeżego piasku – 21 °C
Temperatura regeneratu – 19 °C
Właściwości wytrzymałościowe [Rg] odporności na zginanie
Po 3h – 0,95 MPa, po 6 H – 1,85 MPa. Po 12 h – 2,25 MPa

Poniżej przedstawiono rozmieszczenie modeli w formie, zgodnie z wykonaną wcześniej symulacją komputerową (Rys. 86).



Rys. 86. Wnętrze formy, po wyjściu modelu kostek.



Rys. 87. Rozmieszczenie modeli prób kostek w formie

9.5 Wyniki analizy mikrostruktur za pomocą mikroskopii świetlnej oraz skaningowej

Analiza mikrostruktur próbek uzyskanych podczas wytopów eksperymentalnych była podzielona na dwa etapy, pierwszy etap badania wstępne – obejmujący analizę mikrostruktur pozyskanych z próby „Y” – czyli standardowych prób wytrzymałościowych zalewanych podczas wytopów 1-4, dla gatunków żeliwa EN-GJS-400-15 i EN-GJS-500-7. Podczas wytopów zalewano próby „Y” z dodatkiem różnych modyfikatorów, kolejność eksperymentu, przedstawiono w tabeli nr 47.

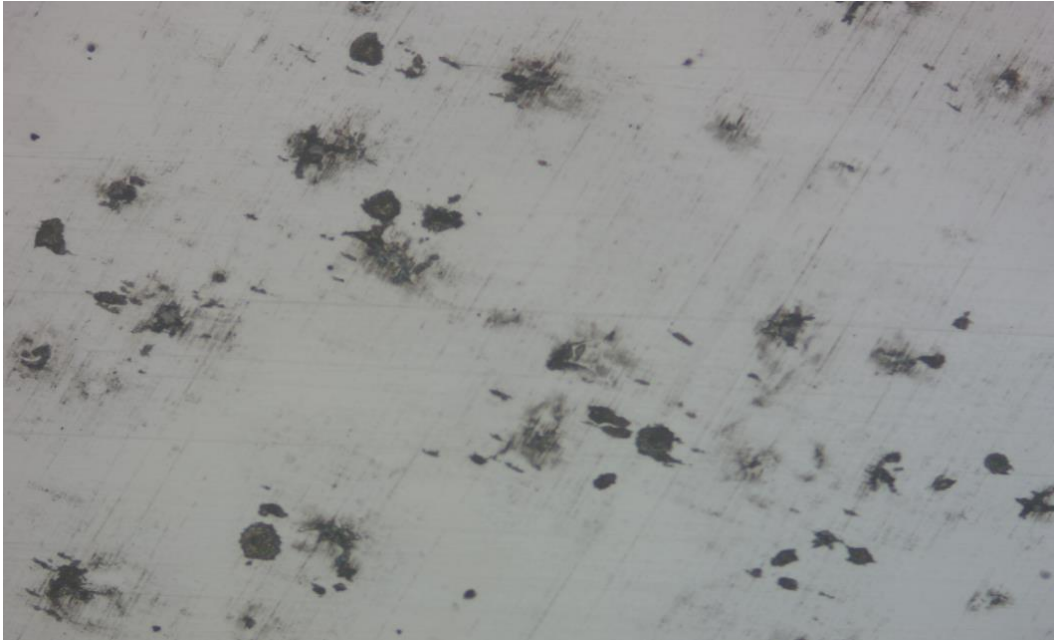
Tabela 47 Schemat wytopów badawczych obejmujących porównanie modyfikatorów

	EN-GJS-400-15	EN-GJS-500-7
FeSiSr	Wytop nr 1 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiSr	Wytop nr 1 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiSr
FeSiBa	Wytop nr 2 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiBa	Wytop nr 2 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiBa
FeSiAlBi	Wytop nr 3 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiAlBi	Wytop nr 3 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiAlBi
FeSiAlLa	Wytop nr 4 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiAlLa	Wytop nr 4 Próba „Y” 1 – wzorcowy Próba „Y” 2 – 0,010 % FeSiAlLa

Obrazy mikrostruktur uzyskane dla wytopów 1-4 przedstawiono na rysunkach 87-94. Mikrostruktury celowo nie zostały trawione, w celu zbadania wpływu wybranych modyfikatorów na jakość wydzieliń grafitu sferoidalnego, a dokładniej na ich liczbę, kształt oraz rozmiar na prezentowanym zglądzie metalograficznym. Zdjęcia zglądów metalograficznych zarejestrowano dla powiększenia x200 dla wszystkich analizowanych próbek.

Struktury uzyskane podczas wytopów 1-4 obejmujących porównanie modyfikatorów

**1. Modyfikator Strontowy FeSiSr
EN-GJS-400-15 Wytop 1**



Rys. 88. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN-GJS-400-15. Wytop 1

EN-GJS-500-7 Wytop 1



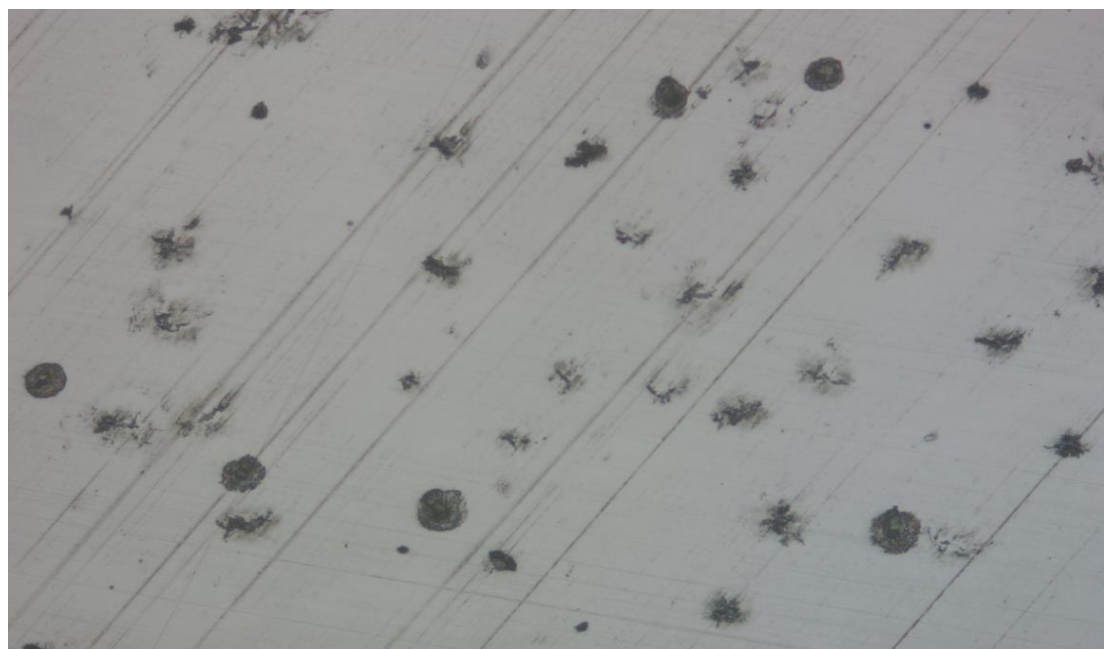
Rys. 89. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN-GJS-500-7. Wytop 1

2. Modyfikator Barowy FeSiBa
EN-GJS-400-15 **Wytop 2**



Rys. 90. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN-GJS-400-15. Wytop 2.

EN-GJS-500-7 **Wytop 2**

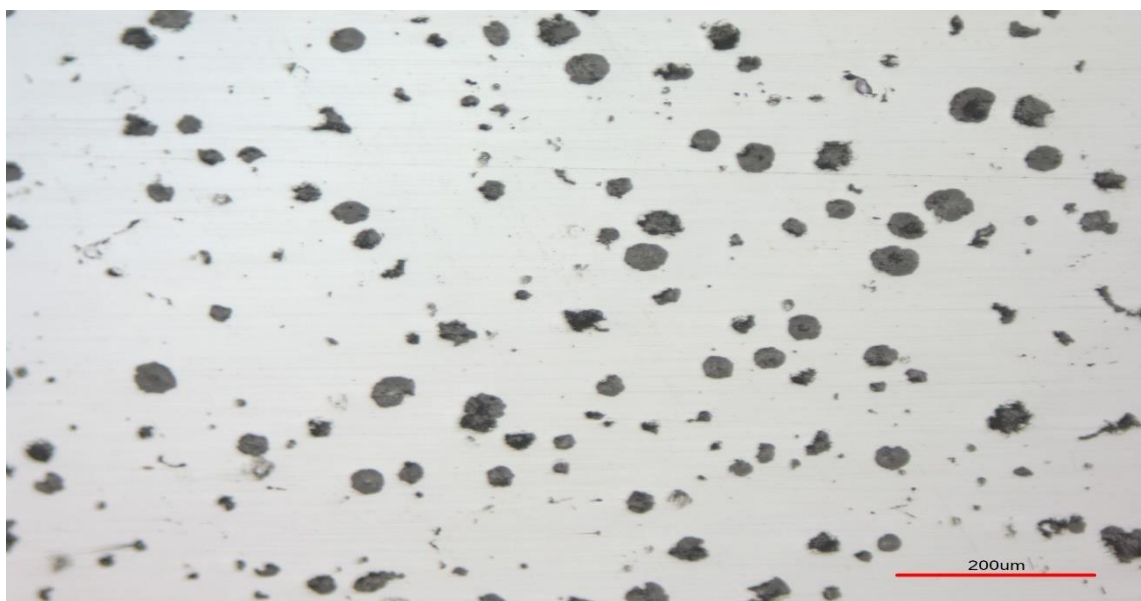


Rys. 91. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN GJS 500-7. Wytop 2

3. Modyfikator Aluminium- Bizmut FeSiAlBi

EN-GJS-400-15

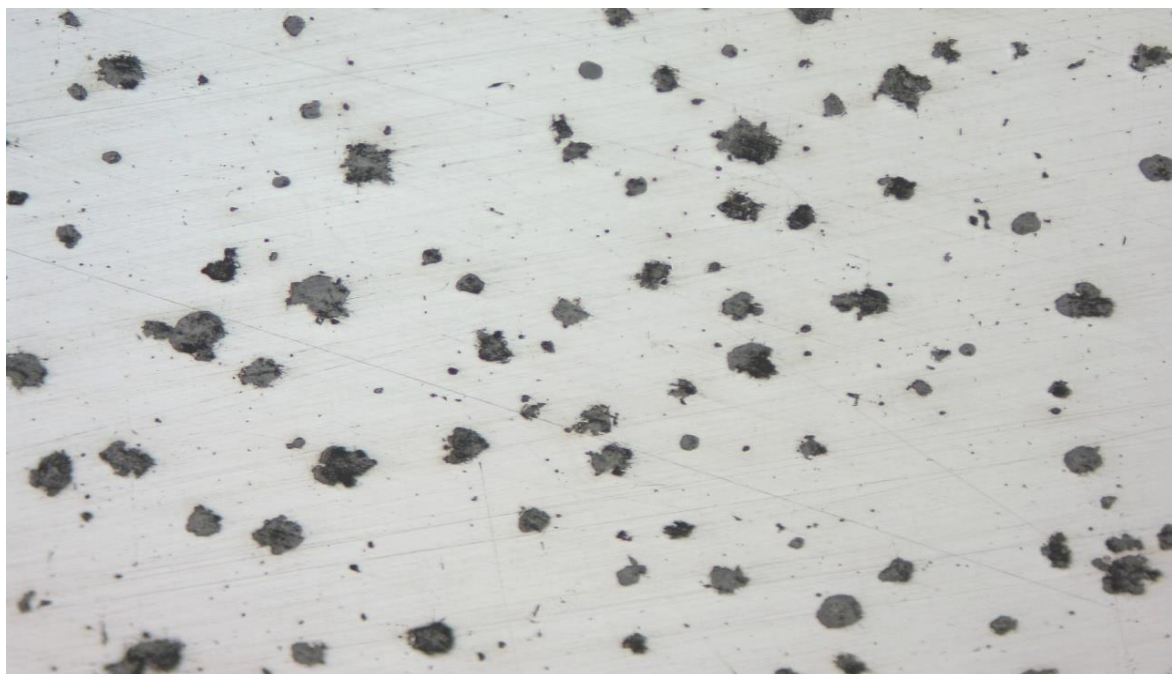
Wytop 3



Rys. 92. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN-GJS-400-15. Wytop 3

EN-GJS-500-7

Wytop 3

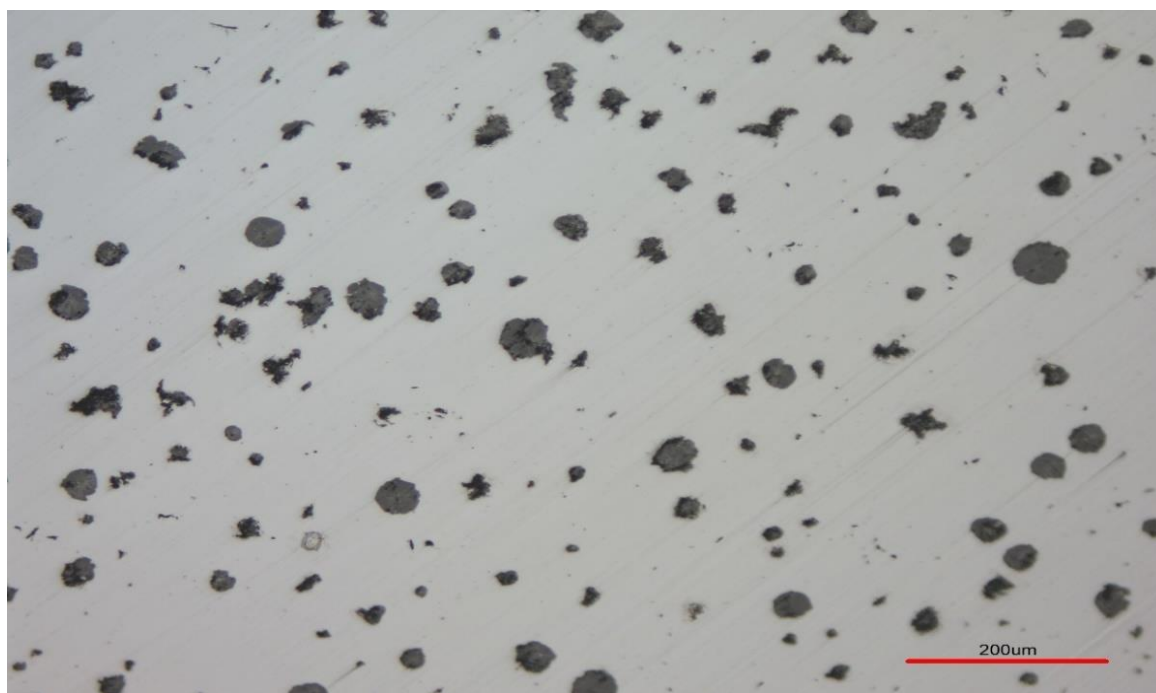


Rys. 93. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN-GJS-500-7. Wytop 3

4. Modyfikator Aluminium- Lantan FeSiAlLa

EN-GJS-400-15

Wytop 4



Rys. 94. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN-GJS-400-15. Wytop 4

EN-GJS-500-7

Wytop 4



Rys. 95. Mikrostruktura żeliwa gatunku EN-GJS-500-7. Wytop 4

Wpływ modyfikacji na mikrostruktury uzyskane z “prób kostek”

Zestawienia obrazów mikrostruktur otrzymanych dla wytopów 5 i 6 przedstawiono na rysunkach 95-98. Mikrostruktury uzyskano z przekrojów prób kostek o długościach ścianki: 6cm, 9cm i 12cm zalewanych z gatunków żeliwa EN-GJS-400-15 i EN-GJS-500-7. Próby kostki zalewano zawsze w dwóch zestawach z tej samej kadzi aby skład chemiczny był identyczny, jeden zestaw – 3 próby kostki były zalewane bez dodatkowej modyfikacji jako metal wzorcowy, natomiast do drugiego zestawu dodawano podczas wytopu nr 5 – modyfikator **FeSiBa** jako modyfikator pierwotny podczas spustu z pieca, w ilości 0,010 % na tonę ciekłego metalu oraz modyfikator **FeSiAlBi**: w ilości 0,0010 % na tonę ciekłego żeliwa, na strugę podczas zalewania formy. Podczas wytopu nr.6 dodawano modyfikator **FeSiBa**, identycznie jako modyfikator pierwotny w ilości 0,010 % podczas spustu metalu z pieca, natomiast na strugę podczas zalewania formy podawano modyfikator **FeSiAlLa** w ilości 0,0010 %. Dodatkowo do każdego zestawu prób kostek z modyfikatorem zalewano również próbę wytrzymałościową w celu sprawdzenia właściwości mechanicznych uzyskanych dla obydwóch zestawów połączonych modyfikatorów (**FeSiBa + FeSiAlBi** i **FeSiBa + FeSiAlLa**), dla gatunków EN-GJS-400-15 i EN-GJS-500-7. Następnie przygotowano zgłady metalograficzne z przekrojów prób dla każdego z rozmiarów kostek i porównano je z przekrojami prób kostek zalewanych z tej samej kadzi bez dodatkowej modyfikacji na strugę. Podobnie jak w przypadku zgładów metalograficznych z wytopów 1-4, zgłady uzyskane z przekrojów prób kostek celowo były nietrawione, aby porównać ilość wydzieleni grafitu oraz ich kształt i wielkość w odniesieniu do wpływu zastosowanych modyfikatorów na kostkach o różnej długości ścianek. Dodatkowym kryterium porównawczym wpływu modyfikacji na wrażliwość żeliwa na grubość ścianki były rozmiary wydzieleni grafitu zarejestrowane na zgładzie oraz odległości między nimi świadczące o rozmiarach austenitu pierwotnego.

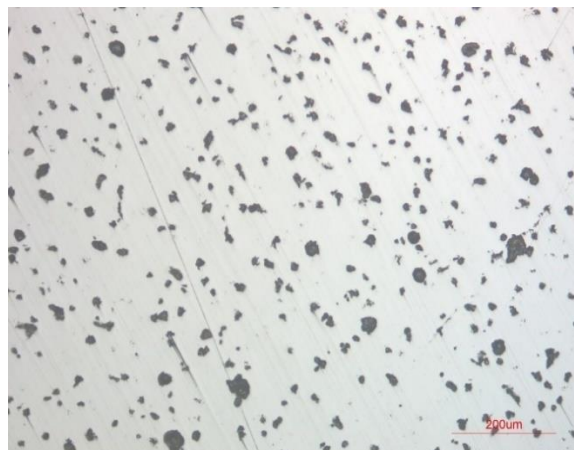
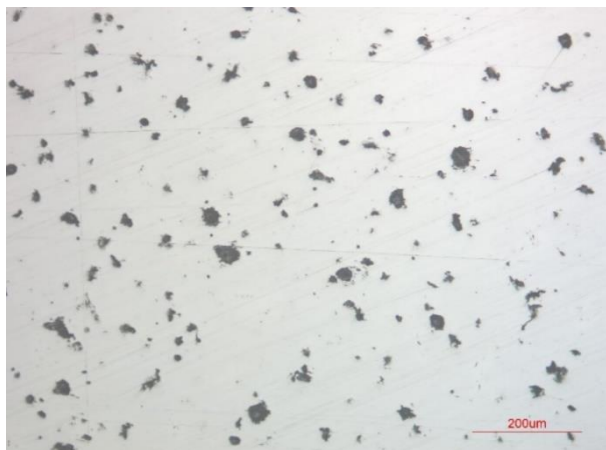
Wytop nr. 5 Gatunek EN-GJS-400-15

Mikrostruktury uzyskane dla kostek o długości ścianki 6cm, 9cm i 12cm. Nietrawione.

bez dodatku modyfikatora

6cm

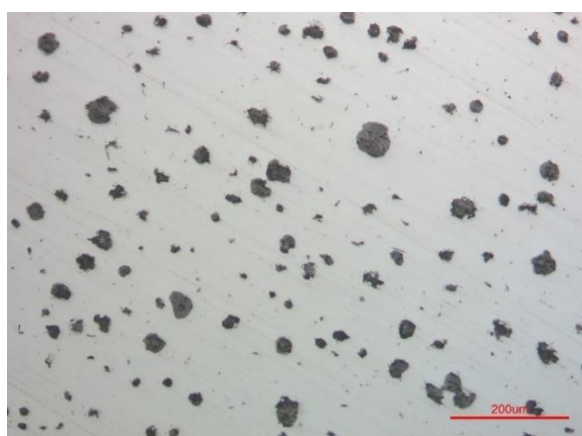
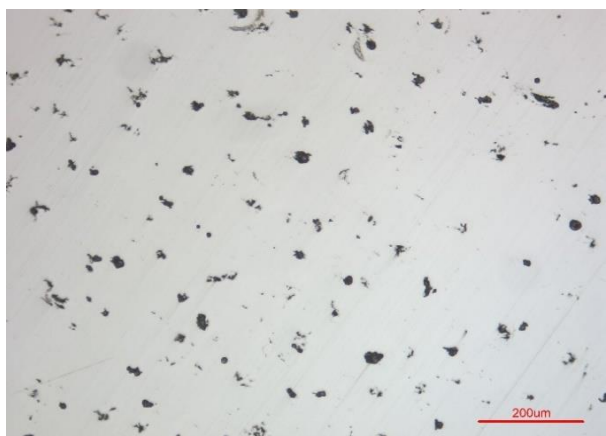
Z dodatkiem 0,0010 % modyfikatora



bez dodatku modyfikatora

9cm

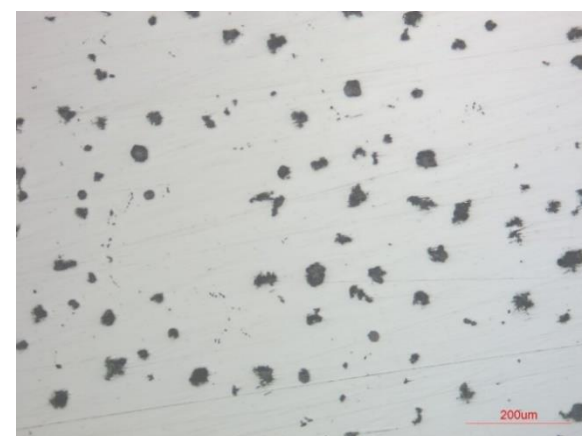
Z dodatkiem 0,0010 % modyfikatora



bez dodatku modyfikatora

12cm

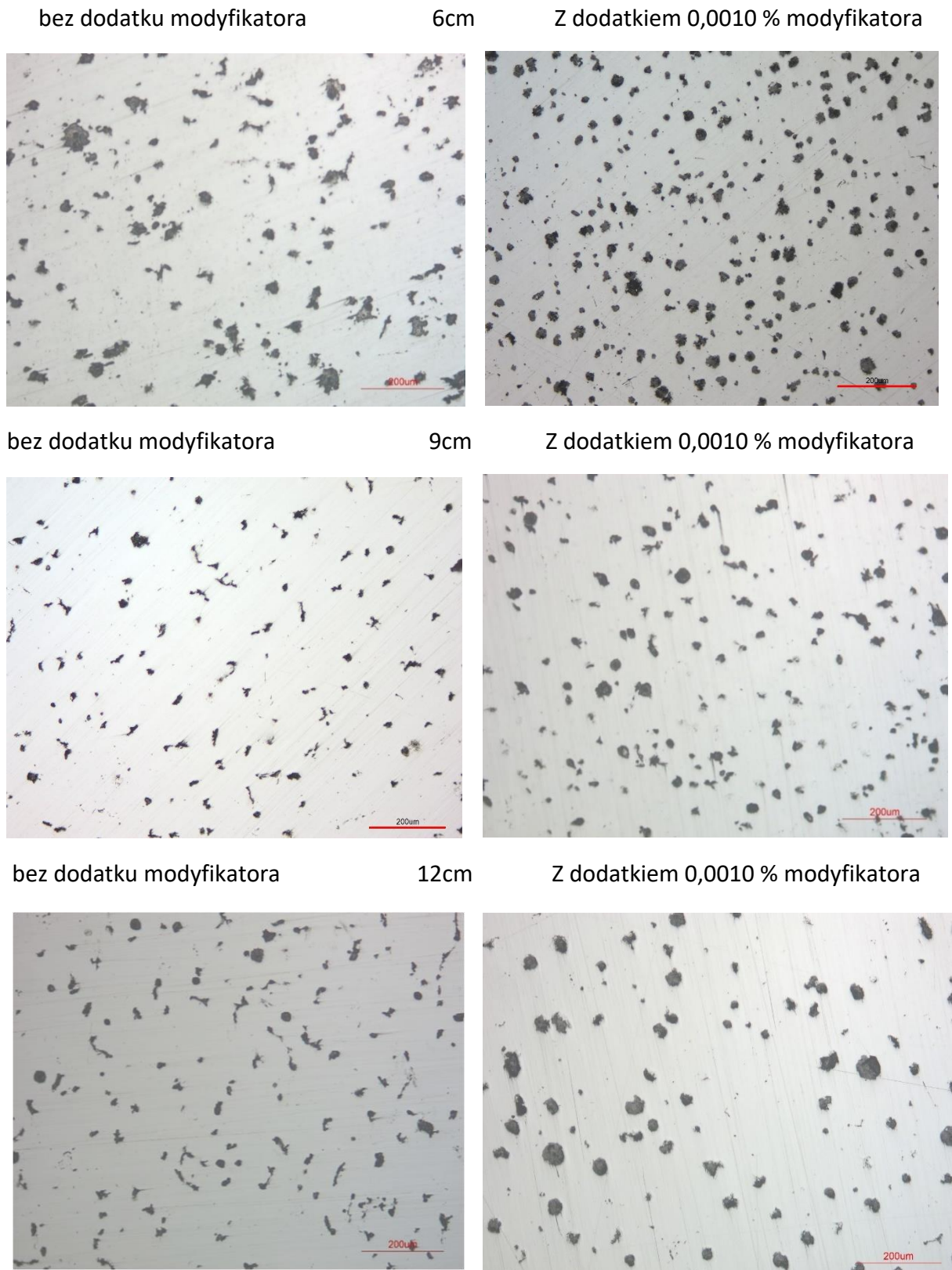
Z dodatkiem 0,0010 % modyfikatora



Rys. 96. Mikrostruktury żeliwa gatunku EN-GJS-400-15. Uzyskane z przekrojów prób kostek zalanych podczas wytopu nr 5

Wytop nr. 5: Gatunek EN-GJS-500-7

Mikrostruktury uzyskane dla kostek o długości ścianki 6cm, 9cm i 12cm. Nietrawione.



Rys. 97. Mikrostruktury żeliwa gatunku EN-GJS-500-7. Uzyskane z przekrojów prób kostek zalanych podczas wytopu nr 5.

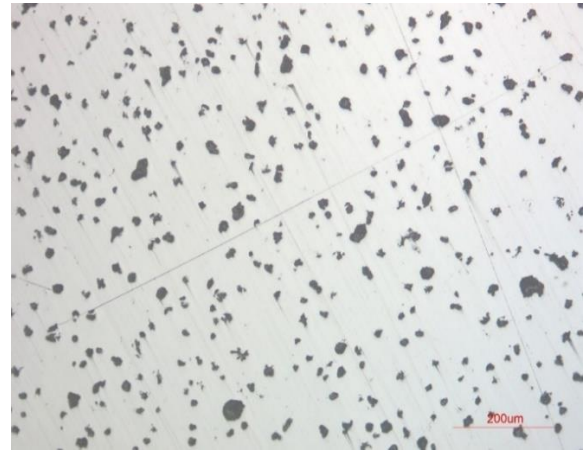
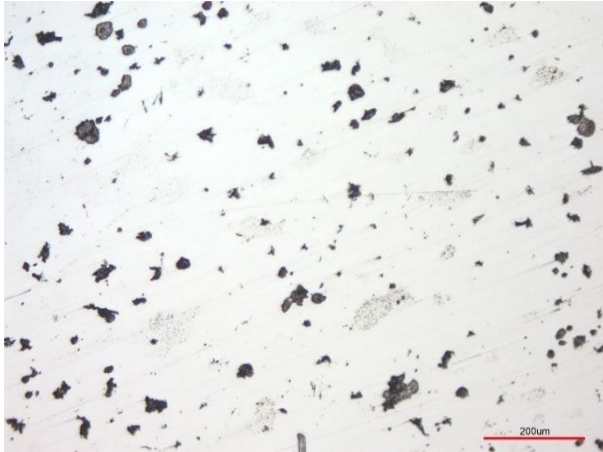
Wytop nr. 6: Gatunek EN-GJS-400-15

Mikrostruktury uzyskane dla kostek o długości ścianki 6cm, 9cm i 12cm. Nietrawione.

bez dodatku modyfikatora

6cm

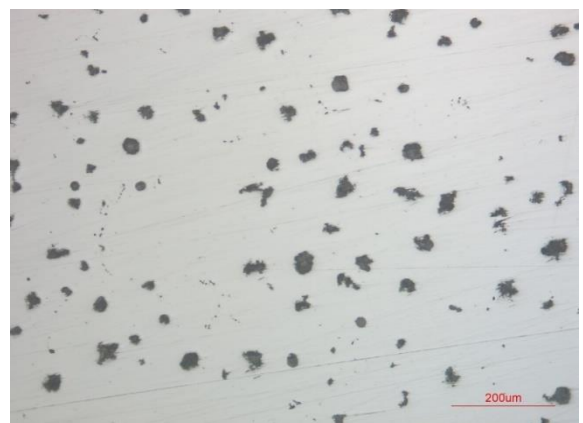
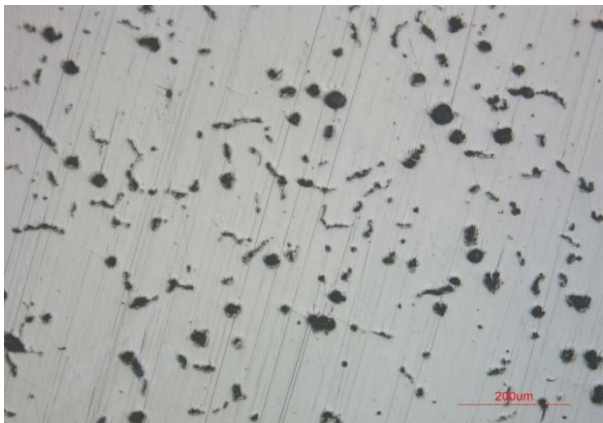
Z dodatkiem 0,0010 % modyfikatora



bez dodatku modyfikatora

9cm

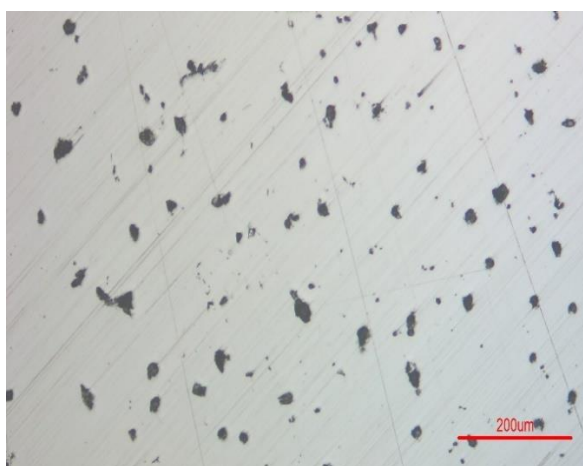
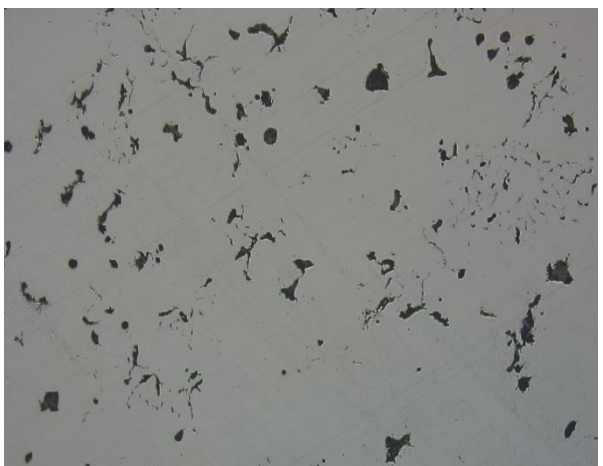
Z dodatkiem 0,0010 % modyfikatora



bez dodatku modyfikatora

12cm

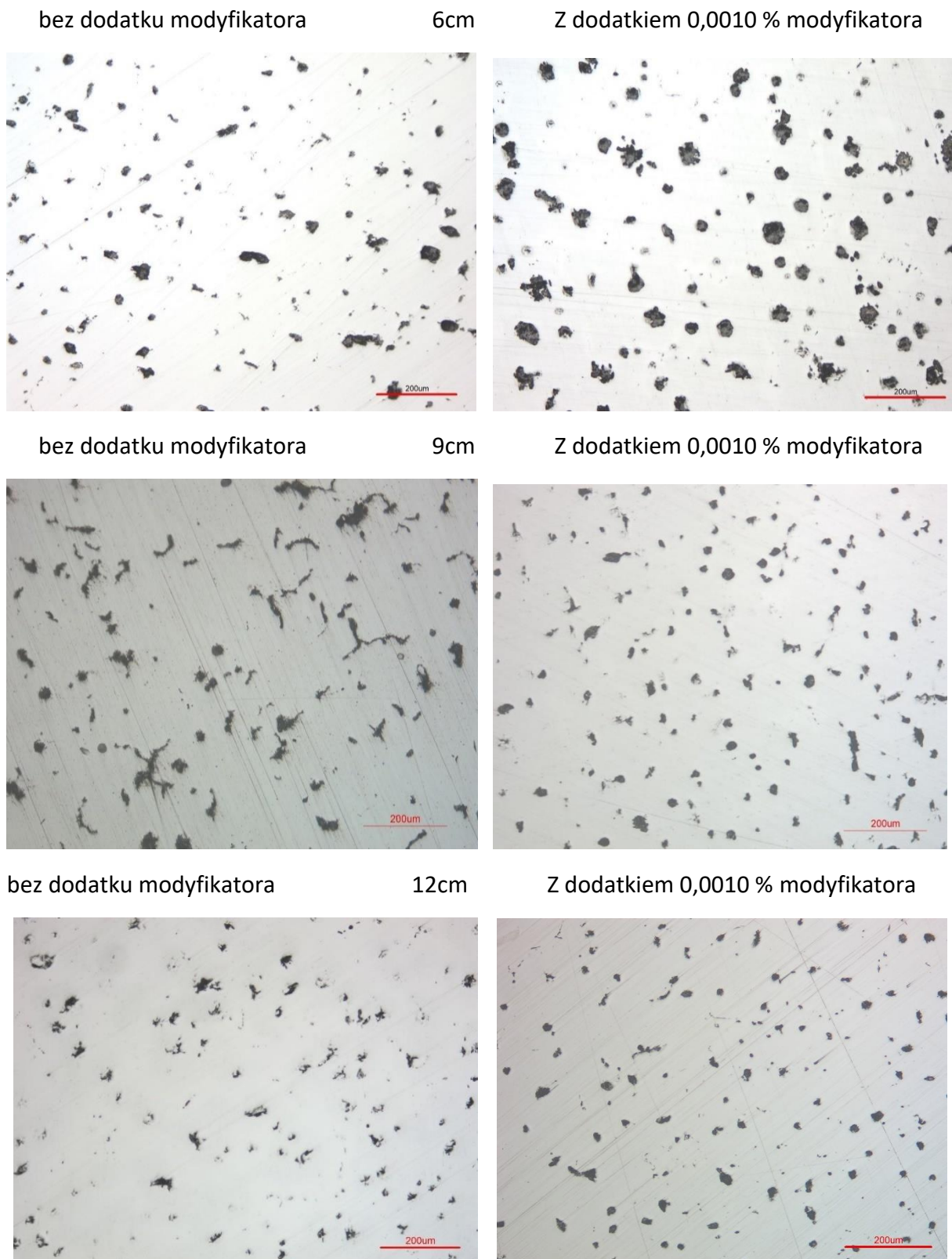
Z dodatkiem 0,0010 % modyfikatora



Rys. 98. Mikrostruktury żeliwa gatunku EN-GJS-400-15. Uzyskane z przekrojów prób kostek zalanych podczas wytopu nr 6.

Wytop nr. 6: Gatunek EN-GJS-500-7

Mikrostruktury uzyskane dla kostek o długości ścianki 6cm, 9cm i 12cm. Nietrawione.



Rys.99. Mikrostruktury żeliwa gatunku EN-GJS-500-7. Uzyskane z przekrojów prób kostek zalanych podczas wytopu nr 6.

Wyniki mikroskopii skaningowej uzyskane dla prób kostek

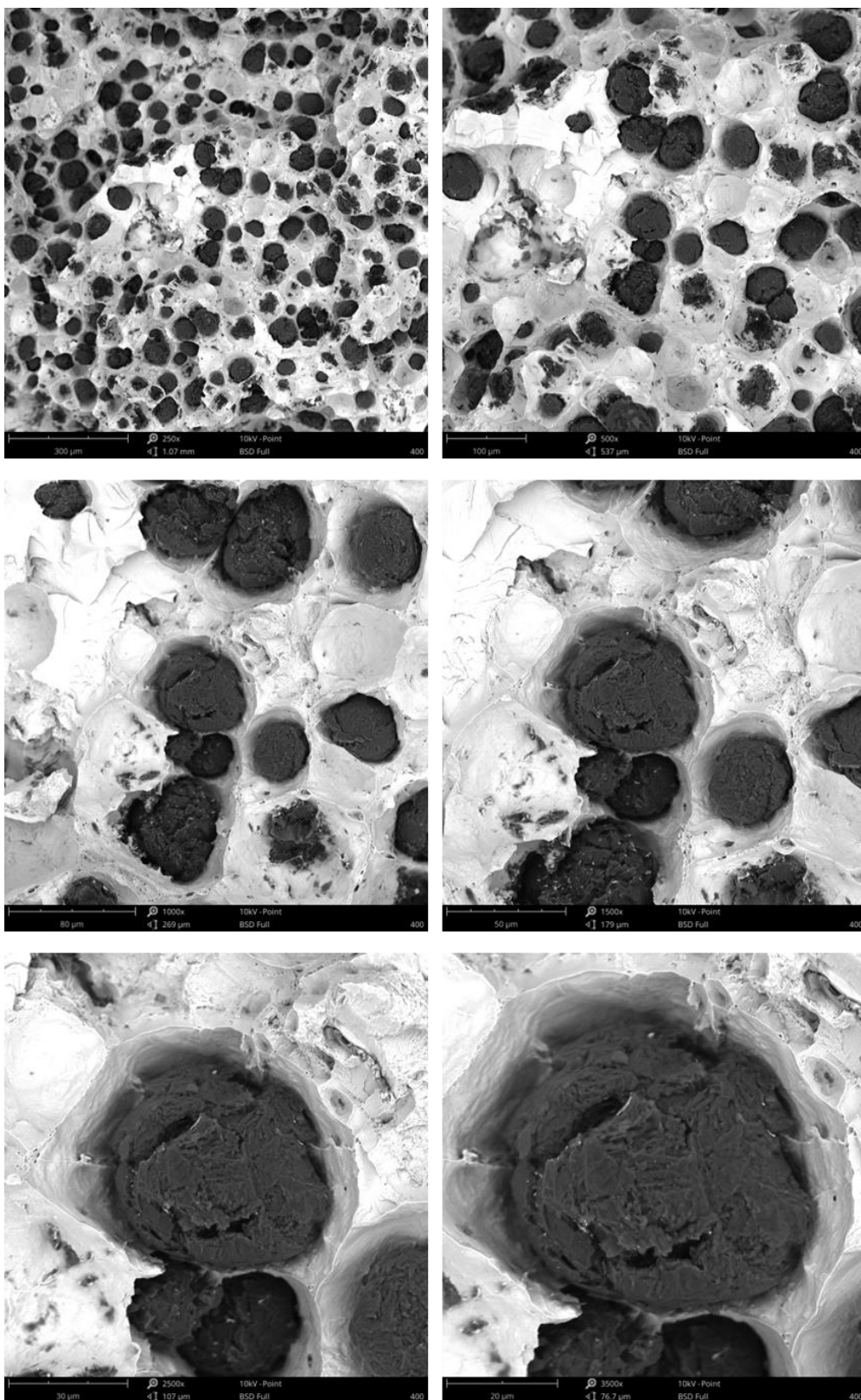
Podczas wytopu nr. 7 odlano trzy zestawy prób kostek, jeden zestaw obejmował trzy kostki o długości ścianki 6cm, 9cm i 12cm. z gatunków EN GJS 400 – 15, EN GJS 5007 i EN GJS 600-3. Do każdego zestawu prób modyfikacje przeprowadzono w taki sam sposób:

- modyfikacja pierwotna – modyfikator **FeSiBa** – dodawany, podczas spustu z pieca w ilości 0,010 % na tonę ciekłego metalu,
- modyfikacja wtórna – modyfikator **FeSiAlBi** – dodawany na strugę podczas zalewania formy w ilości 0,0012 % na tonę ciekłego metalu.

Z otrzymanych prób kostek wybrano przekroje najmniejszych kostek o długości boku 6cm, z wszystkich trzech gatunków oraz spreparowano z nich przełomy w celu obserwacji mikrostruktury, za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej. Analizy te przeprowadzono w celu potwierdzenia pozytywnego wpływu wybranego zestawu modyfikatorów na jakość grafitu sferoidalnego w odniesieniu do różnych gatunków żeliw sferoidalnych.

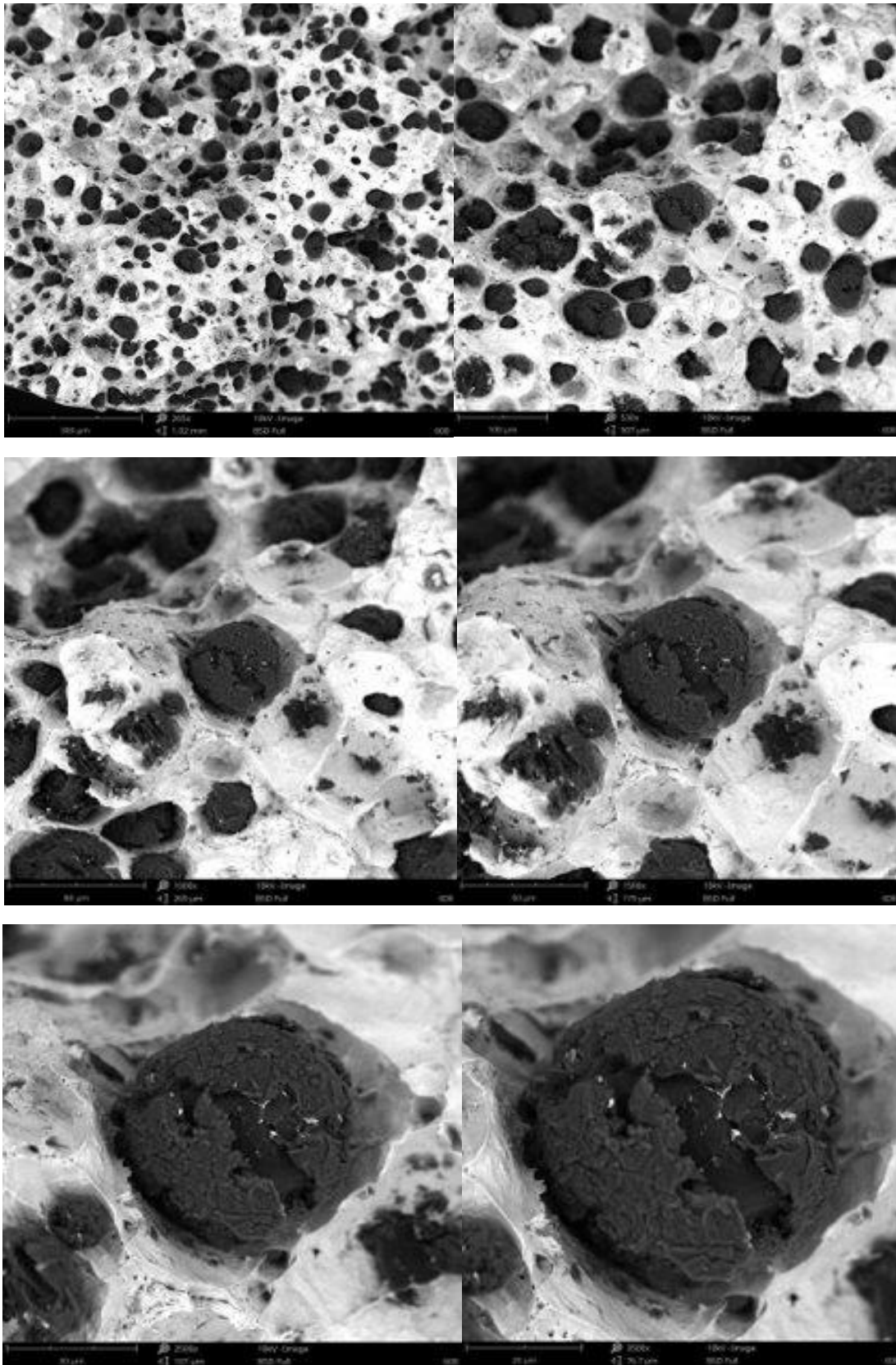
Obserwacji przełomów próbek dokonano na mikroskopie Phenom ProX. Obrazy przełomów dla poszczególnych wytopów przedstawiono na rysunkach 99-101.

Wytop nr. 7: Gatunek EN-GJS-400-15



Rys. 100. Mikrostruktury żeliwa gatunku EN-GJS-400-15. Uzyskane z przekrojów prób kostek zalanych podczas wytopu nr 7.

Wytop nr. 7: Gatunek EN-GJS-600-3



Rys.102. Mikrostruktury żeliwa gatunku EN-GJS-600-3. Uzyskane z przekrojów prób kostek zalanych podczas wytopu nr 7.

9.6 Wyniki analizy za pomocą tomografii komputerowej

Podczas wytopu nr 8 odlano po dwa zestawy prób kostek o długości boku 6cm i 9cm, z gatunków EN GJS 400-15 i EN GJS 500-7. Jeden zestaw obejmował dwie kostki w jednej formie. Obydwa zestawy były zalewane ciekłym metalem o tym samym składzie chemicznym. Pierwszy zestaw zalewany był bez dodatkowej modyfikacji jako metal wzorcowy, natomiast dla drugiego zestawu prób, zastosowano modyfikację, identycznie jak podczas wytopu numer 7, czyli według schematu:

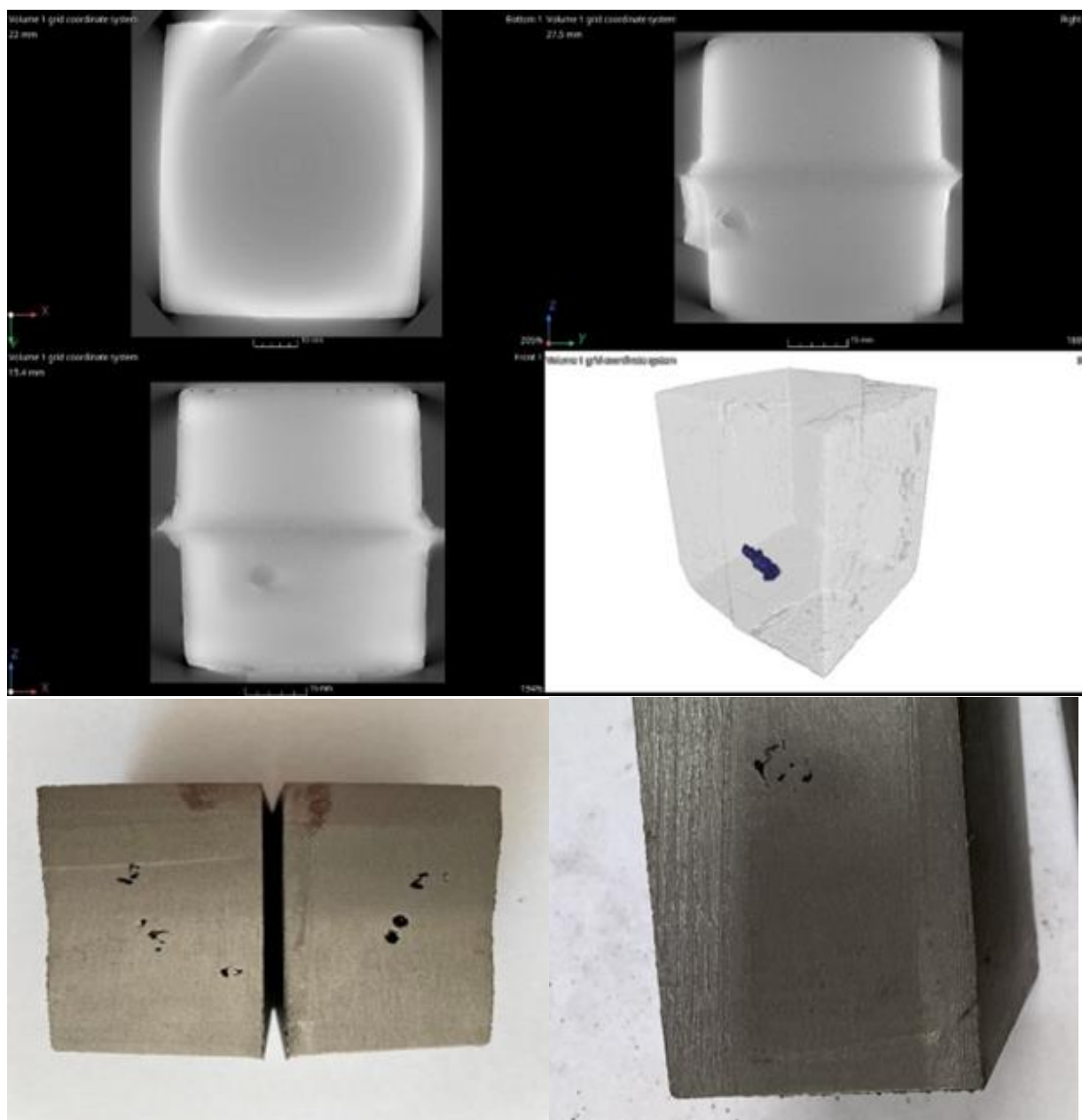
- modyfikacja pierwotna – modyfikator **FeSiBa** – dodawany, podczas spustu z pieca w ilości **0,010 %** na tonę ciekłego metalu,
- modyfikacja wtórna – modyfikator **FeSiAlBi** – dodawany na strugę podczas zalewania formy w ilości **0,0015 %** na tonę ciekłego metalu.

Następnie dokonano analizy jakości otrzymanych odlewów kostek. Dla prób kostek o długości ścianki 6cm (z uwagi na ograniczenia sprzętowe nie analizowano odlewów sześciennych o większych długościach ścianek) zdecydowano się przeanalizować występowanie ewentualnych wad wewnętrznych przy użyciu tomografu komputerowego. W badaniach użyto tomografu komputerowego Nikon X TH 225 ST2x wraz z oprogramowaniem. Metodę analizy oparto na algorytmie VGEasy Pore. Badania przeprowadzono w celu określenia wpływu zastosowanej modyfikacji na przebieg krystalizacji i jakość końcową „prób kostek”.

Zestawienie wyników z tomografii wraz z ich rzeczywistymi przekrojami przedstawiono na rys 102-105. Wyniki tomografii oraz przekroje próbek porównano pod kątem występowania wad odlewniczych i jakości powierzchni końcowej odlewu. Uzyskane wyniki zestawiono z wynikami otrzymanymi dla próbek bez dodatkowej modyfikacji w celu oceny jakości przeprowadzonego zabiegu dwuetapowej modyfikacji.

Wytop 8 Gatunek EN-GJS-400-15

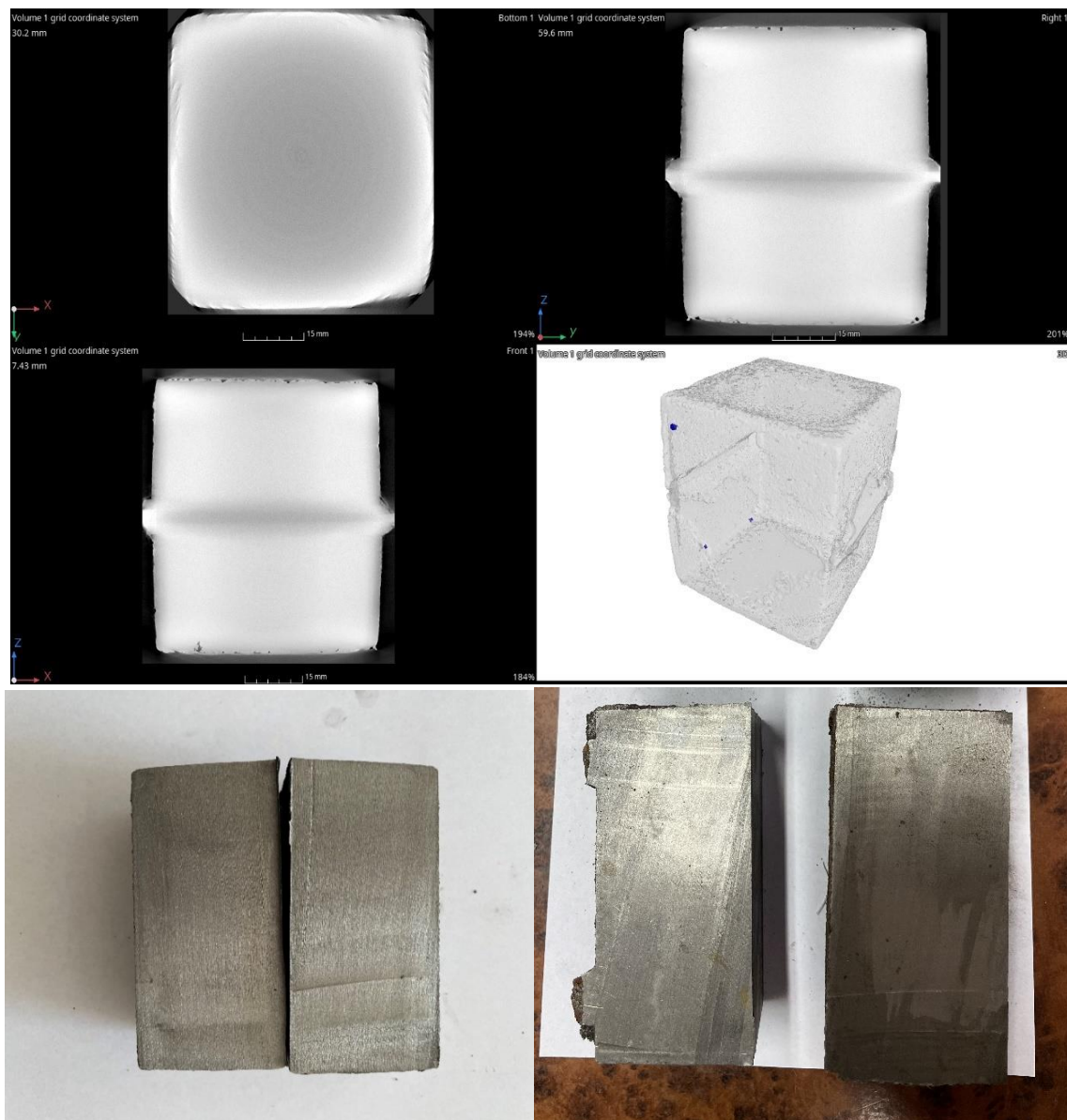
Bez dodatkowej modyfikacji



Rys. 103. Wyniki tomografii komputerowej uzyskane dla odlewów z żeliwa EN-GJS-400-15, z wytopu 8, bez dodatkowej modyfikacji, w zestawieniu z przekrojem brył tych samych odlewów w celu analizy wad skurczowych widocznych na wynikach z tomografii.

Wytop 8 Gatunek EN-GJS 400 -15

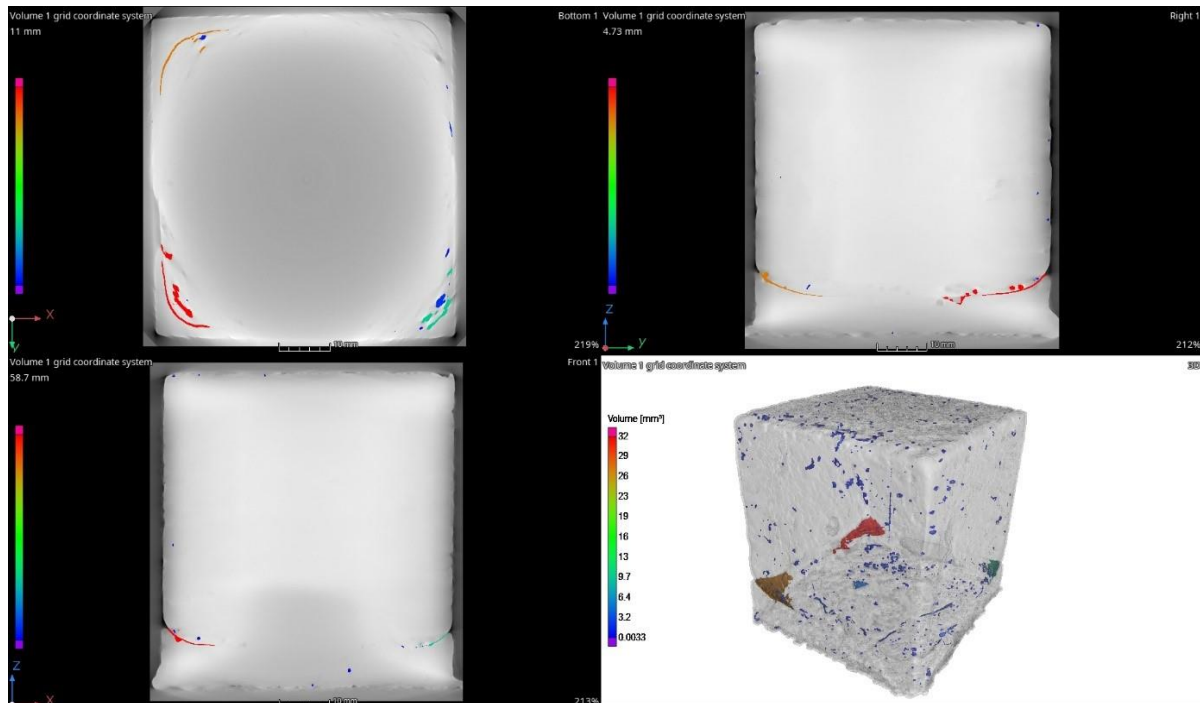
Z dodatkiem 0,010 % FeSiMb + 0,0015% FeSiBiAL



Rys. 104. Wyniki tomografii komputerowej uzyskane dla odlewów z tego samego żeliwa EN-GJS-400-15, z wytopu 8 z dodatkiem 0,010 % FeSiMb + 0,0015 % FeSiBiAL w zestawieniu z przekrojem brył tych samych odlewów w celu weryfikacji makrostruktury w przekroju próby kostki.

Wytop 8 Gatunek EN- GJS 500-7

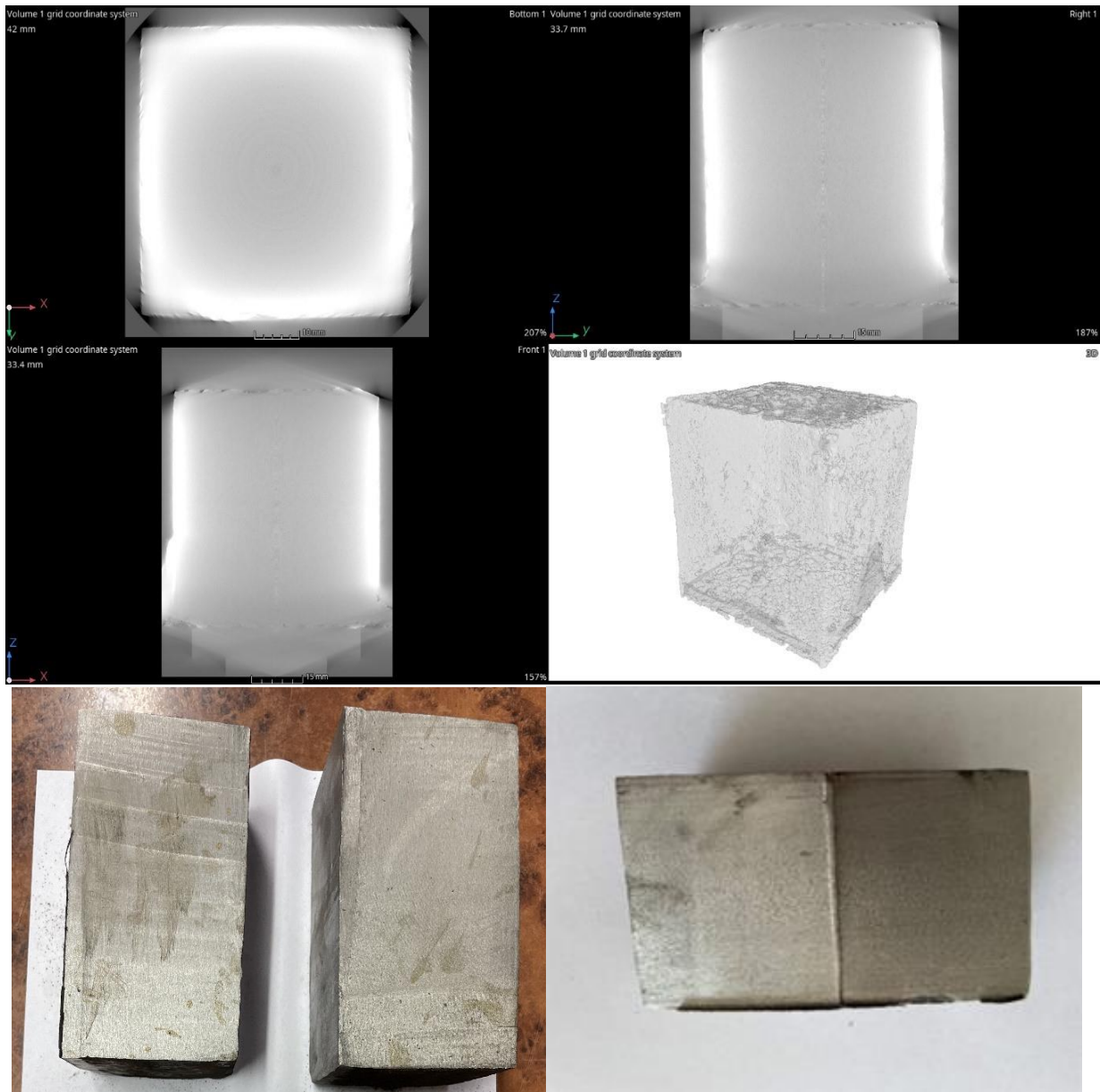
bez dodatkowej modyfikacji



Rys. 105. Wyniki tomografii komputerowej uzyskane dla odlewów z żeliwa EN-GJS-500-7, z wytopu 8, bez dodatkowej modyfikacji, w zestawieniu z przekrojem brył tych samych odlewów w celu analizy wad powierzchniowych widocznych na wynikach tomografii,

Wytop 8 Gatunek EN- GJS 500-7

Z dodatkiem modyfikatora Z dodatkiem 0,010 % **FeSiMb** + 0,0015 % **FeSiBiAl**



Rys. 106. Wyniki tomografii komputerowej uzyskane dla odlewów z tego samego żeliwa EN-GJS-500-7, z wytop 8 z dodatkiem 0,010 % **FeSiMb** + 0,0015 % **FeSiBiAl** w zestawieniu z przekrojem brył tych samych odlewów w celu weryfikacji makrostruktury w przekroju próby kostki.

9.7 Podsumowanie wyników przeprowadzonych badań

Podsumowanie analiz składów chemicznych uzyskany dla wszystkich próbek

Uzyskane składy chemiczne dla wszystkich wytopów mieściły się w normach produkcyjnych dla gatunków żeliw sferoidalnych EN-GJS-400-15, EN-GJS-500-7 i EN-GJS-600-3, co potwierdzają zarówno składy chemiczne jak i uzyskane dla próbek mikrostruktury oraz parametry wytrzymałościowe. Minimalne różnice w składach chemicznych dla poszczególnych wytopów, mieściły się w normach produkcyjnych, a wynikały ze specyfikacji warunków produkcyjnych odlewni wielkogabarytowej. Różnice w składach chemicznych były związane z różnymi dyspozycjami wsadowymi oraz różnicą w składach chemicznych złomów tworzących namiar wsadu do pieca podczas wytopów badawczych. Z uwagi na wyżej wymienione warunki produkcyjne wytopy eksperymentalne o charakterze wdrożeniowym musiały odbywać się w Odlewni RAFAMET, aby warunki badań nad wpływem modyfikatorów odpowiadały warunkom produkcyjnym odlewni.

Podsumowanie badań wytrzymałościowych

Podczas wytopów 1-4 sprawdzono wpływ 4 różnych modyfikatorów na wyniki wytrzymałościowe, uzyskane z zalewanych prób „Y”. Na każdym z wytopów zalano po 2 próby „Y” dla gatunków EN-GJS 400-15 i EN – GJS 500-7. W jednej zawsze był dodany badany modyfikator, natomiast druga była próba porównawczą – bez dodatkowej modyfikacji. Wyniki otrzymane przedstawiono w tabelach w celu łatwiejszego porównania otrzymanych wyników. Dodatkowo dla każdego badanego modyfikatora sporządzono zgłady metalograficzne z próby „Y”, w celu weryfikacji otrzymanej mikrostruktury. Podczas wytopów 5-8 otrzymane wyniki dotyczą połączonych modyfikatorów wytypowanych na podstawie wyników analizy termicznej w zestawieniu z wynikami wytrzymałościowymi i otrzymanymi mikrostrukturami próbek z wytopów 1-4. Poniżej w tabelach 48 i 49, przedstawiono porównanie wpływu modyfikatorów na uzyskane właściwości wytrzymałościowe otrzymane dla gatunków EN GJS 400 i EN GJS 500. Porównania wyników wytrzymałościowych dla próbek z modyfikatorem dokonano względem wyników otrzymanych dla próbek zalanych z metalu wzorcowego z tego samego składu chemicznego, bez dodatkowej modyfikacji.

Tabela 48 Porównanie wpływu modyfikacji na wyniki wytrzymałościowe otrzymane dla próbek z gatunku EN-GJS-400-15.

Wytopy 1		Rm	HB	A5
	400	443	156	13,60%
	+0,010% FeSiSr	522	174	12%
	Różnica (+ -)	79	18	-1,60%
Wytopy 2		Rm, MPa	HB	A5
	400	448	156	18,60%
	+0,010% FeSiMb	512	152	16%
	Różnica (+ -)	64	-4	-3%
wytopy 3		Rm, MPa	HB	A5
	400	471	159	11,60%
	+0,010% FeSiAlBi	485	156	15%
	Różnica (+ -)	14	-3	3%
wytopy 4		Rm, MPa	HB	A5
	400	390	148	20%
	+0,010 % FeSiAlLa	405	143	24%
	Różnica (+ -)	15	-5	4%

Tabela 49 Porównanie wpływu modyfikacji na wyniki wytrzymałościowe otrzymane dla próbek z gatunku EN-GJS-500-7.

wytopy 1		Rm, MPa	HB	A5
	500	545	179	10,20%
	+0,010% FeSiSr	570	174	12%
	Różnica (+ -)	25	-5	2%
wytopy 2		Rm, MPa	HB	A5
	500	512	174	13,80%
	+0,010% FeSiBa	522	179	12%
	Różnica (+ -)	10	5	-2%
wytopy 3		Rm, MPa	HB	A5
	500	639	195	5%
	+0,010% FeSiAlBi	573	179	9%
	Różnica (+ -)	-66	-16	4%
wytopy 4		Rm, MPa	HB	A5
	500	573	179	2,50%
	+0,010% FeSiAlLa	580	175	4,50%
	Różnica (+ -)	7	-4	2,00%

Podsumowanie wyników analizy termicznej

Wpływ modyfikacji na rejestrowane parametry krzepnięcia

Poniżej przedstawiono parametry krzepnięcia zarejestrowane podczas wytopów 1-4, dla gatunku EN GJS 400 – 15 i EN GJS 500-7 – lewa tabela to stop wzorcowy, natomiast prawa przedstawia parametry zarejestrowane w kubku pomiarowym z dodatkiem badanego modyfikatora.

Wytop 1 – Modyfikator Strontowy

Tabela 50 Parametry krystalizacji - Wytop 1 EN-GJS-400-15 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1164.15	TeStart	1149.89	TeMin	1137.88
TeMax	1141.07	TSolidus	1081.69	Rec	3.19
VPS	93.00	IGQ	35.77		

Tabela 51 Parametry krystalizacji - Wytop 1 EN-GJS-400-15 + 0,0010 % FeSiSr

Thermal Result					
TLiquidus	1163.56	TeStart	1154.53	TeMin	1147.15
TeMax	1149.23	TSolidus	1094.59	Rec	2.08
VPS	65.00	IGQ	55.79		

Tabela 52 Parametry krystalizacji - Wytop 1 EN-GJS-500-7 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1141.02	TeStart	1141.02	TeMin	1141.02
TeMax	1148.21	TSolidus	1090.18	Rec	7.20
VPS	107.00	IGQ	65.03		

Tabela 53 Parametry krystalizacji - Wytop 1 EN-GJS-500-7 + 0,0010 % FeSiSr

Thermal Result					
TLiquidus	1143.59	TeStart	1143.59	TeMin	1143.59
TeMax	1153.36	TSolidus	1098.93	Rec	9.78
VPS	53.00	IGQ	67.55		

Wytop 2 – Modyfikator Barowy

Tabela 54 Parametry krystalizacji - Wytop 2 EN-GJS-400-15 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1158.87	TeStart	1148.14	TeMin	1138.78
TeMax	1140.12	TSolidus	1084.87	Rec	1.34
VPS	89.00	IGQ	38.37		

Tabela 55 Parametry krystalizacji - Wytop 2 EN-GJS-400-15 + 0,0010 % FeSiBa

Thermal Result					
TLiquidus	1157.82	TeStart	1152.87	TeMin	1150.17
TeMax	1152.40	TSolidus	1095.90	Rec	2.23
VPS	66.00	IGQ	57.99		

Tabela 56 Parametry krystalizacji - Wytop 2 EN-GJS-500-7 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1146.06	TeStart	1146.06	TeMin	1146.06
TeMax	1147.54	TSolidus	1089.61	Rec	1.48
VPS	98.00	IGQ	77.62		

Tabela 57 Parametry krystalizacji - Wytop 2 EN-GJS-500-7 + 0,0010 % FeSiBa

Thermal Result					
TLiquidus	1149.71	TeStart	1149.71	TeMin	1149.71
TeMax	1152.03	TSolidus	1092.59	Rec	2.33
VPS	93.00	IGQ	64.19		

Wytop 3 – Modyfikator Bizmutowy

Tabela 58 Parametry krystalizacji - Wytop 3 EN-GJS-400-15 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1149.71	TeStart	1149.71	TeMin	1149.71
TeMax	1155.64	TSolidus	1100.16	Rec	5.93
VPS	55.00	IGQ	69.70		

Tabela 59 Parametry krystalizacji - Wytop 3 EN-GJS-400-15 + 0,0010% FeSiAlBi

Thermal Result					
TLiquidus	1142.24	TeStart	1142.24	TeMin	1142.24
TeMax	1147.75	TSolidus	1087.51	Rec	5.51
VPS	79.00	IGQ	76.64		

Tabela 60 Parametry krystalizacji - Wytop 3 EN GJS 500 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1206.50	TeStart	1179.55	TeMin	1144.66
TeMax	1145.83	TSolidus	1094.67	Rec	1.18
VPS	66.00	IGQ	49.02		

Tabela 61 Parametry krystalizacji - Wytop 3 EN-GJS-500-7 + 0,0010% FeSiAlBi

Thermal Result					
TLiquidus	1149.43	TeStart	1148.69	TeMin	1148.43
TeMax	1150.23	TSolidus	1097.75	Rec	1.80
VPS	81.00	IGQ	55.52		

Wytop 4 Modyfikator Lantanowy

Tabela 62 Parametry krystalizacji - Wytop 4 EN-GJS-400-15 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1144.21	TeStart	1144.21	TeMin	1144.21
TeMax	1147.91	TSolidus	1092.74	Rec	3.69
VPS	96.00	IGQ	62.51		

Tabela 63 Parametry krystalizacji - Wytop 4 EN-GJS-400-15 + 0,0010% FeSiAlLa

Thermal Result					
TLiquidus	1147.50	TeStart	1147.50	TeMin	1147.50
TeMax	1153.18	TSolidus	1099.47	Rec	5.68
VPS	54.00	IGQ	71.72		

Tabela 64 Parametry krystalizacji - Wytop 4 EN-GJS-500-7 - wzorcowy

Thermal Result					
TLiquidus	1206.50	TeStart	1179.55	TeMin	1144.66
TeMax	1145.83	TSolidus	1094.67	Rec	1.18
VPS	66.00	IGQ	49.02		

Tabela 65 Parametry krystalizacji - Wytop 4 EN-GJS-500-7 + 0,0010% FeSiAlLa

Thermal Result					
TLiquidus	1202.33	TeStart	1172.89	TeMin	1136.10
TeMax	1137.17	TSolidus	1090.39	Rec	1.07
VPS	83.00	IGQ	28.90		

Przedstawione powyżej parametry krystalizacji zarejestrowane podczas wytopów 1-4, pokazują wpływ zastosowania poszczególnych modyfikatorów na zmianę wartości poszczególnych parametrów krystalizacji względem parametrów rejestrowanych w kubku wzorcowym zalewanym w tym samym czasie, tym samym ciekłym metalem bez dodatkowej modyfikacji. Na podstawie parametru TLiquidus można wywnioskować, że modyfikatory z wytopów 3 i 4 (FeSiAlBi i FeSiAlLa) obniżają temperaturę TLiquidus oraz nie wpływają na rekalescencję, dlatego lepiej się sprawdzają jako modyfikatory wtórne, podawane na strugę lub zbiornik w drobnej frakcji, krótko przed zalewaniem formy. Odpowiedzialne za kształt i ilość wydzieleni grafitu sferoidalnego. Potwierdza to również ich wpływ na parametr TeStart czyli startu krystalizacji, obydwa modyfikatory obniżają ten parametr, co jest pożądane w przypadku produkcji odlewów grubościennych. Ponad obniżenie tego parametru świadczy o tym, że krystalizacja ciekłego metalu przebiega blisko punktu eutektycznego, co wynika ze składu chemicznego charakterystycznego stopów okołoeutektycznych, w których krystalizacja austenitu i jego partnera eutektycznego grafitu rozpoczyna się w tym samym momencie. Efektem takiej krystalizacji przeważnie jest wysokojakościowa struktura nie wykazująca dużych ziaren austenitu pierwotnego, pokłosiem czego są odpowiednio wysokie parametry wytrzymałościowego takiego stopu.

Na podstawie parametrów Te Min oraz parametru Te Start, czyli minimalnej temperatury krystalizacji i startu krystalizacji modyfikatory z wytopów 1 i 2 (FeSiBa i FeSiSr) podwyższają temperaturę startu krystalizacji, jednocześnie podwyższając minimalną temperaturę krystalizacji, co świadczy o tym, że bardzo dobrze sprawdzają się jako modyfikator pierwotny odpowiedzialny za modyfikację struktury pierwotnej, czyli austenitu. Modyfikatory te podawane są w grubszej frakcji do złomu podczas topienia lub do spustu pieca podczas przelewania do kadzi zalewowych. Modyfikatory te są uniwersalne i mogą być stosowane do żeliwa szarego i sferoidalnego. Ponieważ ich główne działanie to rozdrobnienie struktury austenitu pierwotnego, świadczy o tym również ich wpływ na parametr rekalescencji. Obydwa modyfikatory wyraźnie podwyższają jego wartość.

Wpływ modyfikacji na ilość i jakość wydzieliń grafitu sferoidalnego

Dla wszystkich zglądów metalograficznych sporządzonych z próbek kostek zalewanych podczas wytopów 5 i 6 dokonano analizy gęstości wydzieliń grafitu sferoidalnego na wyznaczonym obszarze zglądu. Wyznaczono prostokąt odpowiadającym rozmiarom 400 na 200 μm i wyliczono ilość wydzieliń znajdujących się wewnątrz obszaru lub przecinających się z liniami stanowiącymi kontur obszaru. Przykładowy obszar pokazano na zdjęciu poniżej.

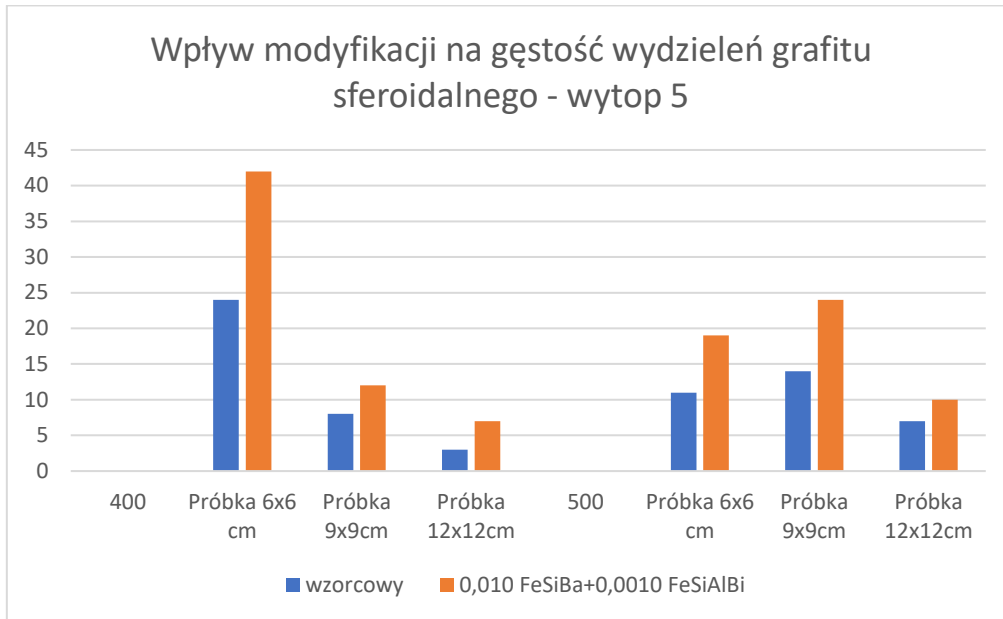


Rys. 107. Obszar do pomiaru gęstości wydzieliń grafitu sferoidalnego, wyznaczony na przykładowym zglądzie.

Poniej w tabeli przedstawiono wyniki ilości wydzieliń grafitu sferoidalnego wyznaczonego dla mikrostruktur uzyskanych z wszystkich próbek kostek zalanych podczas wytopów 5 i 6.

Tabela 66 Liczba wydzieliń grafitu, wyznaczonego dla zglądów z wytopu 5.

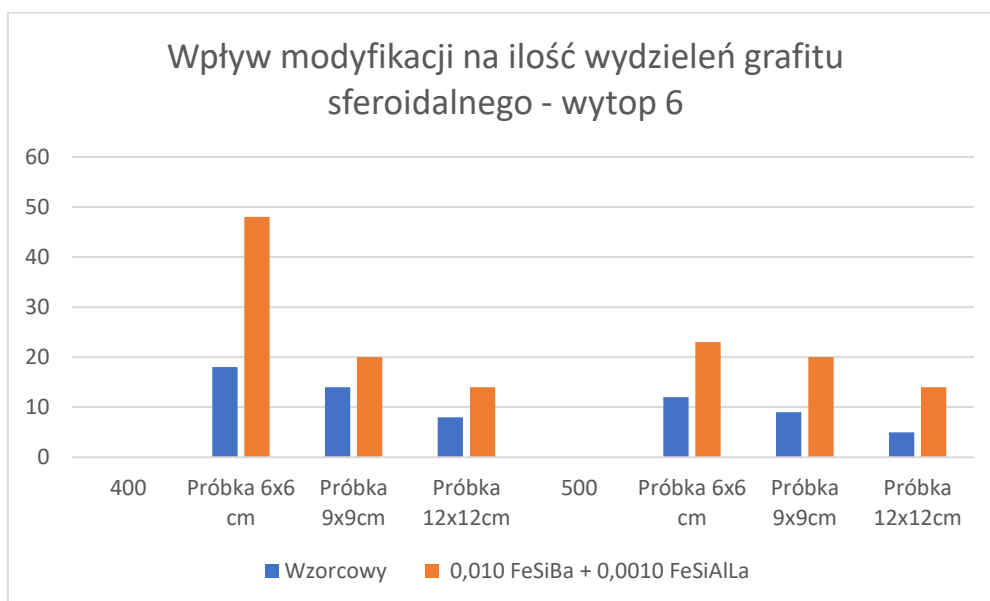
wytop nr 5	wzorcowy	+ modyfikator
400		
Próbka o dł. Boku 6cm	24	42
Próbka o dł. Boku 9cm	11	18
Próbka o dł. Boku 12cm	3	7
500		
Próbka o dł. Boku 6 cm	11	32
Próbka o dł. Boku 9cm	14	24
Próbka o dł. Boku 12cm	7	13



Rys. 108. Diagram, przedstawiający wpływ modyfikacji na gęstość wydzieleni grafitu sferoidalnego dla wytopu 5.

Tabela 67 Liczba wydzieleni grafitu, wyznaczonego dla zglądów z wytopu 6.

wytop nr 6	Wzorcowy	+ modyfikator
400		
Próbka o dł. Boku 6cm	18	48
Próbka o dł. Boku 9cm	14	20
Próbka o dł. Boku 12cm	8	14
500		
Próbka o dł. Boku 6cm	12	35
Próbka o dł. Boku 9cm	9	24
Próbka o dł. Boku 12cm	5	14



Rys. 109. Diagram, przedstawiający wpływ modyfikacji na gęstość wydzieliń grafitu sferoidalnego dla wytopu 6.

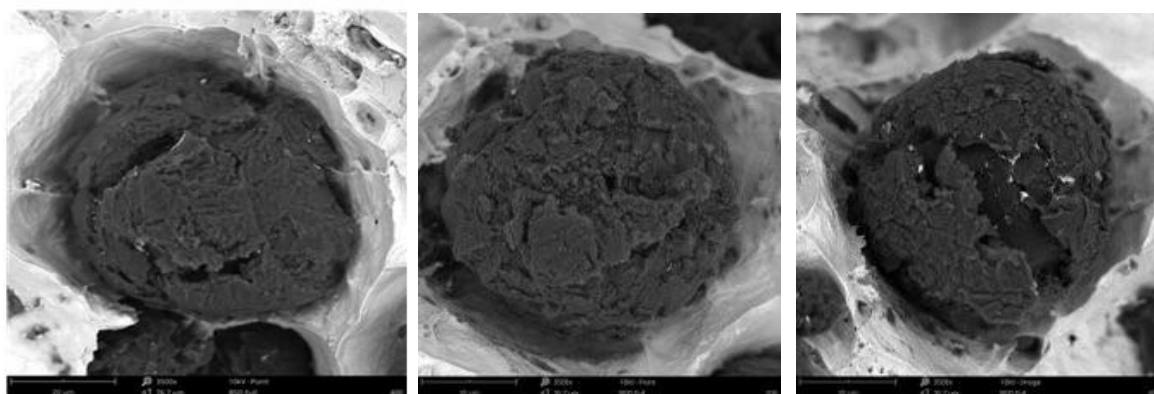
Badania wykazały znaczny wzrost liczby sferoidów dla próbek z zastosowaniem dwuetapowej modyfikacji. Szczególnie interesujące są wyniki zarejestrowane dla kostek o długości ścianki 9cm i 12cm. Analiza zgładów metalograficznych potwierdza, pozytywny wpływ modyfikacji pierwotnej za pomocą modyfikatora FeSiBa, co potwierdzają odległości między wydzieleniami grafitu sferoidalnego oraz rozmiar samych sferoidów. Bardzo dobrym połączeniem w zabiegu modyfikacji okazało się być zastosowanie do modyfikacji wtórnej modyfikatorów FeSiAlBi i FeSiAlLa. Zastosowanie zarówno jedno i drugiego modyfikatora wpłynęło pozytywnie na kształt i ilość wydzieliń grafitu sferoidalnego, co dodatkowo potwierdzono obserwacją przełomów za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

Poniżej na rys. 110 przedstawiono obrazy zarejestrowane dla wszystkich trzech gatunków.

1. EN GJS 400 – 15

2 EN GJS 500 – 7

3. EN GJS 600 - 3



Rys. 110. Obrazy z mikroskopu skaningowego pokazujące topografie kulki grafitu sferoidalnego, x 3500

Analiza obrazów potwierdza regularny kształt kulek grafitu oraz jednorodny ich rozmiar, grafit tego rodzaju jest pożądany w produkcji odlewów grubościennych, ponieważ zapewne

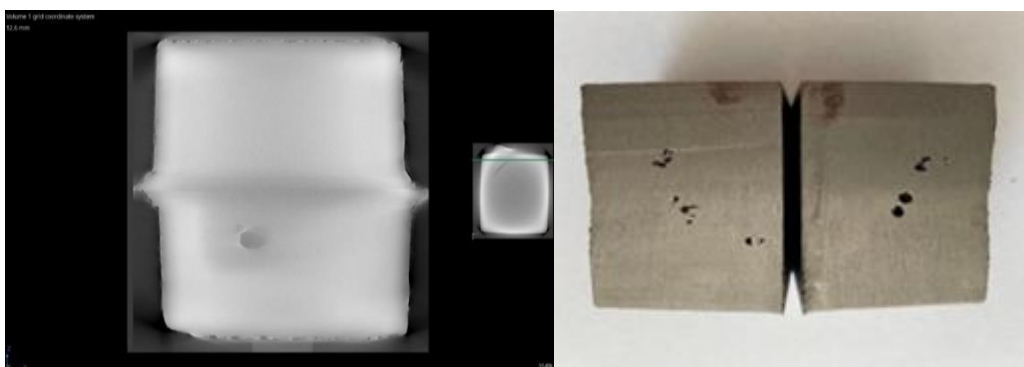
dobre właściwości użytkowe odlewu. Analiza za pomocą elektronowej mikroskopii skaningowej potwierdziła uniwersalne zastosowanie połączenia modyfikatorów **FeSiBa** i **FeSiAlBi** do poprawy przebiegu krystalizacji zarówno okołoeutektycznego gatunku jakim jest EN-GJS-400-15, z uwagi na swoją ferrytyczną osnowę, jak również bardziej podeutektycznych gatunków żeliw (EN-GJS-500-7 i EN-GJS-600-3), charateryzujących się osnową ferrytyczno-perlityczną.

Podsumowanie wyników analizy tomografii komputerowej

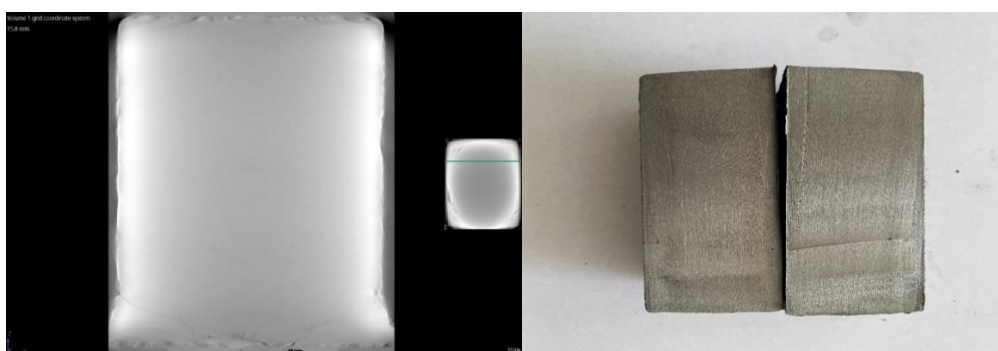
Ostatnim etapem badań była analiza z wykorzystaniem tomografii komputerowej, prób kostek odlanych podczas wytopu nr 8.

Wytop 8 EN-GJS-400-15

EN-GJS-400-15 - Metal wzorcowy



EN-GJS-400-15 Z dodatkiem 0,010% **FeSiBa** + 0,0015% **FeSiAlBi**



Rys.111. Porównanie wyników tomografii komputerowej z prawdziwym przekrojem próby kostki.

Dla próby kostki zalanej z gatunku EN GJS 400-15 udało się udokumentować wpływ modyfikacji na jakość metalurgiczną ciekłego żeliwa, co wpłynęło na uniknięcie powstawania wady skurczowej jak w przypadku ciekłego stopu bez dodatkowej modyfikacji. Obydwie kostki były zalewane z tej samej kadzi, skład chemiczny był taki sam w obydwóch przypadkach, natomiast jak można wywnioskować, ze zdjęcia (Rys 111.) krystalizacja w przypadku próby kostki z dodatkiem modyfikatora 0,010% **FeSiBa** + 0,0015% **FeSiAlBi** przebiegła znacznie korzystniej o czym świadczy brak wad skurczowych, co potwierdza zdjęcie przekroju próby kostki. Dla prób kostek zalanych z gatunku EN-GJS-500-7 modyfikacja również, przyczyniła się

do poprawy jakości struktury końcowej próby kostki, ponadto próby kostki z gatunku EN GJS 500 były zalewane z niższej temperatury niż, te z gatunku EN-GJS-400-15, co dla kostek bez dodatkowej modyfikacji wpłynęło na powstanie wady w postaci niedolanej krawędzi dolnej kostki. Próba z modyfikatorem tym razem również charakteryzuje się znacznie lepszą jakością końcową, jej przekrój podobnie jak w przypadku kostki z gatunku EN-GJS-400-15 jest czysty i nie wykazuje, żadnych wad odlewniczych.

9.8 Przykład wdrożenia w postaci opracowanej technologii modyfikacji w procesie produkcyjnym

Dotychczas w praktyce produkcyjnej ODLEWNI RAFAMET proces modyfikacji obejmował modyfikację pierwotną podczas spustu z pieca metalu przed sferoidyzacją. Dodatkowo stosowano modyfikację wtórną poprzez podawanie modyfikatora w drucie, od razu po zakończeniu podawania sferoidyzatora. Proces ten był wystarczająca dla uzyskania wymaganej jakości odlewów z żeliwa sferoidalnego o masie jednostkowej poniżej 8000 kg. Modernizacja stanowiska do sferoidyzacji, znacząco zwiększyła możliwości produkcyjne Odlewni RAFAMET, umożliwiając produkcję odlewów z żeliwa sferoidalnego o masie jednostkowej od 30 do 35 Mg. Wymagania stawiane przez odbiorców odlewów z branży przemysłu maszynowego spowodowały konieczność wprowadzenia nowego podejścia do procesu produkcji tak dużych odlewów z żeliwa sferoidalnego. Aby spełnić wszelkie wymagania związane z wysoką jakością mikrostruktury i właściwościami użytkowymi produkowanych odlewów. Do głównych problemów związanych z produkcją odlewów grubościennych zaliczamy znacznie wydłużony czas krystalizacji, co wpływa na niską wartość przechłodzenia ciekłego stopu, co generuje problemy z jakością produkowanych odlewów. Drugim aspektem jest określony czas działania pierwiastków modyfikujących i sferoidyzujących. Zbyt długie przetrzymywanie ciekłego metalu w kadzi lejniczej związane np. w modyfikacją za pomocą przewodu elastycznego, podawanego po przewodzie wypełnionym magnezem, znacznie wydłużało proces, a nadmiar przewodu dodatkowo wpływał negatywnie na temperaturę ciekłego metalu, powodując gorszy uzysk magnezu, niższą temperaturę zalewania oraz zwiększa ilość zanieczyszczeń na lustrze ciekłego metalu w postaci nadmiaru żużla. Postanowiono zoptymalizować proces modyfikacji, co stanowiło podwaliny do realizacji projektu wdrożeniowego którego teza stawia sobie za cel: optymalizację procesu produkcyjnego mającą na celu poprawę skuteczności zabiegu modyfikacji odlewów grubościennych z żeliwa sferoidalnego. Spowoduje to poprawę właściwości produkowanych odlewów oraz ograniczy występowanie wad odlewniczych. Założono, że optymalizacja procesu modyfikacji będzie miała szerokie zastosowanie podczas produkcji przemysłowej różnych gatunków żeliw sferoidalnych.

Badania prowadzone w ramach projektu obejmujące analizy mikrostruktur, składów chemicznych, właściwości mechanicznych oraz analiz tomografii komputerowej, dostarczyły danych do opracowania i przetestowania metodyki modyfikacji odlewów grubościennych i zaowocowały wdrożeniem tej metody do procesu produkcyjnego, czego dwa przykłady przedstawiono poniżej.

Przykład 1 – Gatunek żeliwa: EN GJS 600-3.

Odlew Stołu – element obrabiarki karuzelowej, masa odlewu brutto – 32 000 kg

metodyka modyfikacji:

- **modyfikacja pierwotna** – modyfikator **FeSiBa** – dodawany, podczas spustu z pieca w ilości **0,0081 %** na tonę ciekłego metalu. Podczas spustów metalu wyjściowego podano łącznie 260 kg modyfikatora,

- **modyfikacja wtórna** – modyfikator **FeSiAlBi** – dodawany na strugę podczas zalewania formy w ilości 0,0010% na tonę ciekłego metalu. Podczas zalewania formy podano 30kg modyfikatora wtórnego. Podczas zalewania modyfikator wsypywano na strugę specjalnym kubkiem zamocowanym na wysięgniku, aby wyeliminować wpływ promieniowania temperatury ciekłego metalu podczas procesu zalewania.



Rys. 112. Odlew stołu z żeliwa sferoidalnego, wytworzony w Odlewni RAFAMET.

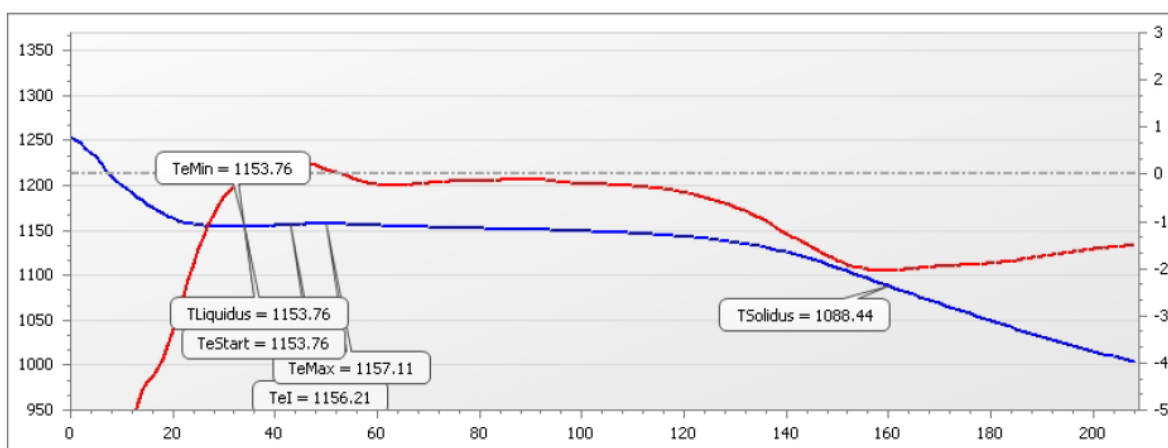
Technologia wytopu obejmowała, 6 spustów metalu wyjściowego do dwóch kadzi lejniczych. Kadź pierwsza – duża – kadź smukła do sferoidyzacji o pojemności 30 Mg. Kadź druga – mała, kadź smukła o pojemności 6 Mg. Proces sferoidyzacji przeprowadzono metodą przewodu elastycznego (prowadzony za pomocą 3 przewodów elastycznych wypełnionych sferoidyzatorem).



Rys.113. Proces sferoidyzacji metalu, przed zalaniem stołu.

Parametry krystalizacji, wyniki wytrzymałościowe oraz analizy mikrostruktur uzyskanych dla odlewu przedstawiono poniżej na Rys. 114.

Wyniki analizy termicznej



Thermal Result					
TLiquidus	1153.76	TeStart	1153.76	TeMin	1153.76
TeMax	1157.11	TSolidus	1088.44	Rec	3.36
VPS	141.00	IGQ	65.00		

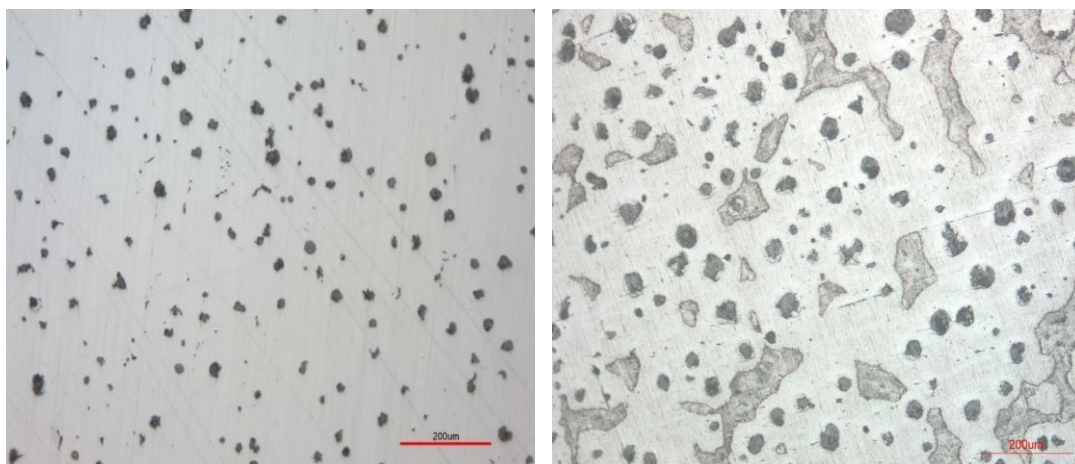
Rys.114 Wyniki analizy termicznej uzyskane z metalu, z którego zalano stół

Wyniki analizy składu chemicznego i właściwości mechaniczne

Tabela 68 Skład chemiczny i właściwości mechaniczne, uzyskane dla żeliwa, z którego zalewano stół

C	Si	Mn	S	P	Mg	Ni	Cu	Sn	CE	S.C.
3,39	2,44	0,48	0,009	0,027	0,039	0,033	0,52	0,016	4,17	0,97
EN GJS 600 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlBi										
Rm, MPa				HB				A5		
670				235				3 %		

Wyniki analizy mikrostruktury



Rys.115. Obrazy mikrostruktury uzyskane z próbek przylanych do odlewu stołu, po lewej stronie bez trawienia, po prawej tawiona Nitalem.

Przykład 2 – Gatunek żeliwa: EN GJS 350 – 22

Odlew obudowa korbowodu, masa odlewu brutto – 30 000 kg

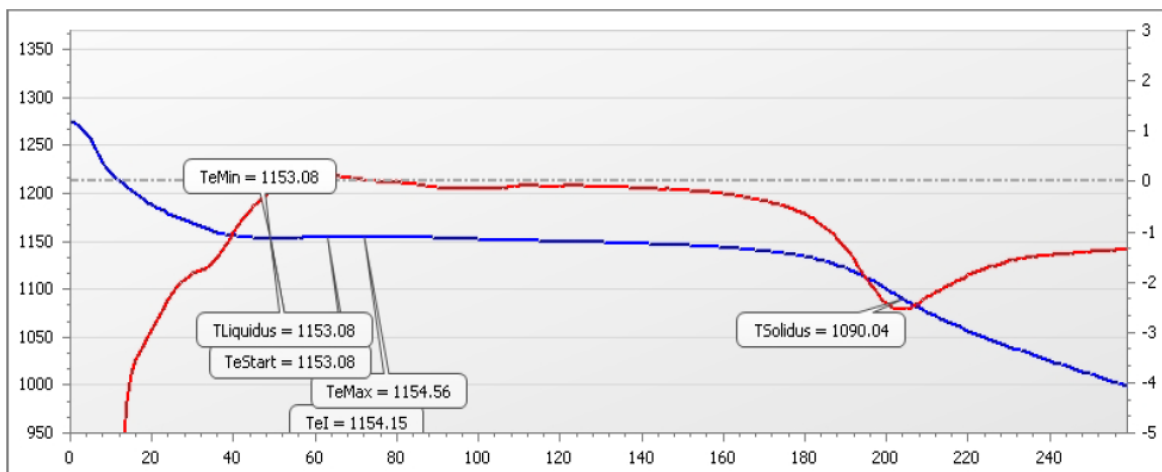
metodyka modyfikacji:

- **modyfikacja pierwotna** – modyfikator **FeSiBa** – dodawany, podczas spustu z pieca w ilości **0,0050 %** na tonę ciekłego metalu. Podczas spustów metalu wyjściowego podano łącznie 150 kg modyfikatora,
- **modyfikacja wtórna** – modyfikator **FeSiAlLa** – dodawany na strugę podczas zalewania formy w ilości **0,00083%** na tonę ciekłego metalu. Podczas zalewania formy podano 25 kg modyfikatora wtórnego. Podczas zalewania modyfikator wsypywano na strugę specjalnym kubkiem o określonej pojemności zamocowanym na wysięgniku, aby wyeliminować wpływ promieniowania temperatury ciekłego metalu podczas procesu zalewania.



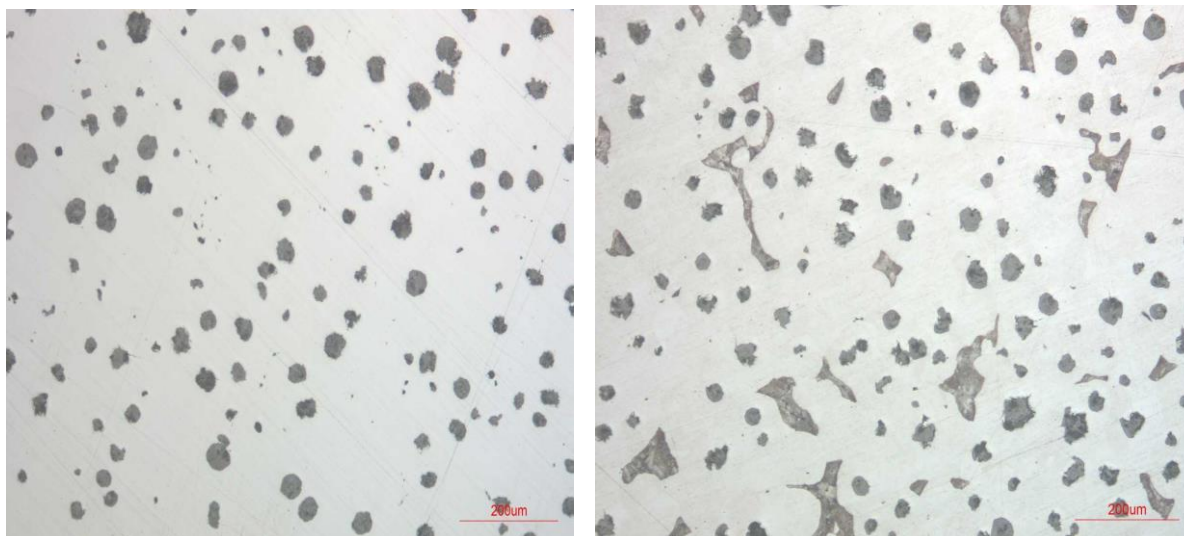
Rys. 116. Odlew obudowy korbowodu z żeliwa sferoidalnego, wytworzony w Odlewni RAFAMET.

Wyniki analizy termicznej



Rys. 117. Wyniki analizy termicznej uzyskane z metalu, z którego zalano obudowę korbowodu.

Wyniki analizy mikrostruktury



Rys.118. Obrazy mikrostruktury uzyskane z próbek przylanych do odlewu stołu, po lewej stronie bez trawienia, po prawej tawiona Nitałem.

właściwości mechaniczne

Tabela 69. i właściwości mechaniczne, uzyskane dla żeliwa, z którego zalewano odlew obudowy korbowodu.

EN GJS 350 z modyfikatorem FeSiBa + FeSiAlLa		
Rm, MPa	HB	A5
398	119	24 %

10 Wnioski końcowe

Efektom zaprezentowanych w pracy analiz (począwszy od studium literatury, które było punktem wyjściowym do rozwiązania problemu badawczo-wdrożeniowego), a kończąc na badaniach własnych oraz interpretacji uzyskanych wyników, poniżej przedstawiono kilka najważniejszych wniosków, które potwierdzają słuszność postawionej tezy badawczej, oraz w sposób syntetyczny dokumentują realizację celów szczegółowych wyznaczonych w pracy:

- na podstawie parametru T_{likwidus} można wnioskować, że modyfikatory z wytopów 3 i 4 (FeSiAlBi i FeSiAlLa) obniżają temperaturę T_{likwidus} oraz nie wpływają na rekalescencję, dlatego lepiej się sprawdzają jako modyfikatory wtórne, podawane na strugę lub zbiornik w drobnej frakcji, krótko przed wypełnieniem formy odlewniczej ciekłym stopem,

- zastosowanie modyfikacji dwuetapowej z wykorzystaniem wytypowanych modyfikatorów pozwoliło na znaczną poprawę jakości odlewów wielkogabarytowych oraz ograniczyło zużycie materiałów krytycznych,

- ograniczenie ilości odlewów zabrakowanych bezpośrednio przekłada się na zmniejszone koszty produkcji oraz poprawia wskaźniki środowiskowe Odlewni,

- zabieg modyfikacji należy odpowiednio dobrać do procesu, może on przeciwdziałać negatywnemu wpływowi przegrzewania, które często jest wymuszane przez warunki produkcyjne odlewów grubościennych. Zastosowanie modyfikatorów, w których występują pierwiastki odtleniające takie jak Al lub Ca, ma korzystny wpływ na przedłużenie działania efektu modyfikacji, wobec wydłużonego czasu krystalizacji jaki towarzyszy krzepnięciu odlewów grubościennych o dużej masie jednostkowej,

- zaproponowana w pracy optymalizacja procesu modyfikacji (w warunkach Odlewni Rafamet) przyniosła pozytywne wyniki również w odniesieniu do innego gatunku żeliwa (EN-GJS-350-22), które nie było przedmiotem badań szczegółowych w niniejszej pracy. Jest to wymierny efekt wdrożenia do praktyki przemysłowej opracowanych rozwiązań.

Bibliografia

- [1] Sobczak J. „*Poradnik odlewnika*” - Tom 1, Wydawnictwo Stowarzyszenia Technicznego Odlewników Polskich
- [2] Fraś E. „*Krystalizacja metali*”. Wydawnictwo Naukowo – Techniczne, Warszawa, 2003.
- [3] Podrzucki Cz. Kalata Cz. „*Metalurgia i odlewnictwo żeliwa*”. Wyd. II, Wydawnictwo Śląsk, 1976.
- [4] Blicharski M. „*Wstęp do Inżynierii Materiałowej*” Wyd. I. Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001.
- [5] Dobrzański L.A. „*Metaloznawstwo z podstawami nauki o materiałach*”; Wydanie V zmienione; Wydawnictwo Naukowo Techniczne, 1999.
- [6] Fraś E. Podrzucki Cz. „*Żeliwo modyfikowane*”. Wyd. Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica, Kraków, 1981.
- [7] Mutwil J. Kujawa K. „*Podstawy metody analizy termiczno – derywacyjnej (ATD)*”. Wydział Mechaniczny Instytut Informatyki i Zarządzania Produkcją Zakład Inżynierii Jakości, Uniwersytet Zielonogórski, 2006.
- [8] Stawarz M. Szajnar J. Wójtowicz C. „*Metoda ATD jako sposób oceny jakości żeliwa sferoidalnego gatunku EN-GJS-400-15*” Zakład Odlewnictwa, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Wydział Mechaniczny Technologiczny, Politechnika Śląska Gliwice.
- [9] Jura S. „*Istota metody ATD. Nowoczesne metody oceny jakości stopów*”. PAN-Katowice, Instytut Odlewnictwa Pol. Śl. 1985
- [10] Instrukcja obsługi programu „*Itaca 8- Melt Deck*”, ProService Srl – Via Cornara 2L, 35010 Massanzago (PD) ITALY
- [11] Zych J. „*Analiza wad odlewów*” Wyd.III – poprawione, Wydawnictwo AGH, Kraków, 2015.
- [12] „*The SORELMETAL Book of Ductile Iron*”, Wydano nakładem Metals Minerals Sp. z o.o . Warszawa, 2006.
- [13] Guzik E. „*Procesy uszlachetniania żeliwa wybrane zagadnienia*”, Archiwum Odlewnictwa, 2001.
- [14] Podrzucki C. „*Żeliwo struktura własności zastosowanie*”. Tom drugi, Wydawnictwo STOP, Kraków 1991.

- [15] Nowak J. Rozprawa doktorska „Wpływ namiarów wsadowych na mikrostrukturę i wybrane właściwości żeliwa sferoidalnego wytapianego przy zadanej temperaturze przegrzania”, Kraków 2019.
- [16] Dyrłaga M. Rozprawa doktorska „ Technologia wytwarzania żeliwa wermikularnego i sferoidalnego w warunkach Odlewni Metalpol przy użyciu hybrydowego przewodu elastycznego”
- [17] Sękowski K. Piaskowski J. „Atlas wad odlewów” wyd. 2, Kraków 1998.
- [18] Seidu S. O. „Thermal Analysis of Preconditioned Ductile Cast Iron” International Journal of Current Engineering and Technology, 2013.
- [19] Riposan I. Chisamera M. Uta V. Stan S. „The importance of rare earth contribution from nodulizing alloys and their subsequent effect on the inoculation of ductile iron” 65 International Journal Metal Casting Volume 8, 2014.
- [20] Warchala T. „Metalurgia i Odlewnictwo część 2 technologia żeliwa” Wyd. Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 1995.
- [21] Sakwa W. „Żeliwo”. Wyd. Śląsk, Katowice, 1974.
- [22] Campbell J. „ A Hypothesis for Cast Iron Microstructures”. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2009.
- [23] Stawarz M. Janerka K. Dojka M. „ A Selected Phenomena of the In-Mold Nodularization Process of Cast Iron That Influence the Quality of Cast Machine Parts”. Processes, 2017.
- [24] Fałęcki Z. „Odlewnictwo żeliwa”. Wydawnictwo AGH, Kraków 1981.
- [25] Ronduda M. Zaczyńska A. Schmalenberg K. „Ocena jakości metalurgicznej żeliwa sferoidalnego w oparciu o analizę termiczną ATAS” Wydział Odlewnictwa, Kraków 2015.
- [26] Riposan I. Chisamera M., Stan S. „Performance of heavy ductile iron castings for windmills”. POLITEHNICA University of Bucharest.
- [27] Riposan I. Chisamera M. Kelley R., Barstow M., Naro R. L., „Magnesium-Sulfur Relationships in Ductile and Compacted Graphite Cast Irons as Influenced by Late Sulfur Additions”. American Foundry Society 2003.
- [28] Hosadyna M. „Oddziaływanie siarki zawartej w masach samoutwardzalnych na strukturę warstwy wierzchniej odlewów z żeliwa sferoidalnego” Kraków 2012.
- [29] Fałęcki Z. „Analiza wad odlewów”. Wydawnictwo AGH, Kraków 1991.
- [30] „Atlas wad odlewów”. Wydawca – Instytut Odlewnictwa w Krakowie 2004.

- [31] Guzik E. Kopyciński D. Wierzchowski D. „Otrzymywanie żeliwa ferrytycznego średniokrzemowo – molibdenowego sferoidalnego przy wykorzystaniu nowoczesnej techniki 2PE – 9”. Archives of Metallurgy and Materials, 2014.
- [32] Guzik E. Aślanowicz M. Kluk R. „Zabieg sferoidyzowania przy użyciu przewodu elastycznego”. Solidificaton of Metals and Alloys, 1995.
- [33] Guzik E. „Ogólna ocena metod sferoidyzowania żeliwa”. Solidificaton of Metals and Alloys, 1996.
- [34] Futas P. „Elimination of Chunky Graphite in Castings with Large Thermal Points”. Archives of Foundry Engineering, 2016.
- [35] Katarzyński S. Kocańda S. Zakrzewski M. „Badanie własności mechanicznych metali”. WNT, wydanie trzecie zmienione i uzupełnione, Warszawa, 1969.
- [36] Bartocha D. Janerka K. Suchoń J. „Wpływ materiałów wsadowych i technologii wytopu na właściwości żeliwa sferoidalnego”. Archiwum Odlewnictwa, PAN – Katowice 2005.
- [37] Janerka K. „Nawęglanie ciekłych stopów żelaza”. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2010.
- [38] Janerka K. „Oddziaływanie nawęglaczy na strukturę i właściwości żeliwa”. Wyd. Archives of Foundry Engineering, Katowice-Gliwice, 2013.
- [39] Piasecki K. Praca magisterska, Wydział odlewnictwa „Zastosowanie analizy termicznej do oceny jakości żeliwa sferoidalnego oraz żeliwa szarego”. Kraków, 2018.
- [40] Kostrzewski Ł. „Rola węgla krzemu w procesie wytwarzania żeliwa sferoidalnego z wykorzystaniem pieca indukcyjnego”. Wydział Odlewnictwa, Kraków, 2018.
- [41] Janerka K. Jezierski J. Szajnar J., Bartocha D. „Wytapianie żeliwa szarego i sferoidalnego bez surówki”. Archiwum Odlewnictwa, 2012.
- [42] Kossowski A. „Podstawy Odlewnictwa”. Wydawnictwo Akapit, 2008.
- [43] Bartocha D., Janerka K., Suchoń J. „Wpływ materiałów wsadowych i technologii wytopu na właściwości żeliwa sferoidalnego”. Archiwum Odlewnictwa, 2005.
- [44] Tabor A. „Odlewnictwo”. Politechnika Krakowska, Kraków, 2007.
- [45] Braszczyński J. „Krystalizacja odlewów”. Wydawnictwo Naukowo techniczne, Warszawa 1999.
- [46] Gierek A., Mikuszewski T. „Kształtowanie struktury pierwotnej metali i stopów”. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 1998.

- [47] Vasko A. "Microstructure and mechanical properties of syntetic nodular cast iron". Archives of Foundry Engineering, Volume 10, 1/2010.
- [48] Podrzucki Cz., Szopa J. „Piece i urządzenia metalurgiczne stosowane w Odlewnictwie”. Wydawnictwo Śląsk, 1982.
- [49] Piątkowski J., Szymshal J., Bińczyk F. „Obliczanie namiaru wsadu metalowego z wykorzystaniem algorytmu Simpleks”. Archiwum Odlewnictwa, 2002.
- [50] Hasse S. „Structure of Cast Iron Alloys”. Wydawnictwo Fachverlag Schiele & Schon GmbH, Berlin, 2008.
- [51] Chudzikiewicz R., Briks W. „Podstawy Metalurgii Odlewnictwa „. PWN, Warszawa 1977.
- [52] Malkiewicz T. „Encyklopedia techniki. Metalurgia. „. Wydawnictwo „Śląsk” Katowice, 1978.
- [53] Hübner K. J. „Omówienie norm ASTM oraz ISO do określania cech wydzielań grafitu w żeliwie”. Przegląd Odlewnictwa, 12/2001.
- [54] Polska Norma PN 75/H – 04661: „Żeliwo szare, sferoidalne i ciągliwe”. Badania metalograficzne. Określanie mikrostruktury.
- [55] Norma Europejska EN ISO 945 – 1:2009 „Mikrostruktura żeliwa, Część 1” Klasyfikacja wydzielań grafitu na podstawie analizy wizualnej.
- [56] Norma Europejska EN ISO 1563:2011 „Founding – Spheroidal graphite cast irons”.
- [57] Janicki E., Sakwa W. „Materiały formierskie właściwości i zastosowanie”. WNT, Warszawa 1965.
- [58] Riposan I., Uta V., Stan S., Chisamera M., Firican M., Naro R., Williams D. „Inoculant enhancer to increase the potency of Ca-FeSi alloy in ductile iron produced from the low rare earth containing master alloy”. International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron, 2014
- [59] Riposan I., Chisamera M., Stan S. Ecob C. and Wilkinson D. „Role of Al, Ti, and Zr in Gray Iron Preconditioning/Inoculation” 2008.
- [60] „Kluczowe parametry zaawansowanej analizy termicznej ATAS”. Materiały szkoleniowe NOVACAST.
- [61] Karsay, S.I. “Ductile Iron I Production, QIT – Fer et Titane”. 2012.
- [62] Bojarski Z., Gigla M., Stróż K., Surowiec M. „Krystalografia” Wyd. naukowe PWN, 2008.

- [63] Skrzypczak M., Boryło P., Staszuk M., Tomiczek B. „Profilowa analiza składu chemicznego metodą GDOES”. Prace Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Politechnika Śląska, zeszyt 2, 2017.
- [64] Kuzło D., Dwulat R., Janerka K. „Wpływ temperatury i czasu przetrzymywania żeliwa w piecu na jakość metalurgiczną” Zeszyt studencki prac naukowych – SFEROID, Czerwiec, 2022.
- [65] Kostrzewski Ł., Kołodziej R., Szajnar J. „Metoda oceny skuteczności sferoidyzacji żeliwa za pomocą uproszczonego wzoru na uzysk magnezu”
- [66] M. Kuder „Badanie czynników zmieniających stan fizykochemiczny ciekłego żeliwa i wybrane właściwości tworzywa”. Prace Instytutu Odlewnictwa, Kraków, 2013.
- [67] Warchala T., Soiński M.S. „Oddziaływanie mikrodotków Bi i Ce na właściwości mechaniczne żeliwa szarego”. Krzepnięcie Metali i Stopów, Katowice, 1999.
- [68] Soiński M. S., Mitko M., Tomczyński M., Tomżyński M. „Ocena skuteczności różnych modyfikatorów dla żeliwa”. Archiwum Odlewnictwa, Katowice, 2003.
- [69] Kowalewski T. A., Cybulski A., Michałek T., Kowalczyk M. „Laboratoryjne wzorce do walidacji programów odlewniczych”. Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk Warszawa, 2005.
- [70] Jureczko M. Rozprawa doktorska „Symulacja komputerowa procesu wypełniania wnęki formy w metodzie lost foam z uwzględnieniem wpływu zgazowania modelu i ewakuacji gazów”. Gliwice, 2023.
- [71] Zawada T. „Próby lejności”. Politechnika Śląska, Gliwice, 2008.

Ocena wpływu wybranych modyfikatorów na proces krystalizacji i jakość żeliwa sferoidalnego w odlewach grubościennych

Streszczenie

W pracy przedstawiono zagadnienia związane modyfikacją żeliwa sferoidalnego, sprawdzono wpływ wybranych modyfikatorów na proces krystalizacji odlewów grubościennych. Główną uwagę skupiono na możliwości wdrożenia do produkcji metody modyfikacji odlewów z różnych gatunków żeliw sferoidalnych. Praca zawiera przegląd literatury w którym omówiono wpływ wybranych zagadnień związanych z produkcją żeliwa sferoidalnego, omówiono szczegółowo jego krystalizację, kształtowanie mikrostruktury końcowej wraz z właściwościami wytrzymałościowymi, które ją charakteryzują. Omówiono metody produkcji żeliwa sferoidalnego, metodologię uszlachetniania ciekłego metalu, a ponadto omówiono analizę wad odlewniczych towarzyszących produkcji odlewów grubościennych z żeliw sferoidalnych.

W części badawczej opisano przebieg wytopów wykonanych zgodnie z założonym planem eksperymentu odlewniczego, podzielonego na dwa etapy. Pierwszy etap obejmował wytopy 1-4, polegał on na sprawdzeniu wpływu czterech wybranych modyfikatorów na wyniki analizy termicznej, właściwości mechaniczne, oraz obrazy mikrostruktur, otrzymane dla próbek zalewanych z gatunków żeliw EN-GJS-400-15 i EN-GJS-500-7. Na podstawie uzyskanych wyników wytypowano dwa zestawy modyfikatorów, które sprawdzono w etapie drugim eksperymentu odlewniczego. Etap drugi obejmował wytopy 5-8, podczas których wdrożono próbę technologiczną „kostki” – są to trzy sześciany o długościach boku 6cm, 9cm i 12cm (symulują one węzły cieplne w odlewach wielkogabarytowych). Dla wytopów 5 i 6 zalewano próby kostki z gatunków EN-GJS-400 i EN-GJS-500, jeden zestaw z wybranymi modyfikatorami natomiast drugi bez dodatkowej modyfikacji jako wzorzec porównawczy, zalewany z tej samej kadzi, ciekłym metalem o tym samym składzie chemicznym. Następnie przeprowadzono analizę strukturalną z użyciem mikroskopii świetlnej, w celu porównania wpływu modyfikacji na ilość wydzieleni grafitu sferoidalnego, na zgrładach sporządzonych z wszystkich trzech rozmiarów kostek. W wytopie 7 zalano trzy zestawy prób kostek z wybranym modyfikatorem, z gatunków EN-GJS-400-15, EN-GJS-500-7 i EN-GJS-600-3, w celu sprawdzenia wpływu wybranej metodyki modyfikacji na różne gatunki żeliw sferoidalnych. Dla przetomów prób kostek uzyskanych z tego wytopu przeprowadzono analizę strukturalną wydzieleni grafitu, za pomocą elektronicznej mikroskopii skaningowej. Ostatnią część drugiego etapu eksperymentu odlewniczego przeprowadzono podczas wytopu nr 8. Odlano zestawy prób kostek z gatunków EN-GJS-400-15 i EN-GJS-500-7, dla jednego zestawu zastosowano wybraną metodykę modyfikacji, natomiast drugi zestaw zalewany był z tej samej kadzi jako metal wzorcowy. Próby kostki o długości ścianki 6cm uzyskane z tego wytopu zostały poddane analizie za pomocą tomografii komputerowej, następnie przeprowadzono porównanie wyników uzyskanych z tomografii, z rzeczywistym przekrojem kostki i zestawiono z kostkami bez

modyfikacji, ukazując pozytywny wpływ wybranego zestawu modyfikatorów na jakość końcową prób kostek dla obydwóch gatunków żeliw sferoidalnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań, obliczeń i analiz uzyskanych wyników wytypowano metodykę modyfikacji żeliwa sferoidalnego, umożliwiającą uzyskanie dobrej jakości mikrostruktury końcowej w aspekcie dużej masy produkowanych odlewów. Dokonano wdrożenia produkcyjnego metodyki modyfikacji, czego przykłady opisano w przedostatnim rozdziale pracy.

Evaluation of the influence of selected inoculants on the crystallization process and quality of ductile iron in thick-walled castings

Abstract

The study presents various aspects related to the modification of ductile iron and examines the effect of selected modifiers on the crystallization process of thick-walled castings. The primary focus is on the possibility of implementing the modification method for casting from various grades of ductile iron into large-scale manufacturing processes. The paper includes a literature review that discusses the impact on selected aspects of ductile iron production, detailing its crystallization, the formation of the final microstructure, and the strength properties that characterize it. The production methods of ductile iron and methodologies for refining the liquid metal, such as the spheroidization procedure, are discussed. Additionally, the casting defects accompanying the production of thick-walled castings from ductile iron are described and analyzed.

The research part describes the course of castings made according to the established plan of the casting experiment, divided into two stages. The first stage included castings 1-4 and consisted of checking the effect of four selected modifiers on the results of thermal analysis, mechanical properties, and microstructure images obtained for samples cast from EN-GJS-400-15 and EN-GJS-500-7 grades. Based on the results obtained, two sets of modifiers were selected for the second stage of the casting experiment. The second stage included castings 5-8, during which the "cube" technological trial was implemented using cubes with sides of 6cm, 9cm and 12cm (they simulate thermal center in large-size castings). In castings 5 and 6, cube samples of EN-GJS-400-15 and EN-GJS-500-7 grades were cast, with one set using the selected modifiers and the other set without additional modification as a reference standard, cast from the same vat with liquid metal of the same chemical composition. Structural analysis was then carried out using light microscopy to compare the effect of modification on the amount of spheroidal graphite precipitates in castings prepared from all three sizes of cubes.

Three sets of cube samples with the selected modifier from EN-GJS-400-15, EN-GJS-500-7, and EN-GJS-600-3 grades were prepared in casting 7 to test the effect of the selected modification methodology on different grades of ductile iron. For the fissures of the cube samples obtained from this casting, structural analysis of graphite precipitates was carried out using scanning electron microscopy. The last part of the second stage of the casting experiment was carried out in casting 8. Sets of cube samples from EN-GJS-400-17 and EN-GJS-500-7 grades were cast; for one set, the selected modification methodology was applied, while the other set was poured from the same metal vat as a reference metal. The cube samples with 6cm, 9cm and 12cm sides obtained from this casting were analyzed by CT scanning. The tomography results were then compared with the actual cube cross-section and contrasted with the cubes without modification, showing the positive effect of the selected set of modifiers on the final quality of the cube samples for both grades of ductile iron.

Based on the research, calculations, and analysis of the results obtained, a preferable methodology for modifying ductile iron was selected, making it possible to obtain a good quality final microstructure in large-scale castings. The production implementation of the modification methodology was carried out, examples of which are described in the penultimate chapter of the work.

i