



Akademia Górniczo Hutnicza

im. Stanisława Staszica

Wydział Odlewnictwa



Rozprawa doktorska

**Wpływ namiarów wsadowych na mikrostrukturę i wybrane
właściwości żeliwa sferoidalnego wytapianego przy zadanej
temperaturze przegrzania**

Jacek Nowak

Promotor pracy

Dr hab. inż. Krzysztof Janerka, prof. PŚ

Kraków 2019

Spis treści

Studium literatury

1. Wprowadzenie.....	2
2. Materiały wsadowe stosowane do wytopu żeliwa sferoidalnego.....	4
3. Czynniki wpływające na właściwości żeliwa sferoidalnego.....	8
3.1 .Dobór materiałów, oraz obliczanie dyspozycji wsadowych.....	8
3.2 .Technologia wytopu.....	11
3.3 .Skład chemiczny.....	13
3.4 .Obróbka pozapiecowa.....	20
3.4.1. Podstawy teoretyczne krystalizacji grafitu kulkowego.....	20
3.4.2. Modyfikacja żeliwa sferoidalnego.....	23
3.5 . Technika sferoidyzacji i modyfikacji żeliwa.....	24
3.6 . Szybkość chłodzenia odlewu.....	29
4. Podsumowanie przeglądu literatury.....	31

Badania własne

5. Cel i teza pracy.....	32
6. Metodyka badań.....	33
7. Wyniki przeprowadzonych badań.....	36
7.1. Analiza składu chemicznego badanych wytopów.....	36
7.2. Badanie właściwości mechanicznych.....	38
7.3. Badania rentgenograficzne.....	42
7.4. Badania mikrostruktury.....	44
7.4.1. Badania przy użyciu mikroskopu świetlnego.....	44
7.4.1. Badania przy użyciu mikroskopu elektronowego skaningowego.....	53
8. Symulacja komputerowa.....	63
9. Analiza wyników badań i obliczeń.....	69
9.1. Analiza składów chemicznych w przeprowadzonych wytopach.....	69
9.2. Analiza właściwości mechanicznych.....	77
9.3. Ilościowa analiza struktury.....	84
9.4. Symulacja krzepnięcia odlewu.....	98
9.5. Analiza ekonomiczna wytopów.....	99
10. Podsumowanie i wnioski.....	102
Literatura.....	105

Studium literatury

1. Wprowadzenie

Odlewnictwo jest najstarszą techniką wytwarzania. Najstarsze znalezione odlewy ze stopów miedzi powstały około 5000 lat przed naszą erą, natomiast pierwsze odlewy z żeliwa pojawiły się dopiero około 1000 lat przed narodzeniem Chrystusa. Technologia produkcji odlewów żeliwnych przez wiele stuleci była praktycznie niezmienna. Wiek XV a szczególnie XVI to czas w którym odlewnictwo żeliwa rozszerzyło się na całą Europę. Rozwój tej gałęzi przemysłu był możliwy dzięki wykorzystaniu odlewów jako instrumentu polityki militarnej. Pomimo że w XVII wieku odlewy żeliwne były wykorzystywane głównie w przemyśle militarnym rozwijała się także produkcja cywilna. W 1722 roku Francuski metalurg Rene Antonine Ferchault de Reaumur odkrył możliwość uplastycznienia żeliwa poprzez odwęglenie odlewów, co skutkowało uzyskaniem struktury zbliżonej do struktury żeliwa ciągliwego białego. Odkrycie to zostało opisane w jednym z pierwszych opracowań naukowych związanych z odlewnictwem żeliwa pt. „ Sztuka zmiękczenia żeliwa lub sztuka wytwarzania przedmiotów żeliwnych o końcowych właściwościach charakteryzujących żelazo kute ”. Około 110 lat później S. Boyden zastosował atmosferę obojętną w czasie wyżarzania odlewów z żeliwa białego co w konsekwencji doprowadziło do powstania plastycznego żeliwa ciągliwego czarnego. Z późniejszych prac dotyczących poprawy właściwości bądź stabilizacji produkcji odlewów z żeliwa krokiem milowym było dzieło Jerzego Buzka dotyczące prowadzenia żeliwiaka, w którym analizował on przebieg procesów spalania i topienia. W okresie międzywojennym A.F. Meehan opatentował oraz wdrożył metodę otrzymywania żeliwa modyfikowanego [1÷3]. Podczas drugiej wojny światowej miały początek prace H. Morrogha oraz i K.D. Millisa. Ich wyniki ogłoszono na Kongresie Odlewniczym zorganizowanym w 1948 rok przez AFS w Filadelfii, gdzie Henry Morrogh przedstawił zagadnienia wpływu ceru na kształt wydzielen grafitu w żeliwie. Bezpośrednio po prezentacji Morrgha, K. Millis opisał możliwość uzyskania w żeliwie wydzielen grafitu o kształcie zbliżonym do kuli wykorzystując magnez. Millis opracował tą technologię już w czasie drugiej wojny światowej, lecz ze względów strategicznych była ona tajna. Wystąpienia te zapoczątkowały nowy rozdział w odlewnictwie, gdyż ich skutkiem było upowszechnienie wiedzy na temat techniki wytwarzania odlewów z żeliwa sferoidalnego [4]. W dzisiejszych czasach szczególną uwagę konstruktorów przyciąga żeliwo z grafitem zwanym „zwartym” (robaczkowym, krętkowym, wermikularnym, kompaktowym), które początkowo było uważane jako „ nieudane ” żeliwo sferoidalne [5]. Zainteresowanie konstruktorów tym

żeliwem spowodowane jest szczególnie ze względu na jego wysoką odporność na zmęczenia cieplne. Innym przykładem żeliwa sferoidalnego, które w dzisiejszych czasach budzi szczególne zainteresowanie jest opracowane w latach siedemdziesiątych w Finlandii żeliwo sferoidalne hartowane z przemianą izotermiczną (ADI ang. Austempered Ductile Iron), charakteryzujące się strukturą nazywaną ausferrytyczną. Dzięki ausferrytycznej strukturze składającej się z rozgałęzionych płytek ferrytu oraz stabilnego austenitu przesyconego węglem, żeliwo sferoidalne ADI posiada niespotykaną dla innych gatunków żeliwa kombinację właściwości wytrzymałościowych i plastycznych [6]. Prace nad żeliwem sferoidalnym hartowanym z przemianą izotermiczną nie zostały zakończone, obecnie coraz większe odlewy można poddawać obróbce cieplnej pozwalającej uzyskać ausferryt. Opracowywane są także nowe gatunki tego żeliwa [7]. Produkcja odlewów z żeliwa sferoidalnego w Europie wzrasta. Dzieje się tak, ponieważ istnieje coraz większy popyt na odlewy z grafitem kulkowym, związany z rosnącą świadomością zalet tego tworzywa oraz z powodu zastępowania żeliwem sferoidalnym innych materiałów głównie żeliwa szarego [8].

Analizując udział poszczególnych tworzyw odlewniczych w produkcji odlewów w Polsce, Europie i na świecie w 2016r. można zauważyć, że ilość żeliwa sferoidalnego produkowana przez polskie odlewnie (16%) jest mniejsza w stosunku do produkcji tego żeliwa w Europie (29%) i na świecie (27%) [8]. Mniejsza na tle innych krajów produkcja żeliwa sferoidalnego w stosunku do żeliwa szarego (46%) wynika z nie do końca przeprowadzonej restrukturyzacji przedsiębiorstw, braku wykwalifikowanej kadry, z zapotrzebowania rynku na określone gatunki żeliwa.

Producenci żeliwa sferoidalnego często muszą się zmierzyć z następującymi problemami:

- doborem materiałów wsadowych pod kątem ekonomiczno-technicznym,
- optymalizacją technologii wytopu,
- wyborem metody sferoidyzacji oraz optymalizacją zabiegów obróbki pozapiecowej.

Rozwiązanie poruszonych problemów dla konkretnych odlewni może być trudne i kosztowne, dlatego niektóre odlewnie zaniechały produkcji żeliwa sferoidalnego, inne natomiast szukają najlepszych rozwiązań. Nie ulega wątpliwości, że żeliwo z kulkowymi wydzieleniami węgla we wszystkich produkowanych gatunkach od żeliwa o niższej wytrzymałości i wyższej plastyczności do żeliwa wysokowytrzymałego oraz ADI jest nowoczesnym materiałem konstrukcyjnym.

2. Materiały wsadowe stosowane do wytopu żeliwa sferoidalnego

Materiały wsadowe to surowce niezbędne do wytopu żeliwa. Materiały te są ładowane do pieca w celu otrzymania (przez przetopienie i odpowiednią obróbkę) ciekłego metalu o odpowiednim stanie fizyko – chemicznym i żądanym składzie chemicznym. W warunkach odlewni wsadem metalowym służącym do wytopu żeliwa sferoidalnego może być: surówka, złom obiegowy, złom kupny żeliwny, złom niskomanganowy, złom stalowy, żelazostopy, modyfikatory, odtleniacze, nawęglacze i sferoidyzatory.

Materiały wsadowe można podzielić także na:

- materiały podstawowe, tworzące zasadniczy materiał wytapianego stopu,
- stopy i materiały pomocnicze, wykorzystywane do korekty składu chemicznego bądź będące nośnikiem składników stopowych,
- materiały służące do usuwania zanieczyszczeń [5, 9, 10].

Materiały podstawowe wykorzystywane do wytopu żeliwa sferoidalnego to surówka, złom obiegowy, złom stalowy.

W polskim przemyśle odlewniczym do wytopu żeliwa sferoidalnego najczęściej wykorzystywana jest surówka przeróbcza oraz hematytowa o zawartości: węgla 4.2 – 4.5%, krzemu 0.3 – 1.2%, manganu do 0.1% w surówce przeróbczej i do 0,9% w surówce hematytowej, dostarczana od różnych producentów. Podane zakresy składów chemicznych mają znaczenie biorąc pod uwagę przydatność danej surówki do otrzymania stopu o żądanych właściwościach. Dotyczy to szczególnie żeliwa ferrytycznego, w którym zawartość manganu powinna być jak najmniejsza. Stąd najczęściej przy wytapianiu tych gatunków żeliwa stosuje się surówki specjalne o obniżonej zawartości manganu. Wpływa to jednak na ekonomikę produkcji, gdyż surówka ta posiada wyższą cenę. W aspekcie otrzymania żeliwa sferoidalnego z akceptowalną ilością wad oraz posiadającego odpowiednie właściwości istotna jest zawartość siarki oraz fosforu. Zawartość siarki powinna być ściśle kontrolowana, gdyż jej nadmiar zgodnie z hipotezą K. Herfurtha powoduje podczas krystalizacji szybszy wzrost ścian pryzmatycznych grafitu (kierunek $\langle 1010 \rangle$) niż w kierunku podstawowym ([0001]) [7,11,12]. Opisany mechanizm oddziaływania siarki może być przyczyną otrzymania wydzielań grafitu, którego kształt odbiega od oczekiwanego lub powoduje zwiększone zapotrzebowanie na zależny od metody sferoidyzacji nośnik magnezu. Z tego powodu dąży się do tego, aby do wytopu żeliwa sferoidalnego używać surówki z jak najmniejszą zawartością siarki. Minimalizacja zawartości fosforu jest podyktowana jego wpływem na obniżenie właściwości plastycznych żeliwa oraz tym, że pierwiastek ten posiada skłonności do segregacji,

co w odlewach wolno chłodzonych może spowodować problemy z brakiem odpowiednich właściwości odlewu w miejscach wskazanych przez odbiorcę.

Wytop żeliwa sferoidalnego z uwagi na wysoką zawartość węgla w surówkach prowadzi się przy pewnym udziale złomu stalowego. Przy wytapianiu żeliwa sferoidalnego ferrytycznego najczęściej używanym złomem stalowym jest złom stalowy niskomanganowy. Złom tego rodzaju stanowią odpady z produkcji wyrobów produkowanych za pomocą „głębokiego” tłoczenia lub ciągnięcia. Charakterystyczną cechą tego typu złomu jest stosunkowo mała zawartość manganu (do 0,35%) oraz węgla (do 0,08%). Jest on najczęściej dostarczany w postaci sprasowanych pakietów „kostek”. Głównym czynnikiem określającym jakość tego typu złomu to poziom skorodowania, gęstość upakowania, zawartość pierwiastków śladowych oraz zawartość zanieczyszczeń (oleju, farb, zabezpieczeń antykorozyjnych) oddziałujących niekorzystnie na środowisko pracy. Złom stalowy z wyższą zawartością manganu (szyna, ringi górnicze itp.), może być także wykorzystywany do wytopu żeliwa sferoidalnego lecz jego ilość powinna być poddana ścisłej kontroli ze względu na ograniczoną zawartość manganu w niektórych gatunkach żeliwa. Często występującym problemem przy wytopie żeliwa sferoidalnego jest niejednorodność składu chemicznego złomu stalowego dostarczonego do odlewni (np. poziom manganu w szynie od 0.5 do 1%) oraz jego zanieczyszczenie pierwiastkami mogącymi oddziaływać na strukturę. Problem ten częściej dotyczy złomu stalowego z wyższym manganem.

Następnym materiałem podstawowym wykorzystywanym do wytopu żeliwa sferoidalnego jest złom żeliwny, którym w polskich warunkach najczęściej jest złom obiegowy. W skład złomu obiegowego wchodzi układy wlewowe oraz braki. Materiał ten jest uważany za bardzo dobry materiał wsadowy pod warunkiem prawidłowej segregacji gatunkami na polu wsadowym. Takie postępowanie związane jest z wymaganiami dotyczącymi poziomu manganu oraz pierwiastków stabilizujących perlit dla danego gatunku żeliwa. Odlewnie w których uzysk odlewów spełniających wymagania odbiorców jest na niskim poziomie może wystąpić problem z zagospodarowaniem tego surowca. Jest to spowodowane tym, że zabiegi obróbki pozapiecowej wykonywanej w trakcie produkcji żeliwa sferoidalnego podnoszą krzem, a w wyrobie końcowym jego zawartość jest ograniczona.

Materiały pomocnicze wykorzystywane w czasie wytopu żeliwa sferoidalnego to żelazostopy, modyfikatory, sferoidyzatory, nawęglacze. Żelazostopy to stopy żelaza z pierwiastkami takimi jak krzem, mangan, chrom, molibden oraz innymi. Zazwyczaj produkcja żelazostopów odbywa się za pomocą metody elektrokarbotermicznej polegającej na oddziaływaniu reduktora węglowego z tlenkami metalu. Oddziaływanie to obejmuje procesy krystalochemiczne, dyfuzyjne, katalityczne oraz wymiany ciepła [13]. Najczęściej wykorzystywanymi żelazostopami w czasie wytopu

żeliwa sferoidalnego jest żelazokrzem i żelazomangan. Stopy te mają znormalizowany skład chemiczny, są dostępne w postaci brył o różnej granulacji. Są one najczęściej dodawane bezpośrednio do pieca lub na rynnę spustową w celu wzbogacenia żeliwa w żądany pierwiastek. Bardzo istotną sprawą jest aby dodawane żelazostopy były suche oraz pozbawione tlenków. Obecnie w związku z rosnącym zainteresowaniem produkcją żeliwa ausferrytycznego bezpośrednio hartowanego z przemianą izotermiczną w celu podniesienia jego hartowności istnieje konieczność zwiększenia zawartości molibdenu, co uzyskuje się między innymi poprzez odpowiedni dodatek żelazomolibdenu [14].

W praktyce odlewniczej najczęściej używa się modyfikatorów grafityzujących, które z kolei można podzielić na proste i złożone. Modyfikatorami prostymi są pierwiastki dające efekt modyfikacji po wprowadzeniu ich do ciekłego żeliwa pojedynczo. Pierwiastkami takimi są wapń, aluminium, bar, stront, węgiel. W czasie obróbki pozapiecowej żeliwa sferoidalnego głównie używa się modyfikatorów złożonych, które są stopami modyfikatorów prostych z dodatkami różnych pierwiastków. Modyfikatory złożone charakteryzują się tym, że uzyskany dzięki nim efekt modyfikacji jest większy niż by to wynikało ze zmiany składu chemicznego. Działanie tego typu modyfikatorów jest związane ze specyficznym wpływem dodanych pierwiastków [15]. Na rynku jest dostępna bardzo duża ilość modyfikatorów, które powinno się dobierać w sposób umożliwiający ich minimalne zużycie przy maksymalizacji oczekiwanego efektu modyfikacji.

Sferoidyzatorami są potocznie nazywane modyfikatory żeliwa powodujące zmianę kształtu wydzieleni węgla. W konsekwencji podania tego typu modyfikatorów oraz przeprowadzenia modyfikacji grafityzującej żeliwa o odpowiednim składzie chemicznym otrzymuje się wydzielenia węgla, których kształt przypomina kule. W zależności od metody sferoidyzacji modyfikatory tego typu mogą posiadać różną postać jednak ich cechą charakterystyczną jest to, że ich skład chemiczny zawiera pewną zawartość magnezu oraz często są wzbogacone w pierwiastki ziem rzadkich (istnieją metody produkcji żeliwa sferoidalnego wykorzystujące czysty magnez bądź cer).

Następną grupą materiałów pomocniczych są materiały nawęglające potocznie nazywane nawęglaczami. Są to materiały przygotowane specjalnie dla przemysłu odlewniczego przez różnych producentów. Materiały te można podzielić na grafitowe (grafit naturalny lub syntetyczny) i niegrafitowe (antracyt, koks naftowy lub pakowy, koksik). Przy wytopie żeliwa sferoidalnego najważniejszymi parametrami którymi należy się kierować przy ich zakupie są: zawartość węgla pierwiastkowego, zawartość popiołu, części lotnych, siarki, oraz wilgotność. Dobre nawęglacze charakteryzują się tym, że posiadają wysoką zawartość węgla, a ilość zanieczyszczeń jest na możliwie najniższym poziomie. Nawęglacze w czasie wytopu

żeliwa sferoidalnego (w piecu indukcyjnym) wprowadzane są wraz ze wsadem stałym. W warunkach, gdy ciekłe żeliwo posiada zbyt małą zawartość węgla istnieje możliwość jego dowęglania poprzez wprowadzanie nawęglacza na lustro metalu lub na strugę przy przelewaniu do kadzi zabiegowej. Metody te odznaczają się różną skutecznością i w warunkach danej odlewni powinny być dopracowane doświadczalnie. Jednym z najważniejszych parametrów charakteryzujących nawęglacze jest stopień przyswojenia przez stop wprowadzonego węgla (efektywność nawęglania). Dąży się do tego aby był on na jak najwyższym poziomie przy możliwie największej powtarzalności [16÷17]. Materiałem nawęglającym, który można dodawać do stałego wsadu (w ilości około 1%) jest węgiel krzemu. Posiada on zdolność do odtleniania ciekłego żeliwa, co może zmniejszyć zapotrzebowanie na magnez w trakcie obróbki pozapiecowej. Niektóre źródła podają, że obniżenie zawartości tlenu w żelowie powoduje zwiększenie ilości kolonii eutektycznych, zmniejszenie skłonności do zabielen oraz wystąpienie innych oczekiwanych cech żeliwa po modyfikacji [15].

Z uwagi na to, że w trakcie wytopu oraz obróbki pozapiecowej żeliwa sferoidalnego powstaje pewna ilość wtrąceń niemetalicznych (potocznie nazywana żużlem), które niekorzystnie oddziałują na właściwości żeliwa, istnieje potrzeba ich usunięcia. Zabieg ten realizuje się poprzez zastosowanie odpowiednich koagulatorów oraz filtrów. Ilość opisywanych wtrąceń powstających w czasie wytopu jest wprost proporcjonalna do czystości materiałów wsadowych. Koagulatory używane do ściągnięcia tych wtrąceń powinny odznaczać się takimi cechami jak: wysoką zawartością SiO_2 (dominującą), kilkunastoprocentową zawartością Al_2O_3 , około 10% zawartością tlenków sodu i potasu (Na_2O i K_2O) oraz możliwie niską zawartością tlenków żelaza i wapnia [18]. Z uwagi na fakt, że wtrącenia niemetaliczne powstają także w trakcie zalewania form żelivem sferoidalnym, skuteczną metodą ich pozbycia się jest zastosowanie filtrów. Obecnie najpopularniejszymi filtrami zalecanymi do filtrowania żeliwa sferoidalnego są filtry wykonane z węgla krzemu posiadające od 10 do 15 por na cal bieżący [7].

Podany powyżej opis nie wyczerpuje w całości wszystkich możliwych do zastosowania materiałów wsadowych i pomocniczych. Nie klasyfikuje ich także na lepsze lub gorsze. Najlepszym materiałem zawsze będzie taki, który nie zwiększa prawdopodobieństwa powstawania wad odlewniczych, jest łatwo dostępny oraz posiada niską cenę. Zakłady odlewnicze przy doborze materiałów wsadowych i pomocniczych kierują się własnym doświadczeniem. Przy zmieniającym się kursie złotych w stosunku do euro, oraz zmiennym popytem na materiały wsadowe (co także wpływa na cenę), niektóre odlewnie wytapiają żeliwo sferoidalne ze zmniejszonym udziałem surówki lub bez niej. Żeliwo w ten sposób wyprodukowane często nazywane jest syntetycznym [19,20].

3. Czynniki wpływające na właściwości żeliwa sferoidalnego

Właściwości żeliwa sferoidalnego uzależnione są od składu chemicznego i struktury. Struktura kształtuje się głównie w procesie krystalizacji eutektyki, który określają: stopień przeschłodzenia (według układu równowagi fazowej żelazo - węgiel), prędkość wzrostu eutektyki oraz liczba zarodków. Uważa się, że podane powyżej parametry są ze sobą wzajemnie powiązane. W konsekwencji zmiana jednego z wyżej podanych parametrów powoduje zmianę pozostałych. Dodatkowym czynnikiem decydującym o przebiegu krystalizacji żeliwa są jego właściwości w stanie ciekłym. Właściwościami fizycznymi ciekłego żeliwa rzutującymi na stopień przeschłodzenia, a w konsekwencji na skłonność do zabielen lub grafityzacji są: lepkość, napięcie powierzchniowe, wielkość skupisk atomów blisko uporządkowanych. Większością podanych zmiennych można w pewnych granicach sterować poprzez zastosowanie odpowiednio dopasowanej technologii [15, 21, 22, 23].

W praktyce odlewniczej właściwości żeliwa kształtuje się poprzez:

- dobór materiałów wsadowych z uwzględnieniem wpływu ich jakości na właściwości żeliwa,
- optymalizację technologii wytopu,
- dobór składu chemicznego,
- optymalizację zabiegów obróbki pozapiecowej,
- dobór temperatury przegrzania i zalewania,
- ustalenie temperatury wybicia odlewu z form.

3.1 Dobór materiałów oraz obliczanie dyspozycji wsadowych

Wytapiając żeliwo sferoidalne w piecu indukcyjnym należy szczególnie zwracać uwagę na następujące czynniki:

- konieczność uzyskania żądanego składu chemicznego,
- jakość i koszt zastosowanych materiałów wsadowych.

Skład chemiczny żeliwa jest podstawowym parametrem i w głównej mierze determinuje uzyskanie określonych właściwości żeliwa. Należy dążyć do tego, aby otrzymać zakładany skład chemiczny już w chwili roztopienia wsadu. Nie zawsze jest to jednak możliwe i konieczne staje się przeprowadzenie korekty składu chemicznego. Można to zrealizować w nowoczesnych piecach indukcyjnych średniej częstotliwości poprzez obniżenie częstotliwości pracy pieca i wprowadzenie odpowiedniego materiału (nawęglacz, żelazostop, premodyfikator) na lustro metalu.

Istnieje także możliwość poprawy składu chemicznego w trakcie procesu obróbki pozapiecowej (sferoidyzacja i modyfikacja). W tym przypadku dotyczy to jednak przeważnie uzupełnienia zawartości krzemu, który stanowi podstawowy składnik zapraw sferoidyzujących i modyfikatorów. Wytyczne dotyczące dobru składu chemicznego podano w dalszej części pracy.

Najczęściej używane w przemyśle piece do wytopu żeliwa sferoidalnego to piece indukcyjne tyglowe bezrdzeniowe średniej częstotliwości (pracujące na częstotliwości prądu od 250 do 500 Hz). Piece takie charakteryzują się tym, że tygiel wykonany z materiału ogniotrwałego umieszczony jest w cewce wzbudnika. Wzbudnik najczęściej wykonany jest z rur miedzianych chłodzonych cieczą. Prąd przemienny doprowadzony do wzbudnika powoduje powstawanie zmiennego pola magnetycznego, które jest odpowiedzialne za indukcję siły elektromagnetycznej we wsadzie. Siła ta powoduje powstanie ciepła odpowiadającego za topienie wsadu. Sterowanie takimi piecami jest obecnie realizowane za pomocą układów tyrystorowych lub tranzystorowych przetwornic IGBT. Zasada działania tego typu pieców oraz indukcja prądu we wsadzie do pewnej głębokości, nazywanej głębokością wnikania powoduje konieczność doboru wielkości stosowanego wsadu do częstotliwości pracy pieca. Wraz ze wzrostem częstotliwości można ładować mniejsze kawałki złomu [24, 25, 26].

Na jakość materiałów wsadowych mają wpływ:

- zanieczyszczenia używaną masą formierską lub innymi czynnikami,
- stopień skorodowania,
- wilgotność,
- zawartość pierwiastków śladowych utrudniających uzyskanie żądanej struktury,
- ilość oraz postać grafitu,
- ilość wtrąceń niemetalicznych,
- zawartość gazów (głównie azotu).

Zanieczyszczenie masą formierską dotyczy złomu obiegowego (ewentualnie złomu żeliwnego kupnego) oraz wybrakowanych odlewów. Nieusunięta masa formierska powoduje zwiększenie ilości wtrąceń niemetalicznych w trakcie wytopu, zwiększa zapotrzebowanie na energię, wydłuża czas wytopu. Duża ilość wtrąceń zwiększa zapotrzebowanie na pracę potrzebną do ich ściągnięcia. Są to czynniki niekorzystnie oddziałujące na ekonomikę wytopu. Aby uniknąć tych niekorzystnych czynników, złom żeliwny używany do wytopu żeliwa sferoidalnego powinien być oczyszczony.

Następnym powodem zanieczyszczeń jest skorodowanie, którego stopień jest zależny od rozdrobnienia materiałów wsadowych oraz warunków ich

przechowywania. Skorodowany złom jest źródłem tlenu który niekorzystnie wpływa na fizyko – chemiczny stan ciekłego żeliwa. Dlatego do wytopu żeliwa sferoidalnego należy używać materiałów wsadowych pozbawionych korozji.

Złom wilgotny poza tym, że powoduje wzrost zawartości wodoru (który jest odpowiedzialny za podniesienie temperatury przejścia w stan kruchy), może powodować wybuch w przypadku tygla częściowo wypełnionego przez ciekłe żeliwo. Dlatego należy unikać załadunku złomu wilgotnego i zaoliwionego [24].

Materiały wsadowe mogą być także źródłem pierwiastków śladowych, gazów, wtrąceń niemetalicznych. Czynniki te mogą powodować utrudnienia w uzyskaniu żądanej struktury, co opisano w dalszej części pracy.

Wcześniej stwierdzono, że posegregowany gatunkami, oczyszczony złom obiegowy żeliwa sferoidalnego jest materiałem wsadowym dobrej jakości, wręcz oczekiwanym przez odlewników. Pogląd taki jest zakorzeniony wśród technologów na wielu odlewniach. Jest on tylko częściowo zgodny z obserwacjami, ponieważ pomija on trudności mogące powstać przy wytopie prowadzonym przy dużej zawartości złomu obiegowego we wsadzie. Jest to spowodowane tym, że w trakcie tak prowadzonego wytopu ciekły stop jest zanieczyszczony błonkami krzemianów magnezu: enstatytem ($MgO \cdot SiO_2$) i forsterytem ($2MgO \cdot SiO_2$). Błonki te powstają także po procesie sferoidyzacji i charakteryzują się tym, że posiadają dużą lepkość [7, 27, 28, 29]. Wprowadzanie dużej ilości złomu sferoidalnego powoduje ich kumulację. Z powodu dużej lepkości, która jest miarą oporów tarcia przy przesuwaniu względem siebie różnych ciecży, opisane błonki krzemianów są trudne do usunięcia z ciekłego metalu [30].

Jak już wcześniej wspomniano należy dążyć do tego, aby odpowiedni dobór materiałów wsadowych zapewnił oczekiwaną zawartość podstawowych pierwiastków w żeliwie już podczas pierwszego badania ich zawartości. Istnieje kilka metod obliczania dyspozycji wsadowych do których należą:

- obliczanie dyspozycji przy założonej zawartości jednego pierwiastka,
- obliczanie dyspozycji przy założonej zawartości dwóch pierwiastków,
- obliczanie dyspozycji przy założonej zawartości trzech pierwiastków,
- metoda wykreślna,
- obliczanie dyspozycji wsadowych metodą wykreślną – rachunkową przy dowolnej licznie składników [23].

Obecnie obliczanie dyspozycji wsadowych realizowane jest poprzez wykorzystanie odpowiednio skonstruowanych arkuszy kalkulacyjnych lub specjalnie przeznaczonych do tego programów. Wejściowymi danymi obliczeń są: żądany skład chemiczny żeliwa, skład chemiczny materiałów wsadowych, zgar pierwiastków

podczas topienia, cena materiałów wsadowych. Dedykowane programy na podstawie danych wejściowych oraz funkcji celu, której zadaniem jest optymalizacja kosztowa, podają technologom dyspozycje wsadowe [5].

3.2 Technologia wytopu

Podczas wytopu żeliwa sferoidalnego należy przestrzegać podanych wcześniej zasad dotyczących doboru i jakości materiałów wsadowych. Kolejnym bardzo ważnym zagadnieniem jest odpowiedni dobór temperatury do której zostanie nagrzane ciekłe żeliwo, oraz czas jego przetrzymania w tej temperaturze. Wpływa to w bardzo istotny sposób na fizyko – chemiczny stan ciekłego metalu. Dobór ten jest ściśle związany z anizotropią właściwości węgla, który po żelazie jest pierwiastkiem występującym w żeliwie w największej ilości (najczęstszy przypadek). Anizotropia właściwości jest związana z heksagonalną budowa węgla polegającą na tym, że w jego podstawach między atomami występują bardzo mocne wiązania kowalencyjne (homeopolarne) o energii wiązania wynoszącej około 500 [kJ/mol] natomiast między warstwami występują słabe wiązania Van der Waalsa, które charakteryzują się niską energią wiązania dochodząca do 10 [kJ/mol] [7, 12, 31]. Opisywana anizotropia nie pozostaje bez wpływu na technologię odlewniczą, gdyż podstawy heksagonalne grafitu dzięki bardzo mocnym wiązaniom między atomami są trwałe nawet do 2000°C, natomiast słabe wiązania między warstwami ulegają szybkiemu rozerwaniu [3,7,12]. Uważa się, że naturalnymi podkładkami krystalizacji grafitu są opisane podstawy heksagonalne. Aby zwiększyć gęstość występowania opisanych podkładek w stanie ciekłym (poprzez rozpuszczenie dużych skupisk węgla), konieczne jest dostarczenie odpowiedniej ilości energii co realizuje się poprzez nagrzanie ciekłego żeliwa (oraz ewentualne przetrzymanie) do odpowiednio wysokiej temperatury. Takie postępowanie podniesie zdolności do zarodkowania żeliwa. Wysoka temperatura oraz czas w którym ciekłe żeliwo jest w niej przetrzymane może spowodować rozdzielanie pakietów płaskich na dwuatomowe molekuly węgla C₂. Podsumowując w roztworze przegrzanego żeliwa znajduje się zbiór cząstek węgla o różnej wielkości (polidispersyjny). Najmniejszymi cząstkami węgla występującymi w ciekłym żeliwie są molekuly (C₂), większymi pakiety połączone wiązaniami kowalencyjnymi, największymi zaś agregaty o strukturze grafitu, które pochodzą z nierozpuszczonych wydzieleń grafitu zawartych we wsadzie metalowym. Wraz ze wzrostem temperatury oraz wydłużeniem czasu przegrzania liczba cząstek o danym wymiarze maleje. Wzrost zawartości węgla w żeliwie powoduje, że liczba cząstek węgla o większym wymiarze rośnie, czemu można zapobiec poprzez dobór odpowiednich materiałów wsadowych (z małą zawartością węgla wolnego). Oprócz powyżej opisanych cząstek węgla różnej wielkości

w ciekłym żeliwie występują także cząstki wtrąceń niemetalicznych oraz embriony fluktuacyjne będące zespołami atomów żelaza i węgla znajdujących się przypadkowo w położeniu oraz odległości zbliżonej do atomów w kryształach (zespoły bliskiego uporządkowania) np. austenitu [22,32]. Podane parametry stanu ciekłego żeliwa mają bardzo duży wpływ na procesy zarodkowania i krystalizacji kształtujące strukturę odpowiedzialną za właściwości żeliwa sferoidalnego, co podano w dalszej części pracy. Przedstawiony model ciekłego żeliwa jest zgodny z koncepcjami wytopu żeliwa uwzględniającymi wpływ postaci węgla na zdolność do grafityzacji, oraz związanym z tym podziałem na węgiel aktywny lub nieaktywny podawany przez niektórych producentów urządzeń rejestrujących i analizujących krzywą krystalizacji żeliwa [33].

Odpowiedni dobór temperatury oraz czas przegrzania ciekłego żeliwa związany jest także z przebiegającymi w czasie topienia procesami fizyko – chemicznymi. Procesy te odpowiadają za rafinację ciekłego żeliwa i podawane są za pomocą równań:



lub jednego równania sumarycznego podanych reakcji:



gdzie poszczególne nawiasy oznaczają: [] – reagenty zawarte w metalu, () – reagenty zawarte w żużlu, { } – reagenty gazowe [15,22,23,34].

Zakładając ciśnienie 1 atm. nad układem, nasycenie układu (SiO_2) oraz pominięcie rozpuszczalności SiO_2 i CO, stała równowagi sumarycznego równania przyjmuje postać:

$$K_{SiC} = - \frac{[Si]}{[C]^2} \quad (4)$$

gdzie:

$$\log K_{SiC} = - \frac{27468}{T} + 15.47 \quad (5)$$

W literaturze [15,22,23,34] przytaczane są wykresy izoterm równowagi podanego sumarycznego równania reakcji oraz równowagowej zawartości tlenu od temperatury w stopach Fe – C – Si. Z wykresów tych wynika że:

- temperatura w której ciekłe żeliwo znajduje się w równowadze z określoną zawartością znajdującego się w nim tlenu jest zależna od zawartości węgla i krzemu,

- przegrzanie żeliwa o danym składzie chemicznym powyżej temperatury, w której znajduje się ono w równowadze z tlenem spowoduje utlenienie węgla tlenem zawartym w krzemionce i atmosferze (redukcja krzemionki),
- obniżenie temperatury żeliwa o danym składzie chemicznym poniżej temperatury, w której znajduje się ono w równowadze z tlenem spowoduje utlenienie krzemu kosztem tlenu zawartego w atmosferze (tworzenie krzemionki).

Opisywana temperatura równowagi ciekłego żeliwa o danym składzie chemicznym z tlenem nazywana jest „temperaturą inwersji krzemionki” lub „temperaturą tworzenia się błonek tlenków”. Błonekę tą można zaobserwować na lustrze ciekłego metalu w temperaturze zbliżonej do temperatury inwersji. Składa się ona głównie z SiO_2 i ma tendencje do zanikania w miarę podwyższania temperatury. Zanik opisywanej błonki ma wyraźny charakter po przekroczeniu temperatury inwersji, temperatura w której następuje intensyfikacja zaniku błonki krzemków nazywana jest „temperaturą początku gotowania kąpieli”. Literatura [3] podaje wzór z którego może być ona obliczona dla stopów żelaza z węglem:

$$T_G = 0.7866T_I + 362 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (6)$$

Biorąc pod uwagę nie do końca wyjaśnioną hipotezę, że wydzielania krzemionki są podkładkami do zarodkowania [34], ich zanik (redukcja) może wydawać się niekorzystny. Należy jednak zwrócić uwagę, że nie jest to sytuacja nieodwracalna ponieważ w czasie produkcji odlewu z żeliwa sferoidalnego następują spadki temperatur związane z przelewaniem oraz zabiegami obróbki pozapiecowej, co prowadzi do utlenienia krzemu. Samo odutlenienie oraz mała skłonność do grafityzacji sprzyja intensyfikacji uzyskanych efektów modyfikacji, co zostało podane w dalszej części pracy.

3.3 Skład chemiczny

Technicznie produkowane żeliwo jest jednym z najbardziej złożonych stopów. Z powodu różnorodności materiałów wsadowych wykorzystywanych podczas wytopu żeliwa w jego składzie chemicznym znajduje się duża ilość pierwiastków chemicznych. Praktycznie każdy pierwiastek chemiczny po przekroczeniu pewnej granicy może oddziaływać na kształtowanie struktury żeliwa. Dlatego bardzo ważną sprawą jest znajomość odpowiednich zakresów występowania danego pierwiastka w zależności od gatunku wytapianego żeliwa sferoidalnego. W pracy tej przyjęto następujący podział pierwiastków chemicznych występujących w żeliwie sferoidalnym: pierwiastki podstawowe, domieszki i mikrododatki, pierwiastki sferoidyzujące oraz gazy.

Do pierwiastków podstawowych zaliczono: węgiel, krzem, mangan, fosfor i siarkę. Pierwiastki te mocno wpływają na skłonność do grafityzacji żeliwa, dlatego ich zawartość jest ściśle kontrolowana i są podawane w atestach materiałów wsadowych.

Domieszki i mikrododatki to pierwiastki chemiczne, które w pewnych zakresach występują zawsze w żeliwie. Źródłem ich mogą być materiały wsadowe, pokrycia rdzeni, materiały formierskie, wykładziny pieców i kadzi. Z uwagi na to, że wpływają na strukturę żeliwa często są dodawane do żeliwa celowo. Do pierwiastków tych zalicza się: miedź, nikiel, chrom, molibden, tytan, aluminium, magnez, cer, wapń, bizmut, tellur, antymon, arsen, cynk, cyrkon oraz inne.

Pierwiastki sferoidyzujące to pierwiastki chemiczne umożliwiające powstawanie wydzieleni grafitu w żeliwie o kształcie zbliżonym do kuli. Zabieg sferoidyzacji najczęściej jest wykonywany za pomocą specjalnych zapraw lub przewodu elastycznego (metoda PE). W większości przypadków zaprawy sferoidyzujące zawierają magnez. Do innych pierwiastków sferoidyzujących zalicza się cer oraz pierwiastki ziem rzadkich.

Gazy występują w żeliwie w małych ilościach. Za pomocą różnych mechanizmów aktywnie oddziałują na właściwości żeliwa, natomiast określony poziom ich występowania może przyczyniać się do powstawania wad odlewniczych [35,36,37].

Pomimo podziału na grupy wpływ na kształtowanie struktury każdego z podanych pierwiastków jest inny, różne są też zakresy występowania, dlatego wymagają one omówienia.

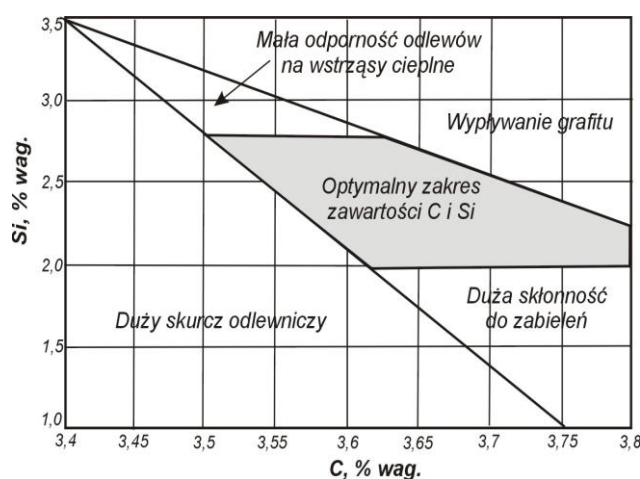
Węgiel i krzem są składnikami zawsze występującymi w żeliwie. Z powodu ich wpływu na podstawowy parametr określający przebieg krystalizacji żeliwa ich zawartość podlega szczególnemu nadzorowi. Realizuje się to poprzez określenie równoważnika węgla (CE) lub współczynnika nasycenia eutektycznego (Sc). Literatura podaje bardzo dużo wzorów do obliczania podanych współczynników. Często algorytmy zawierają także pierwiastki takie jak P, S, Mn oraz inne [38]. Z uwagi na to, że w żeliwie sferoidalnym fosfor powinien występować na znikom niskim poziomie, oraz że poza krzemem i węglem inne pierwiastki nieznacznie wpływają na podane wskaźniki, często korzysta się z następujących zależności [39]:

$$Sc = -\frac{C}{4,26 - 0,31 Si} \quad (7)$$

$$CE = C + 0.31Si \quad (8)$$

gdzie: C – % zawartość węgla w odlewie, Si – % zawartość krzemu w odlewie.

Podane wskaźniki informują o odchyleniu składu chemicznego od eutektycznego. Obydwa pierwiastki (C i Si) sprzyjają grafityzacji przy krystalizacji i przy przemianie eutektoidalnej. Zwiększenie zawartości węgla powoduje zwiększenie liczby ziaren eutektycznych. Krzem natomiast rozszerza zakres występowania eutektyki stabilnej (przeciwdziała krystalizacji węglików), podnosi właściwości wytrzymałościowe ferrytu. Duża zawartość krzemu nie jest wskazana przy produkcji odlewów, które za kryterium odbioru mają udarność w obniżonych temperaturach. Optymalna zawartość węgla i krzemu dla danego odlewu powinna zostać wyznaczona doświadczalnie. W celu określenia zawartości węgla i krzemu dla większości gatunków żeliwa sferoidalnego można posłużyć się pokazanym na rys. 1 wykresem Hendersona [3,7,24].



Rys. 1. Optymalny zakresy zawartości węgla i krzemu dla większości gatunków żeliwa sferoidalnego [3,7,24]

Analiza tego wykresu w świetle uzyskanych doświadczeń pozwala na wysunięcie następujących spostrzeżeń:

- podane zakresy węgla i krzemu nie są wiążące dla wszystkich gatunków żeliwa,
- wykres ten pokazuje prawdopodobieństwo występowania wad odlewniczych, jednak stosowanie się do niego nie daje gwarancji, że podane wady się nie pojawią,
- przy produkcji odlewów o „grubych” ściankach należy stosować dolne granice zawartości węgla i krzemu,
- przy produkcji odlewów o „cienkich” ściankach należy stosować górne granice zawartości węgla i krzemu,
- strukturę osnowy kształtuje się głównie za pomocą odpowiedniego dodatku pierwiastków stabilizujących perlit,

- dla żeliwa o gwarantowanej udarności w obniżonych temperaturach należy stosować dolną zawartość krzemu.

Obecnie produkowane są gatunki żeliwa sferoidalnego, które posiadają zawartość krzemu powyżej 4% (np. SiMo - sferoidalne żeliwo krzemowo molibdenowe). Wyroby z tego typu żeliwa cechują się podwyższoną odpornością na korozję i są przeznaczone do pracy w podwyższonych temperaturach [40÷42].

Mangan – jest pierwiastkiem w bardzo istotny sposób kształtującym właściwości plastyczne, które wyraźnie spadają wraz ze wzrostem jego zawartości. Z tego powodu żeliwo sferoidalne dla którego odbiorca wymaga dużego wydłużenia lub wysokiej udarności w obniżonych temperaturach, a co za tym idzie struktury ferrytycznej powinno mieć ograniczoną zawartość manganu maksymalnie do 0.15%. Dla żeliwa od którego wymaga się struktury, w której przeważa perlit zawartość manganu często przekracza 0.30%. Z uwagi na to, że pierwiastek ten ma skłonność do segregacji zwykłej, należy w odlewach grubościennych dążyć do jak najmniejszej jego zawartości [3, 4, 43, 44].

Fosfor – jest bardzo szkodliwym pierwiastkiem, ponieważ niskotopliwa eutektyka którą tworzy jest twarda i krucha oraz segreguje na granicach komórek eutektycznych, co jest dla żeliwa sferoidalnego przyczyną obniżenia właściwości plastycznych oraz podwyższenia temperatury przejścia w stan kruchy. Z tego powodu powinno się minimalizować zawartość fosforu maksymalnie do 0.03% [3, 4, 43, 44].

Siarka bardzo intensywnie zaburza proces sferoidyzacji, dlatego jej zawartość powinna być utrzymywana na jak najniższym poziomie. Wynika to z bardzo wysokiego powinowactwa siarki do magnezu co powoduje, że zaprawa sferoidyzująca w pierwszej kolejności „jest zużywana” jako dodatek odsiarczający, zmniejszając tym samym zawartość magnezu jaki powinien znajdować się w żeliwie po procesie sferoidyzacji (0,04 – 0,06% Mg). Podczas wytopu żeliwa sferoidalnego w piecu indukcyjnym najlepiej, aby jej zawartość wynosiła maksymalnie 0.020% [3, 4, 43, 44]. W procesie duplex żeliwiak – piec indukcyjny nie da się uzyskać tak niskiej zawartości siarki, dlatego aby otrzymać żeliwo sferoidalne istnieje konieczność wprowadzenia zwiększonej ilości zaprawy magnezowej [45]. Natomiast sferoidyzacja prowadzona bezpośrednio w formie (proces in mold), wymaga aby zawartość siarki w ciekłym żeliwie nie przekraczała 0.010% [46].

Miedź jest najczęściej dodawanym pierwiastkiem umacniającym do żeliwa sferoidalnego. Działa ona grafityzująco na żeliwo oraz jest stabilizatorem perlitu. Z tego powodu należy ograniczyć jej zawartość w żeliwach ferrytycznych do 0.03%. W żeliwach perlitycznych często zawartość miedzi wynosi powyżej 0.3% [3, 44]. Pierwiastek ten podnosi hartowność żeliwa sferoidalnego, dlatego celowo dodaje się jej w czasie produkcji żeliwa ADI [3, 4, 47].

Nikiel ze względu na wysoką cenę jest bardzo rzadko stosowanym dodatkiem. Podobnie jak miedź podnosi hartowność żeliwa sferoidalnego oraz stabilizuje perlit. W żeliwach ferrytycznych należy jego zawartość ograniczyć do 0.1% [3, 4, 47]. Stwierdzono dodatni wpływ niklu na grafityzację, jednak wpływ ten maleje wraz ze wzrostem jego zawartości. W odlewach posiadających grube ścianki, wytapianych z materiałów wsadowych o małej ilości zanieczyszczeń oraz sferoidyzowanych za pomocą zapraw na bazie ceru, lub nośnika magnezu z dodatkiem ceru wraz ze wzrostem zawartości niklu rośnie prawdopodobieństwo wydzielania się specyficznej postaci grafitu zwanej „grafitem chunky”. Wydzielenia tego rodzaju grafitu są bardzo niekorzystne gdyż w drastyczny sposób zmniejszają właściwości plastyczne (spadek wydłużenia A_5 z 8% do 2%) oraz spadek wytrzymałości żeliwa (nawet o 50%) [47,48].

Cyna jest pierwiastkiem utrudniającym powstawanie sferoidalnych wydzielań grafitu. Biorąc jednak pod uwagę kilkakrotnie większą od miedzi skłonność do perlityzacji osnowy oraz to, że pewna jej zawartość jest dopuszczalna, można ją wykorzystywać do podniesienia własności wytrzymałościowych żeliwa sferoidalnego. Mechanizm umacniania żeliwa sferoidalnego za pomocą cyny jest związany z tworzeniem przez nią wokół wydzielań grafitu bariery dla węgla dyfundującego. Cyna zwiększa stopień dyspersji perlitu. Często surówka lub inne materiały wsadowe jest zanieczyszczona tym pierwiastkiem, co może uniemożliwiać uzyskanie ferrytu w osnowie żeliwa sferoidalnego [3, 4, 47].

Chrom, molibden, wanad – są to pierwiastki węglilotwórcze tworzące złożone węgliki izomorficzne typu $(Fe, Me)_3C$. Z podanych pierwiastków powstawaniu węglików najmocniej sprzyja chrom. Zauważa on także pole występowania eutektyki stabilnej. Dlatego w żeliwie sferoidalnym powinien on być prawie całkowicie wyeliminowany i jego maksymalna zawartość nie powinna przekraczać 0.05%. Z tego samego powodu zawartość wanadu nie powinna przekroczyć 0.03%. Molibden wykorzystuje się do poniesienia hartowności żeliwa oraz polepszenia wybranych właściwości trybologicznych wyrobów z żeliwa sferoidalnego, pracujących w podwyższonych temperaturach. W odlewach o dużych przekrojach, w których zawartość molibdenu przekracza 0.3% często stwierdza się obecność węglików obecnych na granicach ziaren [4].

Aluminium zakłóca krystalizację grafitu kulkowego dlatego jego zawartość powinna być ograniczona do 0.1%. Pierwiastek ten powoduje wzrost udziału ferrytu w osnowie. Przy zawartości aluminium powyżej 2% jego wpływ na zakłócenie krystalizacji grafitu kulkowego jest znacznie mniejszy. Szkodliwy wpływ aluminium na wytwarzanie żeliwa sferoidalnego można zneutralizować przez dodatek ceru, a także prawdopodobnie tytanu i niobu [3,49]. Niektóre prace [36] podkreślają, że nawet niewielka zawartość aluminium w warunkach zalewania form wilgotnych jest przyczyną powstawania wady sklasyfikowanej jako nakłucia.

Antymon zakłóca krystalizację grafitu kulkowego. Jego dopuszczalna zawartość w żeliwie produkowanym przy pomocy zapraw magnezowych bez ceru wynosi maksymalnie 0.026 %. Jeżeli nośnik magnezu zawiera także pewną ilość ceru, zawartość antymonu może być zwiększona. Antymon działa stabilizująco na cementyt eutektoidalny (perlit) w konsekwencji zmniejsza się udział ferrytu w strukturze żeliwa [3,49]. Antymon w małych ilościach może być wykorzystany do eliminacji grafitu chunky [50÷52].

Bor jest pierwiastkiem silnie węglilotwórczym, o bardzo dużej skłonności do segregacji. Źródłem boru mogą być materiały wsadowe. Przy jego zawartości na poziomie 0.002% w strukturze żeliwa sferoidalnego mogą wystąpić węgliki na granicach komórek eutektycznych. Wpływ boru na krystalizację grafitu kulkowego nie jest do końca zbadany, według niektórych źródeł nie zakłóca on sferoidyzacji [53,54]. Inne natomiast podają że, po przekroczeniu określonego stężenia następuje zmiana wielkości oraz kształtu grafitu, tzn. następuje degradacja grafitu kulkowego [55,56]. Ponadto bor wpływa na rodzaj osnowy występującej w żeliwie sferoidalnym tzn. zwiększa ilość ferrytu a zmniejsza ilość perlitu [54,57]. W odlewniach produkujących żeliwo ciągliwe i sferoidalne istnieje możliwość wprowadzenia boru do żeliwa sferoidalnego w przypadku mało starannej selekcji złomu obiegowego, gdyż bor w postaci żelazo – boru jest stosowany do modyfikacji poprawiającej grafityzację w stanie stałym żeliwa ciągliwego [3,4,49,58,59].

Bismut najsilniej ze wszystkich zbadanych pierwiastków zakłóca krystalizację grafitu kulkowego i powoduje częściową zmianę grafitu kulkowego w płatkowy już przy zawartości 0.003 %. W obecności tytanu szkodliwy wpływ bizmutu ujawnia się nawet przy zawartości 0.002%. Pierwiastek ten silnie przeciwdziała grafityzacji (zmniejsza również udział ferrytu w strukturze żeliwa). W żeliwie sferoidalnym jest to najczęściej pierwiastek przypadkowy. Źródłem bizmutu może być surówka, złom żeliwa ciągliwego, modyfikatory [3,49,60].

Ołów zakłóca krystalizację grafitu kulkowego. Niektóre źródła podają, że zawartość ołowiu nie powinna przekroczyć 0.0029%. Ujemny wpływ tego pierwiastka występuje szczególnie w odlewach grubościennych. Ołów sprzyja powstawaniu perlitu [3,49,61].

Tytan jest najczęściej występującą w surówce domieszką, działającą ujemnie na krystalizację grafitu kulkowego. Z tego powodu jego zawartość w żeliwie sferoidalnym nie powinna przekraczać 0.1% [3].

Pierwiastki takie jak cyrkon, cynk i kadm zakłócają sferoidyzację żeliwa, dlatego ich zawartość nie powinna przekroczyć 0.1%. Zawartość arsenu dostającego się głównie ze złomu stalowego nie powinna przekroczyć 0.02 % [60].

Pierwiastkami umożliwiającymi krystalizację grafitu kulkowego są magnez oraz pierwiastki ziem rzadkich, z których największe znaczenie ma cer. Mechanizm

krystalizacji grafitu kulkowego oraz odpowiednie zawartości podanych pierwiastków podano w rozdziale 3.4

Najczęściej występującymi w żeliwie sferoidalnym gazami są: azot, tlen i wodór. Azot w żeliwie może występować w postaci cząstek lub dysocjowanych atomów. Źródłem azotu może być złom stalowy oraz nawęglacze. Azot cząsteczkowy przechodzący do żeliwa w wyniku przedmuchiwania tym gazem (np. w celu usunięcia wodoru) prawdopodobnie nie oddziałuje na właściwości żeliwa. Azot atomowy rozpuszczony w żeliwie w granicach 0.010 – 0.020% działa stabilizująco na perlit. Odlewanie żeliwa sferoidalnego do form skorupowych i furanowych powoduje podniesienie zawartości azotu, co w konsekwencji zwiększa prawdopodobieństwo powstawania wad odlewniczych sklasyfikowanych jako nakłucia [3,49].

Tlen w żeliwie występuje tylko w postaci związanej w tlenki lub w postaci krzemianów. Jego głównym źródłem są utlenione materiały wsadowe. Nasycenie tlenem ciekłego żeliwa jest możliwe także podczas spustu, przelewania oraz zalewania ciekłego żeliwa. Podniesiona zawartość tlenu podczas wytopu żeliwa sferoidalnego jest niekorzystna, ponieważ powoduje wypalanie magnezu, co może spowodować zanik efektu sferoidyzacji. Odtlenianie żeliwa za pomocą zwiększonej ilości zaprawy sferoidyzującej niekorzystnie wpływa na ekonomikę produkcji żeliwa sferoidalnego [3,49].

Innym niekorzystnym gazem występującym w żeliwie sferoidalnym jest wodór, który może powodować obniżenie właściwości plastycznych oraz może być przyczyną powstawania nakłuć.

Literatura często podaje wskaźniki określające proporcje składników strukturalnych żeliwa sferoidalnego w zależności od ilości zanieczyszczeń i mikrododatków, z czego najbardziej znanymi są zależności Thielmanna i Motza – Orthsa [24].

Istnieje także wiele opracowań dotyczących wpływu pierwiastków stopowych na strukturę oraz właściwości wytrzymałościowe żeliwa sferoidalnego, które w przemysłowych warunkach wytapiania żeliwa w odlewni wyznaczają najczęściej kierunek możliwych zmian dyspozycji wsadowych, nie zawsze możliwy do realizacji [62,63,64]. Często bowiem metalurg musi wykorzystywać materiały wsadowe będące do dyspozycji w odlewni, wnoszące do wytopu nie zawsze pożądane pierwiastki.

3.4 Obróbka pozapiecowa

W celu poprawy stanu fizykochemicznego ciekłego żeliwa, korekcji składu chemicznego, usunięcia wtrąceń niemetalicznych, oraz gazowych przeprowadza się obróbkę metalurgiczną ciekłego żeliwa poza piecem do topienia tzw. obróbkę pozapiecową. Istotą obróbki pozapiecowej ciekłego żeliwa jest konieczność kontaktu reagenta wprowadzonego do kąpielii metalowej z samą kąpielą. W warunkach przemysłowych przy produkcji odlewów z żeliwa sferoidalnego zawsze wykonywane są zabiegi obróbki pozapiecowej: modyfikacji i sferoidyzacji. Zabiegi te zmieniają stan fizykochemiczny ciekłego żeliwa poprzez wprowadzenie substancji aktywnie wpływających na makro i mikrostrukturę. Obróbka pozapiecowa ciekłego żeliwa zmieniająca mikrostrukturę przy minimalnych zmianach składu chemicznego nazywana jest uszlachetnianiem ciekłego stopu [5,23,44].

3.4.1 Podstawy teoretyczne krystalizacji grafitu kulkowego

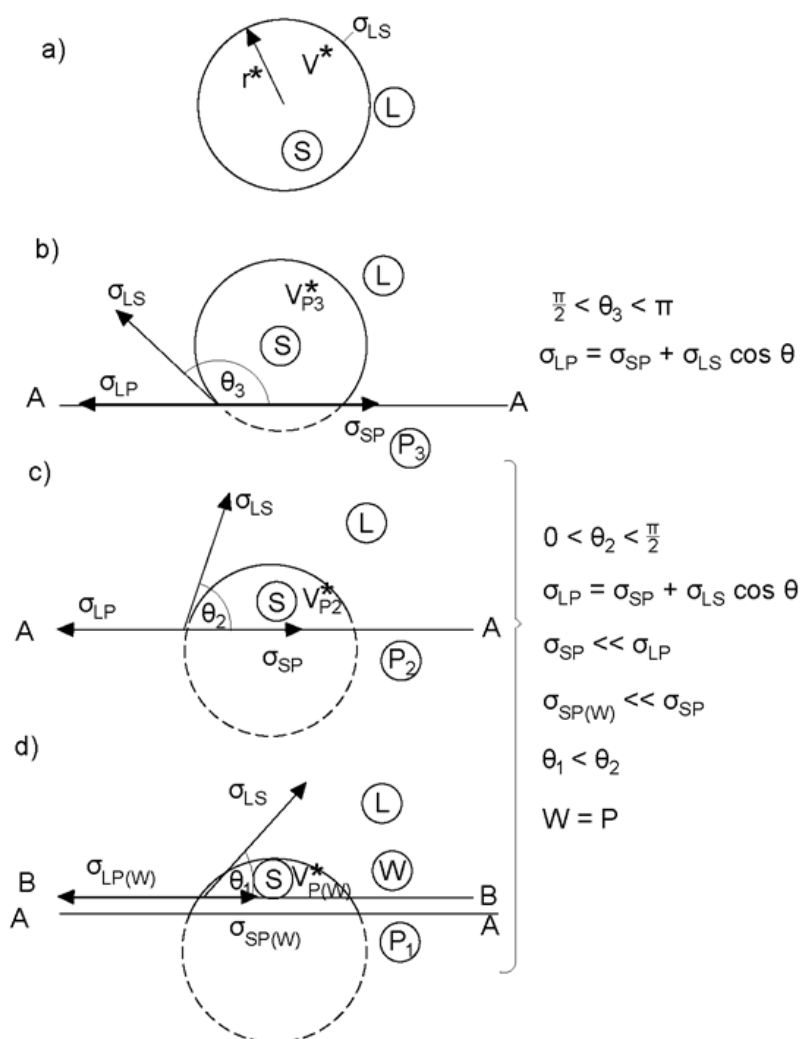
Omówiony we wcześniejszej części pracy stan fizyko – chemiczny ciekłego żeliwa ma wpływ na zarodkowanie poszczególnych składników strukturalnych żeliwa. Zarodkowanie czyli powstawanie w fazie ciekłej cząstek określonej wielkości mających możliwość wzrostu można podzielić na homogeniczne, heterogeniczne i katalityczne (rys. 2) [65].

Zarodkowanie homogeniczne jest to proces powstawania fazy stałej z ośrodków, będących zgrupowaniami atomów własnych krystalizującej fazy. Z uwagi na to, że zarodkowanie homogeniczne może zaistnieć głównie w czystych metalach, oraz wymaga dużych przechłódzeń w celu opisanie krystalizacji żeliwa sferoidalnego można pominąć [22,30,44,66,67,68].

Zgodnie z hipotezą Turnbulla zarodkowanie heterogeniczne jest to proces powstawania zarodków w ciekłym metalu na istniejącym podłożu, którym są powierzchnie sprzyjające zarodkowaniu. Powierzchniami sprzyjającymi zarodkowaniu są ścianki wnęki formy, powierzchnie stałych wtrąceń niemetalicznych oraz błonki tlenków na powierzchni ciekłego metalu. Opisane powierzchnie nazywane są inicjatorami krystalizacji [22,69].

Krystalizacja żeliwa zawsze rozpoczyna się poprzez heterogeniczne zarodkowanie i wzrost zarodków. Zarodkami krystalizacji żeliwa sferoidalnego są zespoły bliskiego uporządkowania węgla lub austenitu (fazy przedeutektyczne) o wielkości większej od krytycznej, do których przyłączają się kolejne atomy. Termin wielkość krytyczna jest związany z promieniem zarodka. Zarodek, który osiągnął wielkość umożliwiającą samorzutny wzrost w warunkach obniżającej się energii swobodnej układu nazywany jest zarodkiem krystalizacji. Wielkość promienia

zarodka krytycznego jest odwrotnie proporcjonalna do przehłodzenia. Wraz ze wzrostem przehłodzenia względem temperatury równowagowej wzrasta prędkość zarodkowania fazy stałej w żeliwie sferoidalnym [22,69]. Wzrost zarodków o promieniu krytycznym nazywany krystalizacją, jest związany z wydzielaniem utajonego ciepła krystalizacji, co powoduje podgrzanie układu. Dlatego aby mogła zaistnieć nieprzerwana krystalizacja należy w sposób ciągły odprowadzać ciepło z układu. Intensywność odprowadzania ciepła powinna zapewnić brak zaniku przehłodzenia [32].



Rys. 2. Schemat zarodka a) homogenicznego, b) i c) heterogenicznego, d) katalicznego, L – faza ciekła, S – faza stała, P – podłoże, W – warstwa przejściowa, V^* , r^* – objętość i promień zarodka krytycznego, σ_{LP} , σ_{SP} , σ_{LS} – napięcie powierzchniowe odpowiednio na granicy: podłoże-ciecz, podłoże-zarodek, zarodek (kryształ) – ciecz, Θ – kąt zwilżania [65]

Wychodząc z definicji żeliwa określającej je jako wieloskładnikowy stop żelaza z węglem o takiej zawartości węgla w ciekłym roztworze, która powoduje w końcowej fazie jego krzepnięcia krystalizację eutektyki należy przyjąć, że eutektyka w żeliwie sferoidalnym będzie mieszaniną austenitu i grafitu [21,70].

Istnieje kilka hipotez opisujących krystalizację grafitu kulkowego w żeliwie. Najbardziej prawdopodobna z nich (bezpośrednia) zakłada że:

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

Zarodkowanie katalityczne to rozwinięcie zarodkowania heterogenicznego. Ma ono szczególne znaczenie w krystalizacji stopów modyfikowanych i kompozytów. Zarodkowaniem katalitycznym nazywane jest zarodkowanie zapoczątkowane przez reakcje chemiczne lub rozpuszczania. W wyniku reakcji tworzy się nowa faza stała jako wtrącenie, bądź też warstwa przejściowa na istniejącym już w cieczy wtrąceniu niemetalicznym (rys 2d). Powstający na nich heterogeniczny zarodek krystalizacji ma niższą barierę energetyczną i niższy przedział metastabilności niż w przypadku zarodkowania homogenicznego lub heterogenicznego na podłożu pierwotnym. Warunkiem koniecznym zarodkowania katalitycznego jest zapewnienie styku cieczy i podłoża w określonym czasie, niezbędnym dla zajścia reakcji chemicznej lub rozpuszczania.

Podany mechanizm krystalizacji grafitu kulkowego w żeliwie nie do końca opisuje zjawisko, ponieważ na morfologię wydzielen grafitu mogą mieć wpływ także: rodzaj i struktura zarodków, czynniki fizykochemiczne oraz warunki wzrostu kryształów grafitu w poszczególnych kierunkach. Na podstawie analizy literaturowej można przyjąć że [3,7]:

- wytrącenia niemetaliczne o sieci regularnej sprzyjają krystalizacji grafitu kulkowego,
- znaczenie w kształtowaniu grafitu mają pierwiastki zmieniające napięcie powierzchniowe ciekłego żeliwa. Zaobserwowano bowiem, że grafit kulkowy krystalizuje po dodaniu do ciekłego żeliwa magnezu lub ceru, co wiąże się z podniesieniem napięcia powierzchniowego o około 60% (do 1.6 [N/m]). Pierwiastki obniżające napięcie powierzchniowe lub wiążące się z pierwiastkami podnoszącymi napięcie powierzchniowe ciekłego żeliwa zakłócają krystalizację grafitu kulkowego,
- morfologia wydzielen grafitu może być związana z wpływem na prędkość wzrostu grafitu w kierunkach [0001] i $\langle 1010 \rangle$, co wyjaśniono we wcześniejszej części pracy.

Prace mające na celu poznanie mechanizmów zarodkowania i wzrostu grafitu kulkowego cały czas są rozwijane, ponieważ nie wszystkie aspekty powstawania tego typu wydzielań są wyjaśnione [71÷74]

3.4.2 Modyfikacja żeliwa sferoidalnego

Modyfikacja zarodkotwórcza żeliwa z grafitem kulkowym jest realizowana poprzez rozpuszczenie w ciekłym żelwie (poddanym zabiegowi sferoidyzacji) modyfikatorów złożonych (najczęstszy przypadek). Modyfikatory te na skutek różnych reakcji powodują powstanie w ciekłym żelwie cząstek faz stałych np. takich jak: CaC_2 , BaC_2 , SrC_2 , Al_2O_3 . Cząstki te zmieniają stan fizyko – chemiczny ciekłego żeliwa, ponieważ tworzą one podkładki do heterogenicznego zarodkowania co powoduje zwiększenie zdolności do zarodkowania [75]. Efekt modyfikacji żeliwa sferoidalnego może być obserwowany na podstawie zmian gęstości występowania kulek grafitu, przechłodzenia w czasie krystalizacji eutektyki, skłonności do grafityzacji oraz właściwości wytrzymałościowych.

3.5 Technika sferoidyzacji i modyfikacji żeliwa

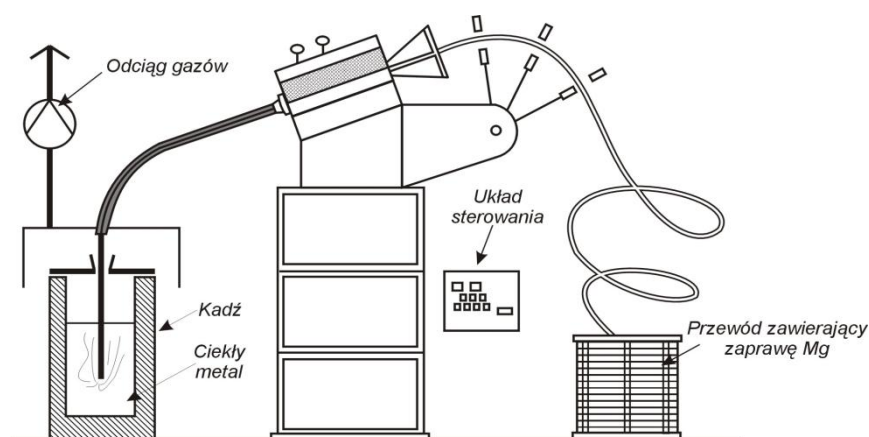
Zabieg obróbki pozapiecowej nazywany sferoidyzowaniem polega na wprowadzeniu do odpowiednio przegrzanego ciekłego żeliwa, o zadanym składzie chemicznym reagentów zawierających magnez (czasami także pierwiastki ziem rzadkich). Wprowadzanie do ciekłego żeliwa reagentów zawierających magnez, który ma niską temperaturę parowania ma bardzo burzliwy przebieg objawiający się: efektem świetlnym, rozpryskami metalu, dość dużym spadkiem temperatury ciekłego żeliwa (spadek ten może przekroczyć 100°C). Wprowadzanie opisanych reagentów odbywa się za pomocą specjalnych technik nazywanych metodami sferoidyzacji. Najczęściej stosowanymi metodami sferoidyzacji jest metoda przewodu elastycznego (PE), zalewanie zapraw magnezowych umieszczonych na dnie kadzi (metoda Sandwich i Tundish) oraz umieszczenie zaprawy w komorze reakcyjnej formy (Inmold) [76,77].

Z uwagi na to, że w wytopach doświadczalnych w ramach realizacji badań własnych wykorzystano metodę sferoidyzacji „PE”, dlatego więcej uwagi poświęcono tej metodzie. Nazwa „PE” pochodzi od nośnika magnezu, którym jest przewód elastyczny o średnicy 9 lub 13 mm, składający się z otoczki stalowej wewnątrz, której znajduje się zaprawa magnezowa. Istotę tej metody przedstawiono na rysunku 3.

Obecnie produkowane urządzenia, których sterowanie oparte jest o sterowniki swobodnie programowalne (PLC) umożliwiają na podstawie wpisanych przez

operatora danych obliczenie zapotrzebowania na przewód elastyczny. Danymi tymi są:

- masa i temperatura sferoidyzowanego metalu [kg],
- zawartość siarki w ciekłym stopie przed procesem i po procesie sferoidyzacji [%],
- masa magnezu w jednym metrze przewodu elastycznego [kg],
- zakładany uzysk i oczekiwana zawartość magnezu w stopie [%],
- prędkość podawania przewodu [m/min].



Rys. 3. Schemat stanowiska do zabiegu sferoidyzowania żeliwa metodą przewodu elastycznego [44]

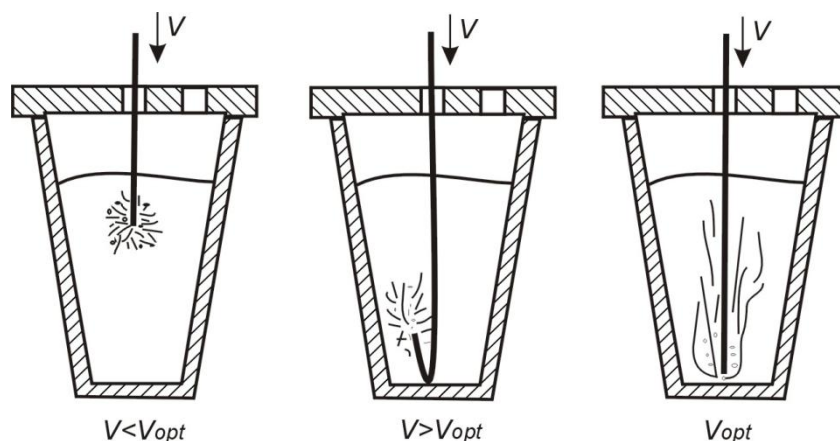
Po wpisaniu danych system automatycznie je przelicza i podaje odpowiednią ilość przewodu elastycznego. Najczęściej do obliczeń wykorzystywana jest zależność [7,45]:

$$L = \frac{(0.76 \Delta S + Mg_{kr}) M_z}{(Mg_p \eta)}, \quad [m] \quad (9)$$

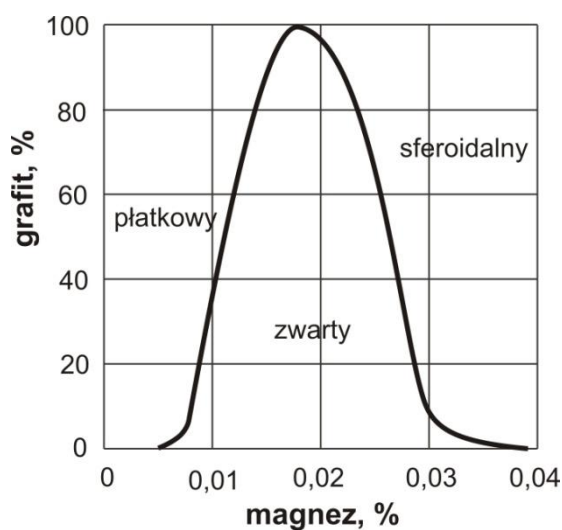
gdzie: $\Delta S = S1 - S2$ (różnica zawartości siarki w żeliwie przed i po wprowadzeniu Mg) [%], Mg_{kr} – krytyczna zawartość Mg w żeliwie (powinna się mieścić w przedziale od 0.040 do 0.060) [%], M_z – masa sferoidyzowanego metalu [kg], η – zakładany uzysk magnezu [%], Mg_p – masa sferoidyzatora w jednym metrze przewodu elastycznego [kg/m], 0.76 – współczynnik, wynikający ze stosunku mas atomowych siarki i magnezu.

Aby uzyskać oczekiwaną zawartość magnezu w ciekłym żeliwie z powtarzalnością umożliwiającą stabilizację produkcji bardzo ważną sprawą jest odpowiednie ustawienie prędkości podawania przewodu elastycznego, oraz wyznaczenie uzysku magnezu. Prędkość ta jest zależna od masy sferoidyzowanego metalu, smukłości kadzi używanej w tym zabiegu, temperatury ciekłego żeliwa, powinna stwarzać warunki w których podawany przewód elastyczny rozpuszcza się w okolicach dna kadzi (rys. 4). Parametr ten można wyznaczyć doświadczalnie.

Prędkość ta najczęściej wynosi 20 - 40 [m/min] a uzysk magnezu od 20 do 50%. Podawana ilość przewodu elastycznego powinna zapewnić otrzymanie zawartości magnezu w granicach 0.040 do 0.060%. Jest to podyktowane zależnością kształtu wydzieliń grafitu od zawartości magnezu „reszkowego”, niezależną od metody sferoidyzacji ciekłego żeliwa. Zależność tą pokazano na rysunku 5.



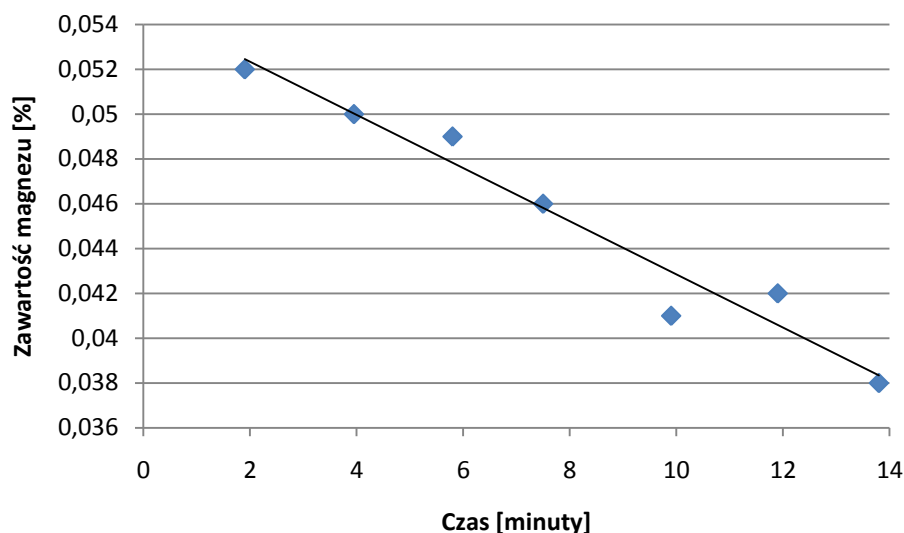
Rys. 4. Wpływ prędkości wprowadzania przewodu elastycznego na jego rozpuszczanie [44]



Rys. 5. Zależność kształtu grafitu od zawartości „reszkowej” magnezu w żeliwie [59]

Wraz z upływem czasu w sferoidyzowanym żeliwie występuje zjawisko nazywane zanikiem efektu sferoidyzacji. Zjawisko to jest spowodowane parowaniem i utlenianiem magnezu. Aby nie dopuścić do degeneracji wydzieliń grafitu spowodowanej spadkiem magnezu w ciekłym żeliwie, należy zalać formy zanim w ciekłym żeliwie tego typu degeneracja powstanie. Prędkość utleniania i parowania magnezu w czasie jest także zależna od temperatury i wielkości kadzi. Dla temperatury 1420°C, kadzi smukłej 2/1 i 350 [kg] sferoidyzowanego żeliwa spadek

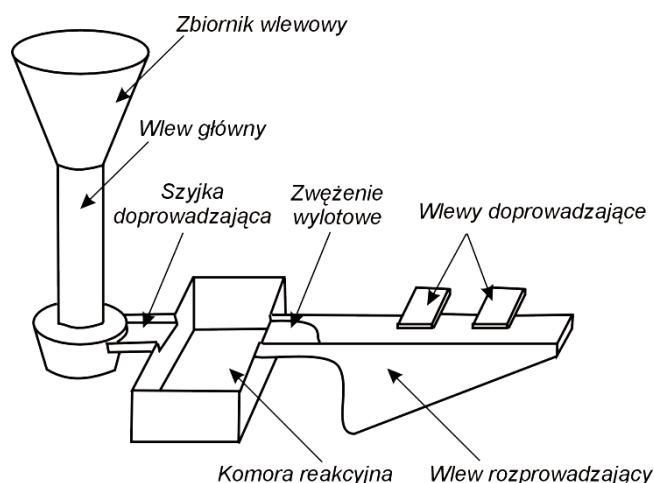
magnezu w czasie pokazano na rysunku 6. Są to wyniki badań własnych prowadzonych w odlewni [78].



Rys. 6. Spadek magnezu w funkcji czasu spowodowany jego utlenianiem [78]

Metodami sferoidyzacji polegającymi na zalewaniu umieszczonych na dnie kadzi magnezowych zapraw należą metody Sandwich i Tundish. Są to dość rozpowszechnione metody dające powtarzalne wyniki o uzysku magnezu w zakresie 15-55%. Charakteryzują się tym, że na dnie kadzi wykonane są specjalne kieszenie, w których umieszcza się zaprawę sferoidyzującą oraz modyfikującą. Aby opóźnić kontakt zaprawy magnezowej z ciekłym żeliwem i zapobiec jej wyptywaniu, przykrywa się ją ścinkami blach stalowych. Tak przygotowane kadzie zalewa się ciekłym żeliwem. W metodzie Tundish, zalewanie przeprowadza się poprzez specjalnie przygotowaną pokrywę.

Metoda sferoidyzacji w formie nazywana metodą Inmold polega na wykonaniu w formie odlewniczej specjalnej komory reakcyjnej w której umieszcza się zaprawę sferoidyzującą oraz modyfikator. Ciekłe żeliwo przepływające przez tą komorę wzbogaca się w magnez do oczekiwanej zawartości. Metoda ta jest często stosowana przez odlewnie produkujące duże serie identycznych odlewów. Charakteryzuje się dużymi wymaganiami w stosunku do ciekłego metalu polegającymi na utrzymaniu zawartości siarki na bardzo niskim stałym poziomie (około 0.010 %), oraz stabilizacji temperatury zalewania. Przykładowy układ wlewowy wraz z komorą reakcyjną służącą do sferoidyzacji metodą Inmold pokazano na rysunku 7.



Rys. 7. Układ wlewowi wraz z komorą reakcyjną służącą do sferoidyzacji metodą Inmold [44]

Z uwagi na to, że magnez przeciwdziała grafityzacji, ciekłe żeliwo po zabiegu sferoidyzacji należy modyfikować grafityzująco. Następnym modyfikacji jest powstanie i rozrost zarodków o odpowiednim krytycznym wymiarze, co w konsekwencji prowadzi do wydzielenia się utajonego ciepła krystalizacji, które powoduje krzepnięcie żeliwa powyżej temperatury eutektyki metastabilnej. Ze względu na dążenie do optymalizacji efektu modyfikacji oraz możliwy jego zanik w czasie, zaleca się przeprowadzanie zabiegu dwa razy.

Zabieg modyfikacji wykonywany jako pierwszy nazywany jest modyfikacją pierwotną. Modyfikacja pierwotna polega na równomiernym rozprowadzeniu w czasie przelewania ciekłego żeliwa z kadzi smukłej do rozlewczej zaprawy modyfikującej o granulacji 2 – 6 [mm]. Możliwe jest także wykonanie zabiegu modyfikacji pierwotnej za pomocą przewodu elastycznego z zaprawą modyfikującą. Rozwiązanie takie wymaga zastosowania urządzenia do sferoidyzacji wyposażonego co najmniej w dwa podajniki PE.

Modyfikacja druga nazywana wtórną polega na równomiernym rozprowadzeniu (na strugę) w czasie zalewania form zaprawy modyfikującej o granulacji 0.2 – 0.8 [mm]. Istnieje wiele technicznych możliwości wykonania zabiegu modyfikacji wtórnej od automatycznych (za pomocą specjalnych podajników, lanc) do wykonywanych ręcznie.

Ilość dodawanych zapraw modyfikujących oraz ich rodzaj są dobierane indywidualnie w zależności od masy odlewu, temperatury zalewania, wielkości porcji ciekłego żeliwa poddawanej modyfikacji, metody wprowadzania, oczekiwanego efektu [79,80,81]. Z uwagi na zmienność podawanych parametrów, oraz specyficznych warunków odlewni, ilość zapraw modyfikujących dla modyfikacji pierwotnej zawiera się najczęściej w przedziale od 0.25 do 0.50 %, natomiast dla modyfikacji wtórnej od 0.05 do 0.15 %. Dąży się jednak do tego aby przy

maksymalizacji oczekiwanego efektu modyfikacji zużywać możliwie jak najmniej zapraw modyfikujących.

3.6 Szybkość chłodzenia odlewu

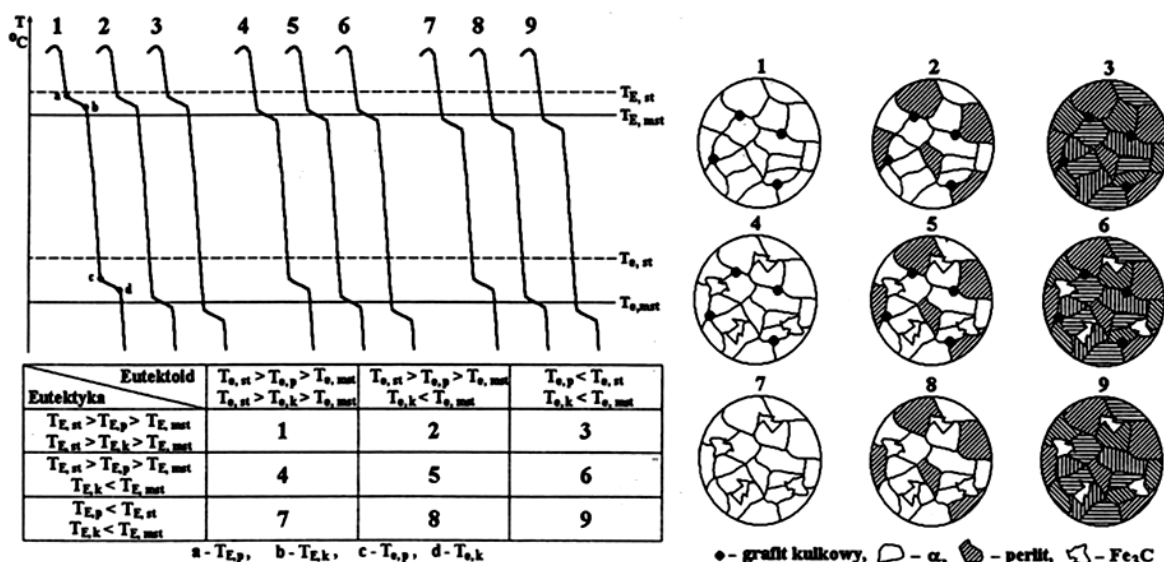
Przemiany fazowe odlewu z żeliwa sferoidalnego w stanie stałym są zależne od szybkości chłodzenia odlewu oraz jego składu chemicznego. Dobór poszczególnych pierwiastków chemicznych oraz ich krytyczne zawartości podano we wcześniejszej części pracy. Natomiast na szybkość chłodzenia odlewu wpływają:

- grubość ścianki odlewu,
- zdolność akumulacji ciepła przez formę odlewniczą,
- temperatura zalewnia, oraz wybicia odlewu.

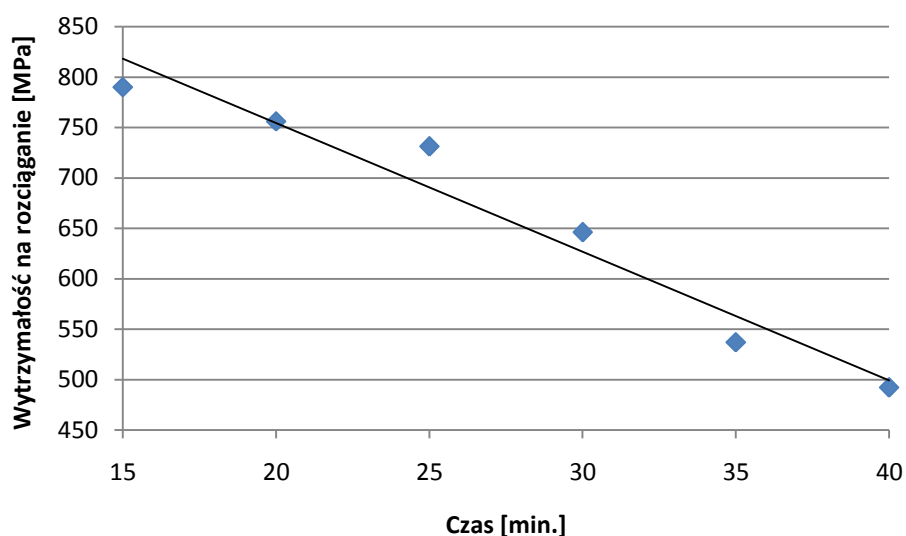
Szybkość chłodzenia odlewu aktywnie oddziałuje na przechłodzenie podczas krystalizacji, przemiany w fazie stałej oraz morfologię grafitu [3]. W podobny sposób na strukturę odlewu może oddziaływać zdolność akumulacji ciepłej formy odlewniczej, opisanej wskaźnikiem ciepłej akumulacji. Wskaźnik ten określa zdolność odbioru przez formę odlewniczą ciepła wydzielanego z krzepnącego odlewu [82]. Wraz ze wzrostem podanego parametru zwiększa się przechłodzenie żeliwa sferoidalnego, co może spowodować krzepnięcie według układu metastabilnego. Wynika z tego, że dobierając materiał formierski oraz ustalając jego wymaganą wilgotność, można parametrami formy oddziaływać na strukturę odlewu, kierując szybkością odprowadzania ciepła [83].

Oddziaływanie podanych paramentów jest powiązane z temperaturą zalewania, ponieważ jej podniesienie spowoduje zwiększenie temperatury formy oraz wydłuży czas krystalizacji i stygnięcia odlewu. Temperatura wybicia odlewów bardzo mocno oddziałuje na strukturę odlewów z żeliwa sferoidalnego, gdyż czasowy przebieg krzywych chłodzenia w zakresie przemiany eutektoidalnej jest jednym z czynników kształtujących strukturę osnowy żeliwa sferoidalnego. Na rys. 8 pokazano wpływ szybkości chłodzenia żeliwa sferoidalnego w zakresie eutektycznym i eutektoidalnym na jego strukturę [11]. Obecnie wpływ szybkości chłodzenia odlewów na strukturę można modelować za pomocą specjalistycznych programów komputerowych. W odlewniach nie posiadających tego typu oprogramowania często określa się wpływ długości czasu od zalania do wybicia na właściwości mechaniczne danych odlewów doświadczalnie. Na rysunkach od 9 do 11 pokazano wpływ czasu od zalania do wybicia znormalizowanego odlewu „Y” II na jego właściwości mechaniczne. Badania te wykonano w trakcie wdrażania do produkcji odlewu kotwy dla kolejnictwa w jednej z polskich odlewni. Celem badań było ustalenie maksymalnej szybkości automatu formierskiego DISA umożliwiającej otrzymanie odlewów o wymaganych własnościach mechanicznych. Odlewy wykonano z żeliwa sferoidalnego o składzie

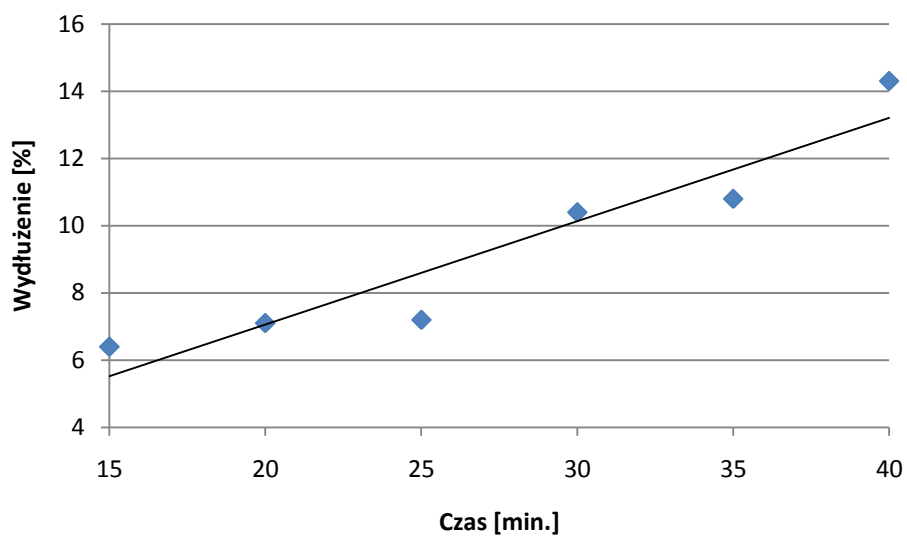
chemicznym: C=3.69 %, Si=2.59 %, Mn=0.324 %, S=0.008%, Mg=0.043 %, P=0.022 %, w temperaturze 1410°C i wybijano z formy bentonitowej po 15, 20, 25, 30, 35 i 40 minutach [78]. Z uwagi na to, że minimalna wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie i udarność omawianych odlewów miały odpowiednio wynosić 500 [MPa], 7 % oraz 7J, ustalono że bezpieczna technologia dla tego typu odlewów przewiduje wybijanie odlewów z formy co najmniej po 30 minutach.



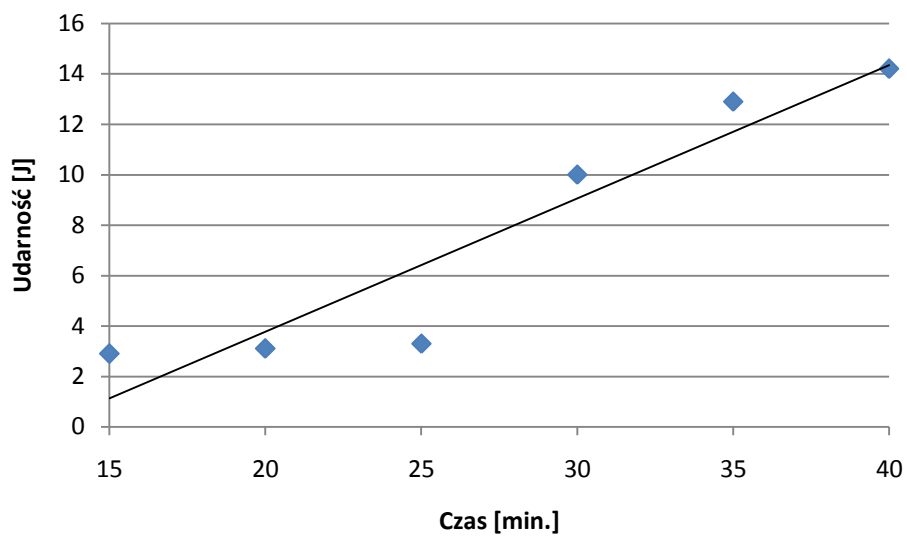
Rys. 8. Wpływ wariantów przebiegu krzepnięcia i stygnięcia na strukturę żeliwa sferoidalnego w zakresie eutektycznym i eutektoidalnym gdzie: T_{Ep} , T_{Ek} - temperatury początku i końca krzepnięcia żeliwa, T_{ep} , T_{ek} - temperatury początku i końca przemiany eutektoidalnej, α - ferryt [11]



Rys. 9 Zależność między wytrzymałością na rozciąganie klina „Y” II a czasem wybijania z formy [78]



Rys. 10 Zależność między wydłużeniem a czasem wybicia z formy [78]



Rys. 11 Zależność między udarnością a czasem wybicia z formy [77]

4. Podsumowanie przeglądu literatury

Cytowana literatura w jednoznaczny sposób podkreśla wpływ składu chemicznego zależnego w pewnym stopniu od zastosowanych materiałów wsadowych na właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego. Wpływ ten jest wypadkową oddziaływania poszczególnych pierwiastków na: powstawanie węglików, grafityzację, perlityzację osnowy, powstawanie wydzieleni faz niekorzystnie oddziałujących na wybrane właściwości użytkowe, kształt wydzieleni grafitu oraz przemiany w fazie stałej.

W literaturze także jednoznacznie ujęto, że ciekłe żeliwo powinno być przegrzane 50 do 100°C powyżej temperatury inwersji krzemionki. Stosowanie wyższej temperatury oraz przetrzymanie w niej ciekłego żeliwa nie jest zalecane z uwagi na utlenianie się węgla, zmniejszenie prawdopodobieństwa powstania krzemionki oraz rozpuszczenie cząstek węgla. Rozpuszczenie cząstek węgla w konsekwencji powoduje zmniejszenie zarodków o rozmiarze krytycznym, co z kolei powoduje zmniejszenie skłonności do grafityzacji żeliwa. Z drugiej strony podane efekty przetrzymania w wysokiej temperaturze ciekłego żeliwa nie są procesem nieodwracalnym, gdyż w czasie zabiegów technologicznych związanych z produkcją żeliwa sferoidalnego np. przelewanie z pieca do kadzi zabiegowej, przelewanie z kadzi zabiegowej do kadzi rozlewczej może powstawać krzemionka kosztem tlenu znajdującego się w atmosferze, oraz zawartość węgla może być uzupełniona np. za pomocą dostępnych na rynku premodyfikatorów i nawęglaczy, co w efekcie może podnieść zdolność do grafityzacji.

Ponadto literatura podaje, że efekt modyfikacji żeliwa, który może być analizowany za pomocą zmiany różnych parametrów, zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury przegrzania oraz ze zmniejszeniem temperatury zabiegu modyfikacji.

Podsumowując można stwierdzić, że w literaturze opisane są mechanizmy wpływu temperatury przegrzania oraz wstrzymania ciekłego żeliwa na stan fizyko – chemiczny ciekłego żeliwa z zastrzeżeniem, że dostępne są techniki umożliwiające poprawę tego stanu. Odlewnia, w której wykonywano odlewy doświadczalne z uwagi na wymaganą wysoką temperaturę zalewania odlewów, oraz duże spadki temperatury ciekłego żeliwa w trakcie zabiegów obróbki pozapiecowej z konieczności podjęła próby produkcji odlewów z żeliwa sferoidalnego przy wytopie prowadzonym w warunkach wysokiego przegrzania tj. ponad 170°C powyżej temperatury inwersji krzemionki.

Badania własne

5. Cel, Teza pracy i zakres badań

Cel badań. Celem badań było przeprowadzenie wytopów żeliwa sferoidalnego przy zadanej temperaturze przegrzania ze zmiennym udziałem materiałów wsadowych oraz określenie, jak zmiany proporcji tych materiałów wpływają na mikrostrukturę i wybrane właściwości mechaniczne.

Teza pracy. Wytop żeliwa sferoidalnego przy odpowiednio wysokiej temperaturze przegrzania i różnych namiarach wsadowych zapewnia uzyskanie jego zakładanych właściwości mechanicznych i struktury.

Zakres pracy obejmował:

1. Studium literaturowe w zakresie: materiałów wsadowych stosowanych do wytopu żeliwa sferoidalnego, wpływu materiałów wsadowych i temperatury na mikrostrukturę i właściwości żeliwa sferoidalnego, metod badawczych.
2. Opracowanie założeń dotyczących eksperymentu odlewniczego (ilość wytopów), gatunki wytapianego żeliwa sferoidalnego, przewidywane materiały wsadowe.
3. Wykonanie wytopów żeliwa sferoidalnego z zastosowaniem różnych udziałów surówki, złomu stalowego oraz złomu obiegowego (rejestracja przebiegu wytopu – namiary wsadowe, temperatura, wprowadzane dodatki, analiza składu chemicznego ciekłego metalu).
4. Odlanie próbek do badań właściwości mechanicznych i próbek do analizy struktury.
5. Przeprowadzenie symulacji komputerowej odlewanych próbek.
6. Przeprowadzenie analizy składu chemicznego wytopionego żeliwa.
7. Przeprowadzenie badań metalograficznych w zakresie mikroskopii świetlnej
8. Przeprowadzenie analizy ilościowej otrzymanych mikrostruktur żeliwa (ilość, wielkość i kształt wydzielań grafitu, analiza osnowy).
9. Przeprowadzenie badań rentgenowskiej analizy fazowej wytopionego żeliwa.
10. Przeprowadzenie badań metalograficznych w zakresie mikroskopii elektronowej skaningowej (na przelomach próbek).
11. Przygotowanie próbek i wykonanie badań właściwości mechanicznych.
12. Opracowanie statystyczne wyników badań.
13. Opracowanie końcowe pracy i wniosków.

6. Metodyka badań

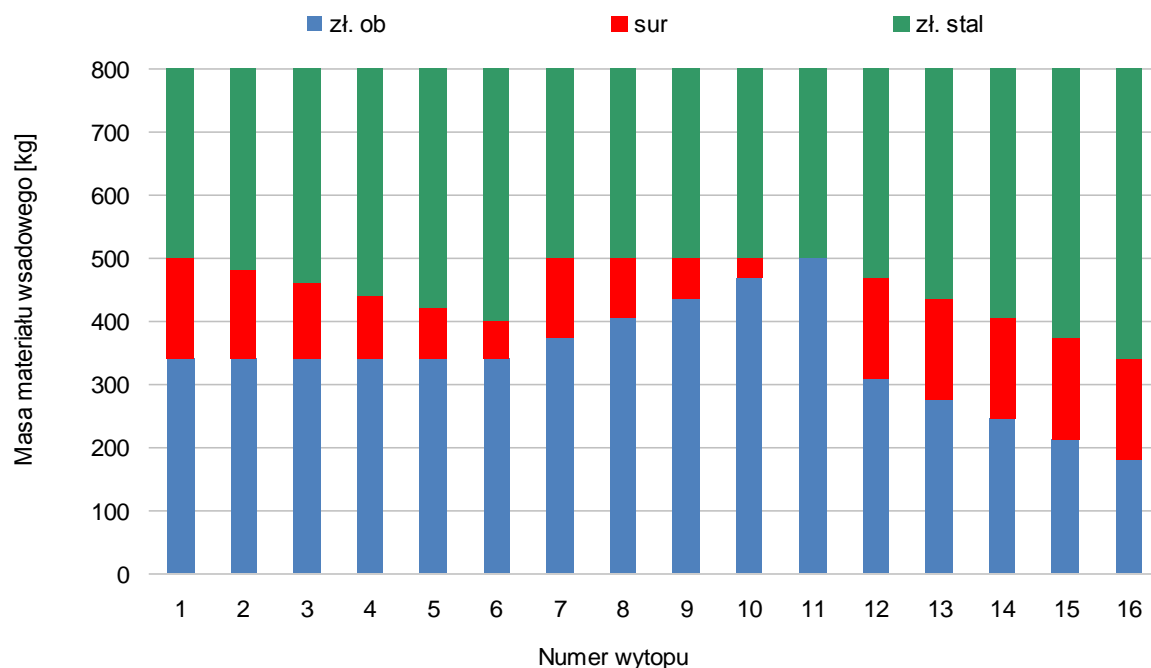
W trakcie realizacji pracy przeprowadzono wytopy żeliwa sferoidalnego w warunkach produkcyjnych. Spowodowało to przyjęcie założenia, że skład chemiczny wytopionego żeliwa, przy użyciu różnych (zgodnych z planem eksperymentu) materiałów wsadowych musi mieścić się dla podstawowych pierwiastków w przedziałach: C = 3.95 ÷ 4.20%, Si = 1.6 ÷ 1.9% (przed procesem sferoidyzacji – żeliwo wyjściowe), $Mn_{max} \leq 0.50\%$, $P_{max} \leq 0.1\%$. Z uwagi na to, że sferoidyzację przeprowadzano metodą przewodu elastycznego, która umożliwia odsiarczenie ciekłego żeliwa poprzez dostarczenie większej ilości nośnika magnezu, pominięto określenie maksymalnej zawartości siarki przed procesem. Wytopy doświadczalne wykonano w elektrycznym piecu indukcyjnym średniej częstotliwości o pojemności 800 [kg]. Materiały wsadowe do załadunku pieca ważono z dokładnością ± 2 [kg]. Piec był ładowany ręcznie w kolejności: żłom stalowy, nawęglacz, żłom stalowy, surówka, FeSi oraz żłom obiegowy (żeliwo sferoidalne). Wykonano trzy serie wytopów badawczych zmieniając w każdej z nich dyspozycje wsadowe przy zachowaniu całkowitej masy na poziomie 800 [kg]. Wykonano następujące serie wytopów:

- przy stałej masie żłomu obiegowego (wytopy 1-6),
- przy stałej masie żłomu stalowego (wytopy 7-11 i 1),
- przy stałej masie surówki (wytopy 12-16 i 1).

Zastosowane dyspozycje wsadowe przedstawiono w tabeli 1 oraz na rysunku 12.

Tabela 1. Udział poszczególnych materiałów wsadowych w kompozycji wsadu

Nr wytopu	Materiały wsadowe [kg]				
	żłom. ob	surówka	żł. st. szyna	żł. st. wysoko Si	żł st. nisko Mn
1	340	160	150	100	50
2	340	140	170	100	50
3	340	120	190	100	50
4	340	100	210	100	50
5	340	80	230	100	50
6	340	60	250	100	50
7	372	128	150	100	50
8	404	96	150	100	50
9	436	64	150	100	50
10	468	32	150	100	50
11	500	0	150	100	50
12	308	160	182	100	50
13	276	160	214	100	50
14	244	160	246	100	50
15	212	160	278	100	50
16	180	160	310	100	50



Rys. 12. Zestawienie materiałów wsadowych zastosowanych w poszczególnych wytopach

Skład chemiczny poszczególnych materiałów wsadowych zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Skład chemiczny materiałów wsadowych zastosowanych w wytopach.

Materiały wsadowe	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Inne [%]
Surówka	4.44	0.93	0.07	0.054	0.026	Sn=0.01
Złom stalowy szyna	0.30	0.30	0.60	0.050	0.030	–
Złom stalowy wysokokrzemowy	0.10	3.50	0.10	0.050	0.010	–
Złom stalowy niskomanganowy	0.10	0.20	0.10	0.050	0.010	–
Złom obiegowy żeliwny	3.65	2.40	0.30	0.050	0.030	–
FeSi75	0.20	73.50	-	0.030	0.010	Al=1.66

Do nawęglania zastosowano grafit syntetyczny Elgraph Premium o zawartości 99.1% C, max 0.35% S, 0.15% N, 0.4% części lotnych oraz 0.5% popiołu.

Po wytopieniu żużła, usunięciu wtrąceń niemetalicznych pobierano próbę do badań spektrometrycznych. Na podstawie otrzymanych wyników badań podejmowano decyzje odnośnie ewentualnych korekt składu chemicznego.

Z uwagi na duże spadki temperatury w trakcie procesu od momentu przelewania ciekłego stopu z pieca do zalewania form, założono uzyskanie w każdym przypadku

temperatury przegrzania ciekłego stopu powyżej 1605°C. Przegrzany i przetrzymany za każdym razem około 5 minut ciekły stop przelewano do zabiegowej kadzi smukłej o pojemności 160 [kg]. W kadzi tej przeprowadzano zabieg sferoidyzacji metodą przewodu elastycznego. Przewód elastyczny będący nośnikiem pierwiastków powodujących sferoidyzację wydzielań węgla w żelwie podawano z prędkością 19 [m/min]. Po sferoidyzacji przelewano ciekły stop do kadzi rozlewczej. W trakcie przelewania przeprowadzano modyfikację pierwotną. Po przelaniu ciekłego stopu do kadzi rozlewczej wykonywano powtórne usunięcie powstałych wtrąceń niemetalicznych. Każdą rozlewczą transportowano na stanowisko zalewania. Próbkę do badań mechanicznych każdorazowo formowano za pomocą specjalnie przygotowanej płyty modelowej na linii formierskiej DISMATIC, przy zachowaniu wilgotności masy formierskiej z bentonitem w zakresie od 3.5 do 3.6%. W trakcie zalewania zaformowanych próbek do badań mechanicznych wykonywano zabieg modyfikacji wtórnej na strugę ciekłego stopu za pomocą lancy pneumatycznej. W czasie modyfikacji pierwotnej podawano około 0.30% modyfikatora o granulacji 0.2 ÷ 0.7 [mm], natomiast zużycie tego samego modyfikatora w trakcie modyfikacji wtórnej wynosiło około 0.15%. Zbieg sferoidyzacji wykonywano przy pomocy przewodu elastycznego o średnicy 13 [mm]. Zastosowane parametry wytopu takie jak ilość modyfikatora pierwotnego (Ilość mod.), temperatura przegrzania (T przegrz.), długość zużytego przewodu elastycznego do sferoidyzacji (Ilość sfer.), temperatura zalewania (T zal.), czas od zalania do wybicia (t wyb.) pokazano w tabeli. 3.

Tabela 3. Parametry charakterystyczne poszczególnych wytopów.

Nr wytopu	Ilość mod. [%]	Ilość sfer. [m]	T przegrz. [°C]	T zal. [°C]	t wyb. [min]
1	0.3	4.4	1615	1394	110
2	0.3	4.7	1614	1399	86
3	0.3	4.7	1614	1396	71
4	0.3	4.6	1620	1400	75
5	0.3	4.3	1616	1402	65
6	0.3	4.2	1617	1400	110
7	0.3	4.3	1618	1400	75
8	0.3	4.6	1614	1393	70
9	0.3	4.9	1623	1401	62
10	0.3	4.5	1614	1398	70
11	0.3	4.6	1614	1393	120
12	0.3	5.4	1615	1405	75
13	0.3	5.0	1607	1402	90
14	0.3	4.3	1613	1402	112
15	0.3	5.2	1615	1395	105
16	0.3	5.9	1622	1394	120

Do sferoidyzacji zastosowano przewód elastyczny (CEDIFIL NCD 4800Z) o zawartości w jednym metrze bieżącym poszczególnych pierwiastków: Mg = 63.24 [g], Si = 95.18 [g], RE = 1.24 [g], Al. = 0,72 [g], co odpowiadało procentowej zawartości Mg = 29.97 %, Si = 45.11 %, RE = 0.39 % oraz Al = 0.34 %. W czasie zabiegów modyfikacji pierwotnej i wtórnej zastosowano modyfikator (Inolate 30) o następującym składzie chemicznym: Si = 79.39 %, Ca = 0.08 %, Al = 0.41 % oraz Sr = 1.04 %.

W celu określenia wpływu materiałów wsadowych na właściwości żeliwa sferoidalnego w warunkach wysokiego przegrzania wykonano analizy chemiczne, badania właściwości mechanicznych, badania za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej, badania metalograficzne oraz przeprowadzono analizę ilościową wydzielań grafitu. Oprócz podanych badań przeprowadzono symulacje komputerową krzepnięcia odlewów wykonywanych w eksperymencie odlewniczym.

7. Wyniki przeprowadzonych badań

7.1. Analiza składu chemicznego badanych stopów

Analizy chemiczne wykonano za pomocą spektrometru emisyjnego Spektromaxx ze wzbudzeniem iskrowym wzorcowanym na skład chemiczny w zakresie odpowiednim dla żeliwa sferoidalnego. Próbki do badań przed obróbką pozapiecową pobierano bezpośrednio z pieca, natomiast próbki po zabiegach obróbki pozapiecowej pobierano z kadzi rozlewczej bezpośrednio po zalaniu zaformowanych próbek do badań mechanicznych. Omawiane próbki do badań spektrometrycznych zalewano do kokili wykonanej z miedzi. Wszystkie próbki zostały oszlifowane i ostudzone do temperatury pokojowej. Jako wynik badania (tab. 4 i 5) wykorzystano średnią z trzech napaleń odpowiednio dla ciekłego żeliwa dla próbek przed sferoidyzacją oraz po sferoidyzacji.

Tabela 4. Skład chemiczny wytopów doświadczalnych przed sferoidyzacją.

Nr wytopu	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Cu [%]
1	4.15	1.68	0.29	0.054	0.029	0.052	0.028	0.126
2	4.06	1.80	0.27	0.062	0.028	0.065	0.041	0.125
3	4.19	1.67	0.33	0.053	0.033	0.066	0.042	0.120
4	4.09	1.77	0.36	0.051	0.031	0.112	0.046	0.192
5	4.07	1.71	0.44	0.052	0.017	0.046	0.028	0.097
6	4.09	1.90	0.41	0.051	0.029	0.062	0.048	0.148
7	4.07	1.76	0.36	0.054	0.030	0.045	0.028	0.108
8	3.94	1.82	0.30	0.052	0.032	0.059	0.037	0.127
9	4.09	1.77	0.26	0.055	0.029	0.041	0.026	0.107
10	4.03	1.77	0.32	0.055	0.028	0.062	0.037	0.131

11	3.99	1.87	0.38	0.055	0.027	0.058	0.038	0.133
12	4.08	1.74	0.29	0.063	0.034	0.067	0.038	0.113
13	4.16	1.76	0.32	0.046	0.031	0.075	0.029	0.106
14	3.98	1.71	0.28	0.054	0.031	0.077	0.039	0.114
15	3.99	1.67	0.30	0.047	0.043	0.072	0.037	0.129
16	4.00	1.61	0.32	0.039	0.032	0.071	0.042	0.109

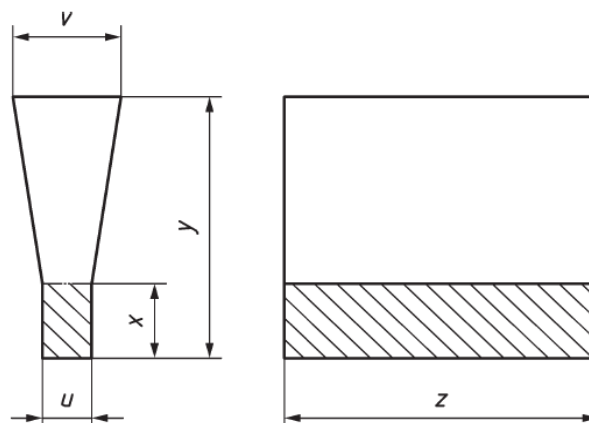
Tabela 5. Skład chemiczny wytopów doświadczalnych po sferoidyzacji.

Nr wytopu	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Cu [%]	Mg [%]
1	3.61	2.33	0.29	0.053	0.021	0.053	0.028	0.123	0.043
2	3.60	2.38	0.27	0.068	0.025	0.065	0.041	0.123	0.051
3	3.69	2.24	0.33	0.057	0.027	0.066	0.042	0.111	0.047
4	3.65	2.23	0.35	0.051	0.024	0.112	0.046	0.190	0.059
5	3.75	2.23	0.44	0.052	0.016	0.046	0.029	0.093	0.048
6	3.59	2.51	0.42	0.051	0.022	0.062	0.048	0.144	0.045
7	3.63	2.26	0.36	0.052	0.023	0.046	0.027	0.107	0.050
8	3.69	2.36	0.30	0.055	0.029	0.059	0.038	0.120	0.047
9	3.65	2.46	0.33	0.055	0.025	0.054	0.036	0.131	0.057
10	3.68	2.26	0.33	0.055	0.024	0.063	0.038	0.130	0.046
11	3.53	2.41	0.37	0.056	0.022	0.058	0.038	0.127	0.056
12	3.56	2.33	0.28	0.065	0.023	0.067	0.039	0.110	0.043
13	3.61	2.31	0.31	0.047	0.024	0.076	0.029	0.104	0.060
14	3.62	2.40	0.28	0.053	0.022	0.077	0.039	0.109	0.050
15	3.63	2.27	0.29	0.045	0.023	0.073	0.037	0.121	0.038
16	3.59	2.20	0.31	0.039	0.022	0.071	0.042	0.104	0.041

W czasie obróbki pozapiecowej żeliwa sferoidalnego następują zmiany składu chemicznego polegające na wzroście zawartości krzemu oraz spadku zawartości węgla. Wzrost zawartości krzemu jest związany z tym, że w zaprawach modyfikujących oraz sferoidyzujących jest on głównym składnikiem. Natomiast spadek zawartości węgla związany jest z jego wypalaniem w trakcie przegrzewania, przetrzymywania, sferoidyzacji oraz rozpuszczaniem w ciekłym żelwie zapraw sferoidyzujących i modyfikujących o znikomej jego zawartości. Opisane zmiany składu chemicznego w odlewni, w której wykonywano badania w czasie wytopów wcześniej prowadzonych najczęściej mieściły się w granicach: wzrost Si o 0.4 – 0.8%, spadek C o 0.4 – 0.8%. W konsekwencji obserwowanych spadków zawartości węgla i wzrostu zawartości krzemu oraz konieczności otrzymania w odlewach składu chemicznego dla węgla i krzemu zbliżonego dla proponowanego przez wykres Hendersona zastosowano odpowiednie kompozycje wsadowe. W przeprowadzonych badaniach średni spadek zawartości węgla po obróbce pozapiecowej wynosił 0.43%, natomiast zawartość krzemu średnio wzrosła o 0.37%. Z uwagi na to, że odlewy doświadczalne były odlewane w warunkach produkcyjnych można przyjąć, że rozrzuty zawartości pierwiastków chemicznych są niewielkie. Analiza tych zmian została przedstawiona w rozdz. 9 pracy.

7.2. Badanie właściwości mechanicznych

W trakcie realizacji wszystkich wytopów odlano próbki do badań właściwości mechanicznych „Y” typu II zgodnych z normą europejską EN 1563:2011 Founding – Spheroidal graphite cast irons (rys. 13), gdzie odpowiednie wartości wynosiły: $x = 40$ [mm], $u = 25$ [mm], $y = 140$ [mm], $z = 220$ [mm], $v = 55$ [mm] [84].



Rys. 13. Schemat odlanej próbki do badań wytrzymałościowych [84]

Statyczną próbę rozciągania wykonano na maszynie wytrzymałościowej ZD 40 w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ zgodnie z zaleceniami przedmiotowej literatury [85, 86]. Zastosowane próbki wycięto z odlewów typu „Y” oraz wytoczono, stosując nakielki dla zachowania współosiowości uchwytów. Próbki wykonano jako pięciokrotne (długość pomiarowa równa pięciu średnicom, $L_0 = 70$ [mm], $\phi = 14$ [mm]). Prędkość przyrostu naprężenia w czasie zrywania nie przekraczała 5 [MPa/s]. Wyznaczono :

- wytrzymałość na rozciąganie (R_m) [MPa],
- umowną granicę plastyczności ($R_{0,2}$) [MPa],
- wydłużenie (A_5) [%].

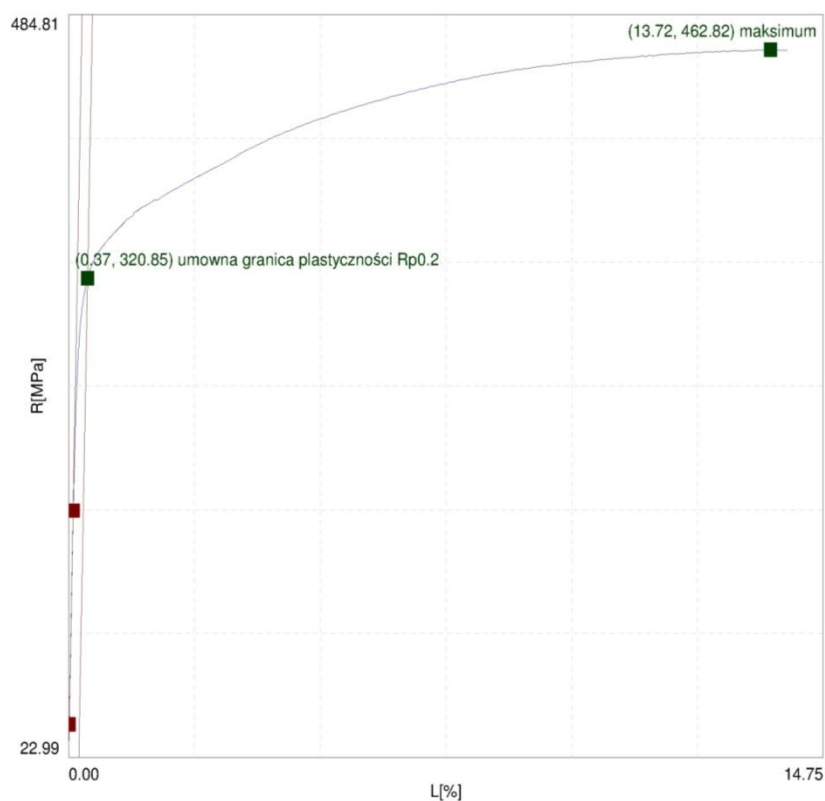
Próbie udarności wykonano sposobem Charpyego zgodnie z EN ISO 148 – 1:2010 za pomocą urządzenia ZWICK typu RKP 450 GE. Zastosowane próbki wycięto oraz wyfrezowano z wykonanych odlewów typu Y. Badanie udarności wykonano w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ na próbkach o przekroju kwadratowym ($a = 10 \pm 0.1$ [mm]), długości 55 ± 1 [mm] z naciętym za pomocą specjalnego narzędzia karbem typu V [86].

Twardość została określona metodą Brinella zgodnie z EN ISO 6506 – 1, za pomocą twardościomierza MHBD-3000P. Badanie wykonano na próbkach odciętych i oszlifowanych klinów, kulką stalową hartowaną o średnicy $\phi = 10$ [mm] w temperaturze $20 \pm 1^\circ\text{C}$ [86, 87].

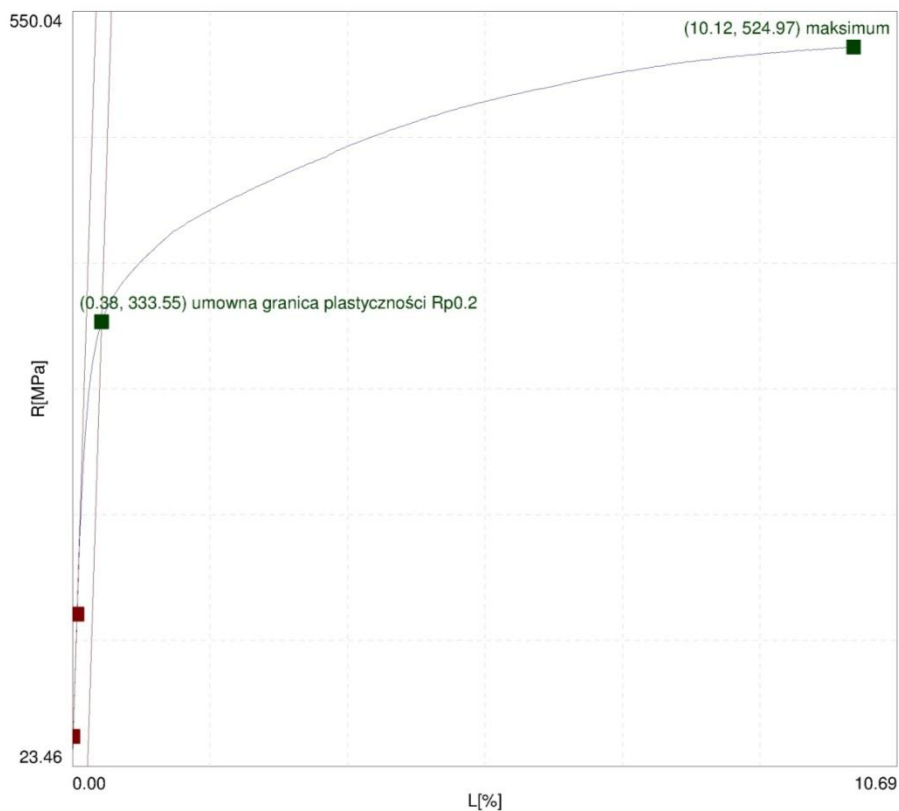
Wyniki przeprowadzonych badań mechanicznych zamieszczono w tabeli. 6. Przykładowe wykresy rozciągania dla wybranych próbek, przedstawiono na rysunkach 14 – 18.

Tabela 6. Właściwości mechaniczne wytopów doświadczalnych

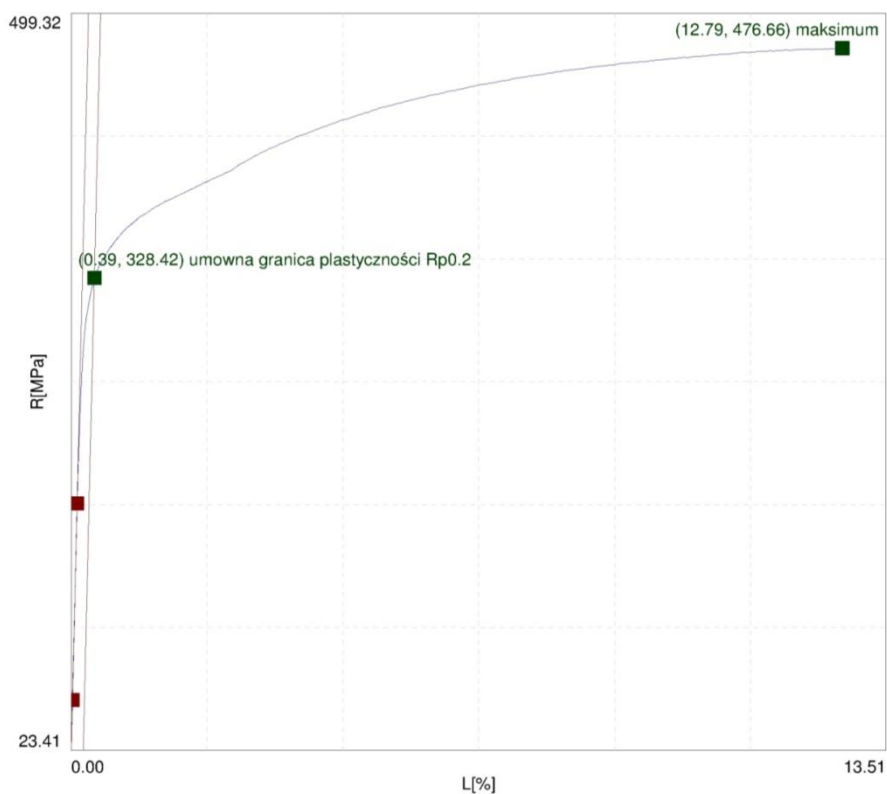
Nr wyt.	R_m [MPa]	R_{02} [MPa]	A_5 [%]	HB	U [J]
1	462	321	18.4	164	15
2	446	317	10.2	166	14.4
3	490	330	16.9	174	9.7
4	525	334	10.0	182	11.9
5	552	353	13.9	182	11.9
6	477	328	13.5	169	13.1
7	504	327	18.5	179	15
8	497	329	14.0	174	11.6
9	488	334	18.0	172	15.3
10	482	321	15.0	174	11.5
11	493	331	12.5	172	13.1
12	519	345	13.8	179	9.7
13	527	326	14.1	179	15
14	519	347	8.6	182	7.8
15	518	347	7.7	182	9.7
16	578	359	12.3	179	11.6



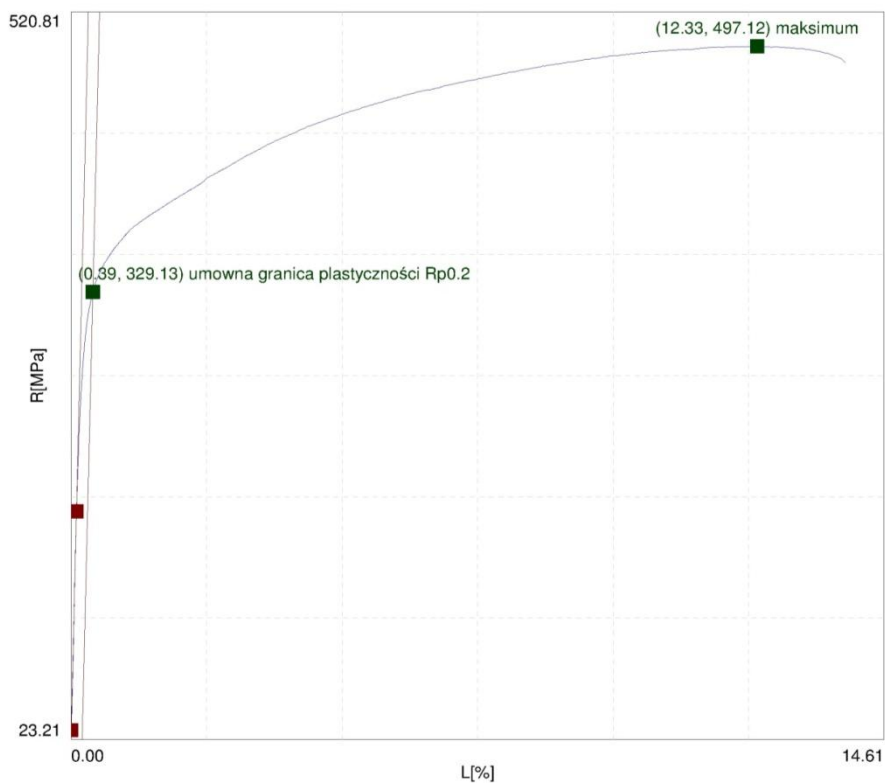
Rys. 14. Przykładowy wykres rozciągania próbki odlanej z wytopu 1



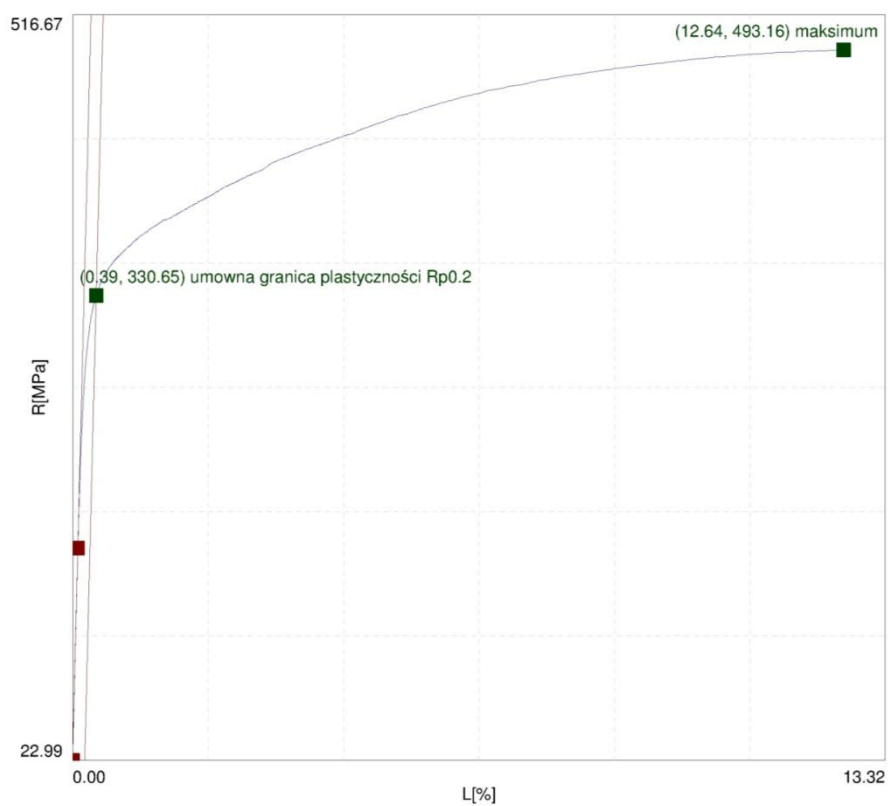
Rys. 15. Przykładowy wykres rozciągania próbki odlanej z wytopu 4



Rys. 16. Przykładowy wykres rozciągania próbki odlanej z wytopu 6



Rys. 17. Przykładowy wykres rozciągania próbki odlanej z wytopu 8

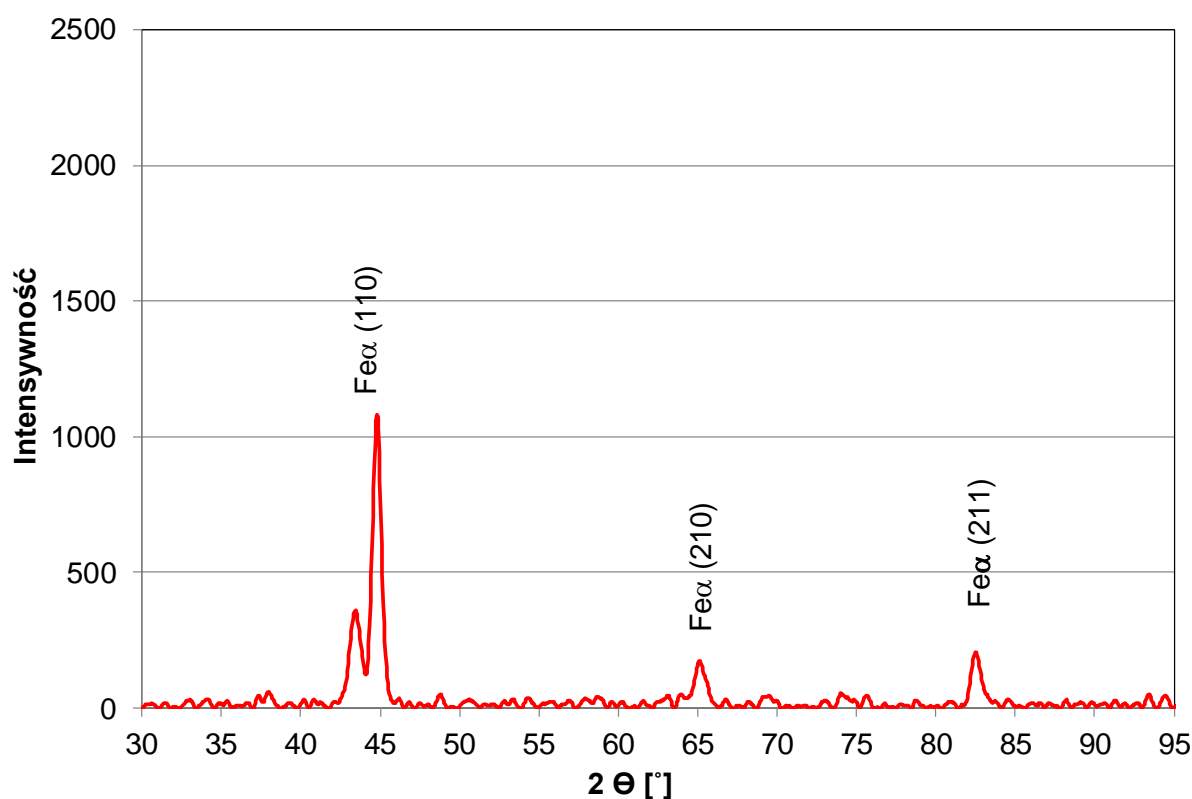


Rys. 18. Przykładowy wykres rozciągania próbki odlanej z wytopu 11

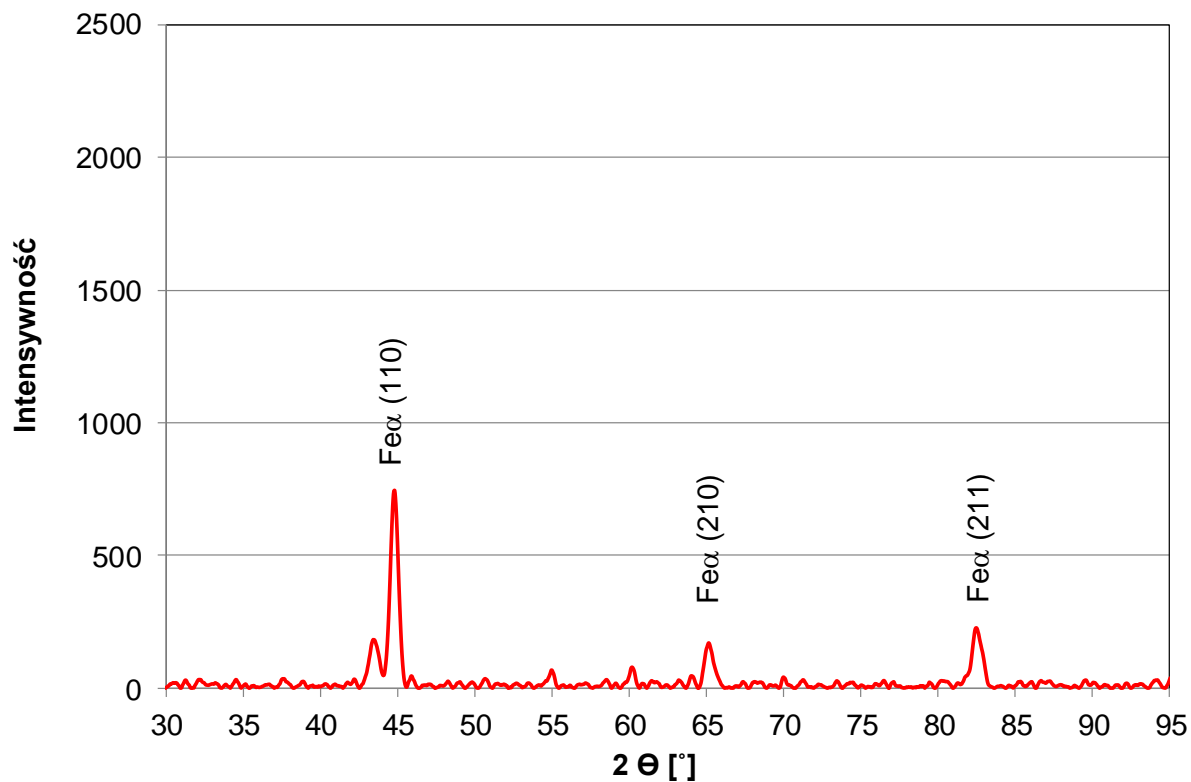
Wyznaczona wytrzymałość na rozciąganie w poszczególnych wytopach wynosiła od 446 do 578 [MPa], twardość zmieniała się w zakresie 164 do 182 HB, a wydłużenie 7.7 do 18.5%. Otrzymane wyniki w większości wypadków odpowiadały gatunkom żeliwa EN GJS 400 – 15 i EN GJS 500 –7.

7.3. Badanie rentgenograficzne

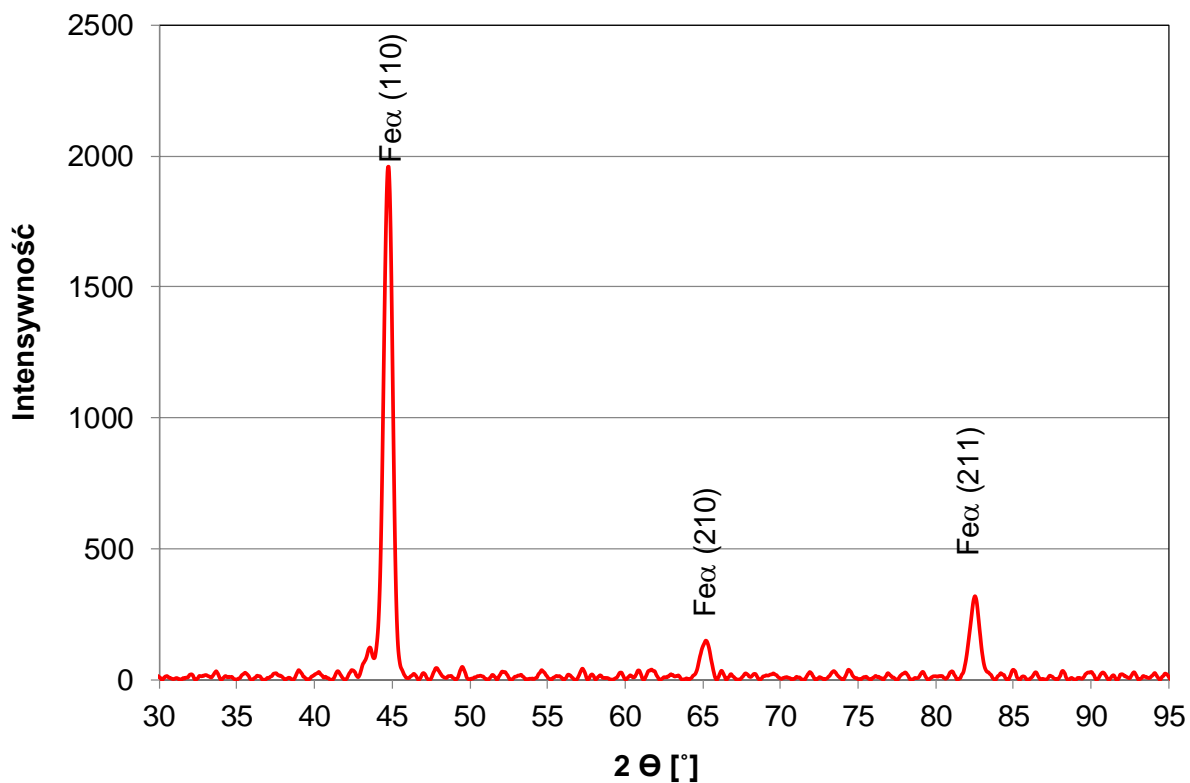
Identyfikacja składników strukturalnych za pomocą badań metalograficznych wymaga niejednokrotnie potwierdzenia za pomocą innych technik badawczych. Często w analizie składników strukturalnych wykorzystuje się badania rentgenograficzne. Badania te wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej używając dyfraktometru rentgenowskiego marki Simens, przy użyciu: napięcia 20 [kV] i natężenia prądu 30 [mA]. W badaniach zastosowano lampę z anodą miedzianą $Cu_{K\alpha}$ o długości fali promieniowania rentgenowskiego 1.5405 [Å]. Wykorzystano zjawisko dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego od charakterystycznych płaszczyzn kryształu. Badania przeprowadzona dla losowo wybranych próbek z każdej serii wytopów (stała masa: złomu obiegowego, złomu stalowego, surówki). Na rysunkach 19 - 21 przedstawiono uzyskane dyfraktogramy.



Rys. 19. Wynik badań rentgenograficznych uzyskany dla próbki z wytopu 1



Rys. 20. Wynik badań rentgenograficznych uzyskany dla próbki z wytopu 10



Rys. 21. Wynik badań rentgenograficznych uzyskany dla próbki z wytopu 15

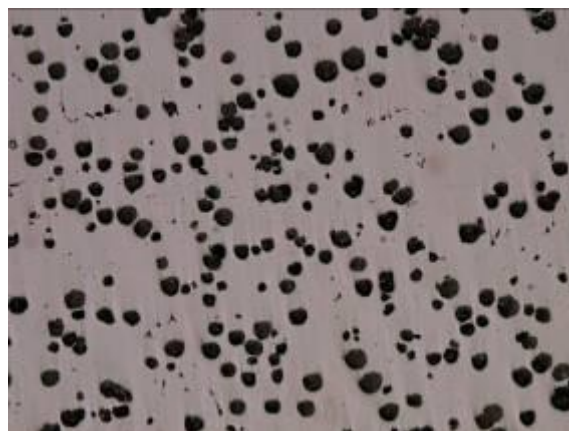
Na wszystkich trzech wykresach zaobserwowano przy kątach 44.7, 65.1, 82.4 stopnia dużą intensywność pochodzącą od ferrytu, nieznaczną intensywność dla kąta 43.2 stopnia pochodzącą od austenitu szczątkowego lub węglików żelaza. Przedstawione wyniki badań rentgenograficznych są typowe dla żeliwa sferoidalnego posiadającego w strukturze osnowy ferryt bądź ferryt i perlit.

7.4. Badania mikrostruktury

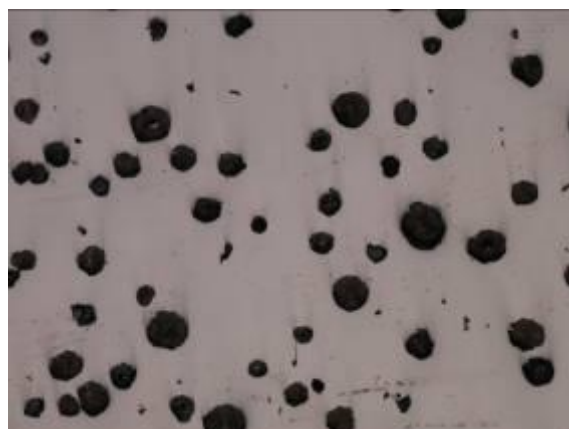
Niezwykle ważnym zagadnieniem w procesie oceny żeliwa sferoidalnego jest analiza jego struktury. Dotyczy to zarówno wydzieleni grafitu jak również osnowy. Konsekwencją ilości wydzieleni grafitu i ich kształtu oraz różną ilością ferrytu i perlitu w strukturze są określone własności wytrzymałościowe. O strukturze decydują oprócz składu chemicznego wytapianego żeliwa warunki odprowadzania ciepła, zależne od kształtu odlewu i zastosowanej masy formierskiej.

7.4.1. Badania przy użyciu mikroskopu świetlnego

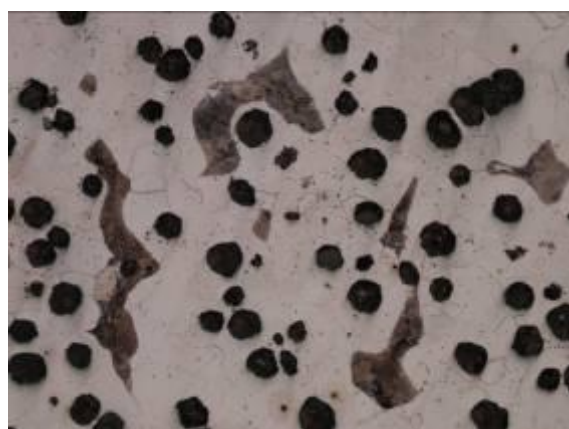
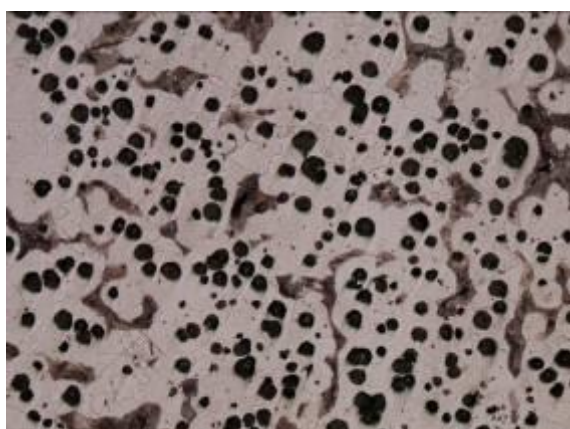
Jak już wcześniej wspomniano w każdym wytopie odlano wlewki próbne typu „Y” II do badań właściwości mechanicznych. Z wlewków tych wycięto również próbki do badań metalograficznych. Po ich zainkludowaniu wykonano zgłady metalograficzne. Na mikroskopie metalograficznym Nikon Eclipse LV150, połączonym z kamerą Nikon DS-Fi1-U2 i komputerem PC wykonano zdjęcia zgładów nietrawionych i trawionych przy powiększeniach 100x i 200x. Zgłady trawiono 2% nitałem. Dla powiększeń 100x wykonano po 15 zdjęć w formacie jpg2 w celu przeprowadzenia analizy ilościowej zarówno wydzieleni grafitu jak również zawartości poszczególnych składników osnowy. Przykładowe obrazy struktur dla części wytopów przedstawiono na rysunkach 22– 29 [93].



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



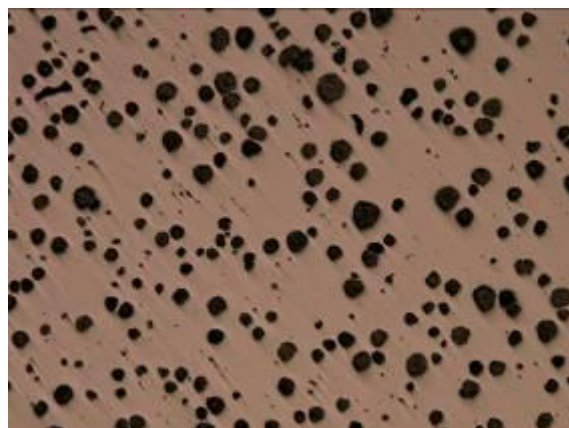
próbka nietrawiona, powiększenie 200x



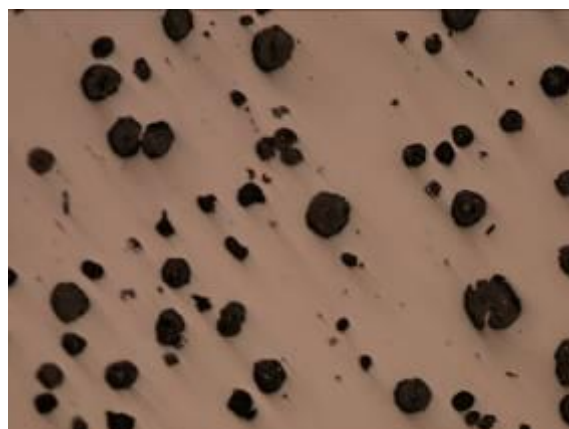
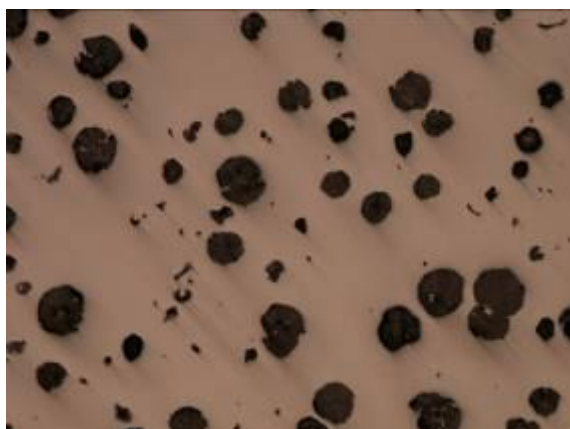
próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 200x

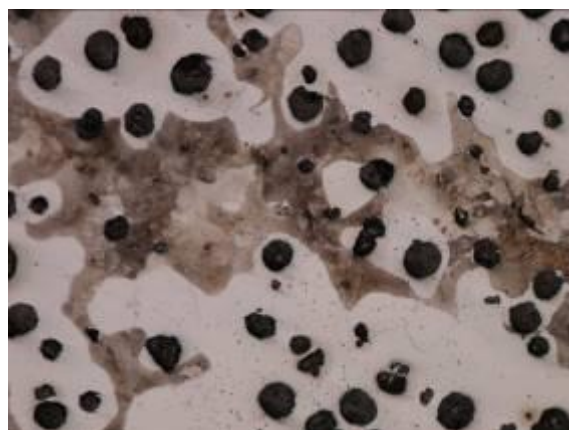
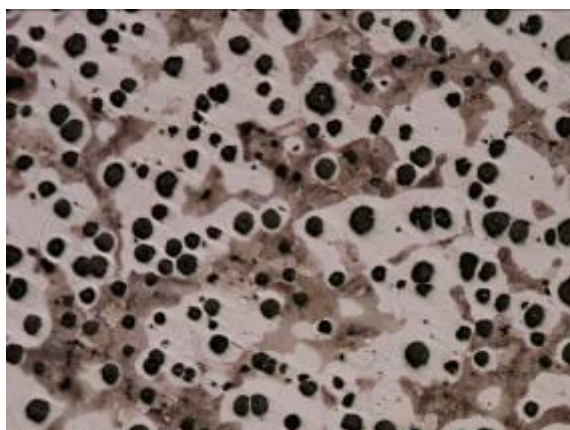
Rys. 22. Mikrostruktura próbki z wytopu 1



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



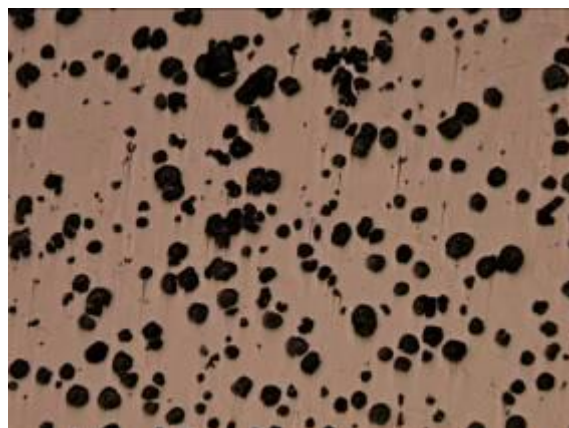
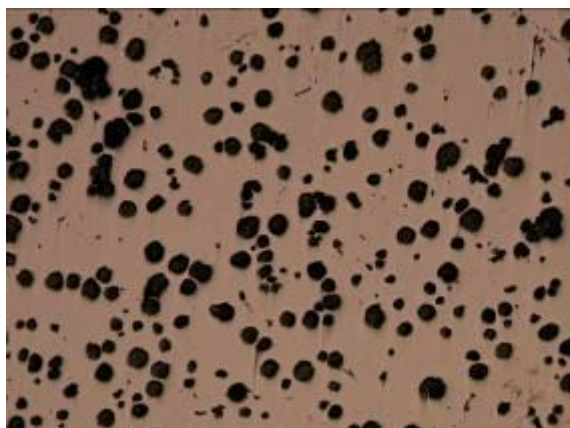
próbka nietrawiona, powiększenie 200x



próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 200x

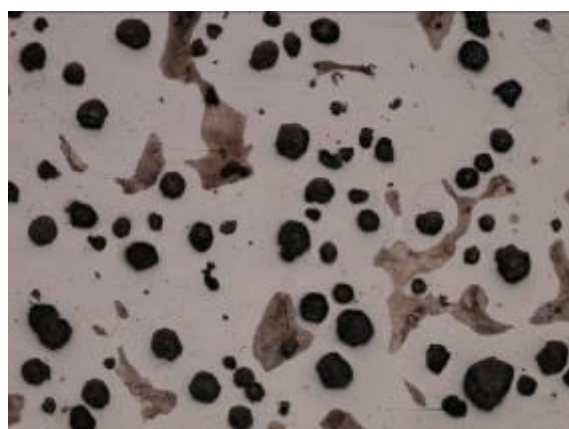
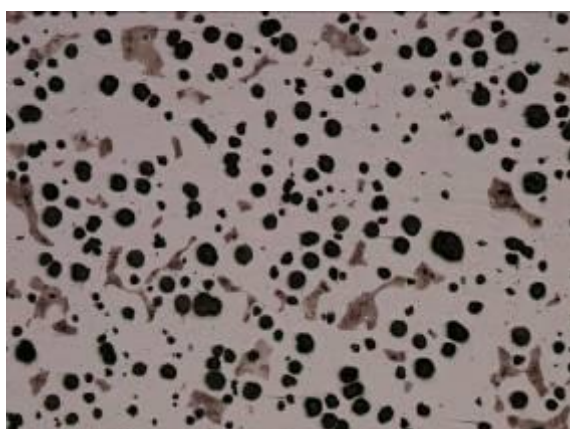
Rys. 23. Mikrostruktura próbki z wytopu 4



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



próbka nietrawiona, powiększenie 200x



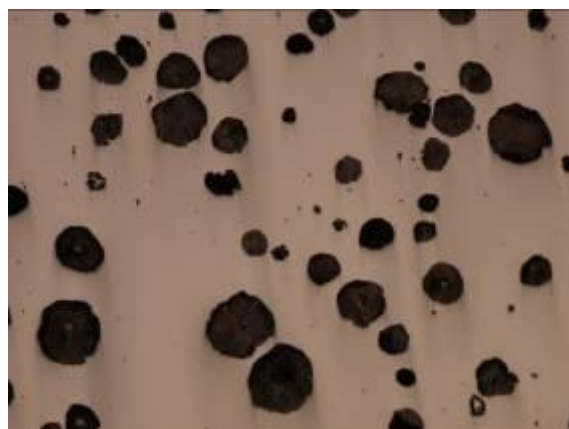
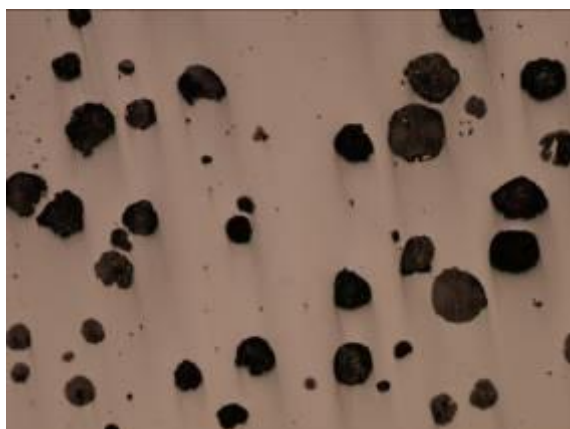
próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 200x

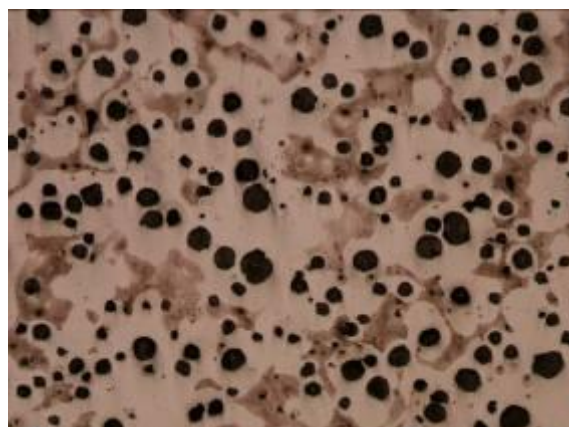
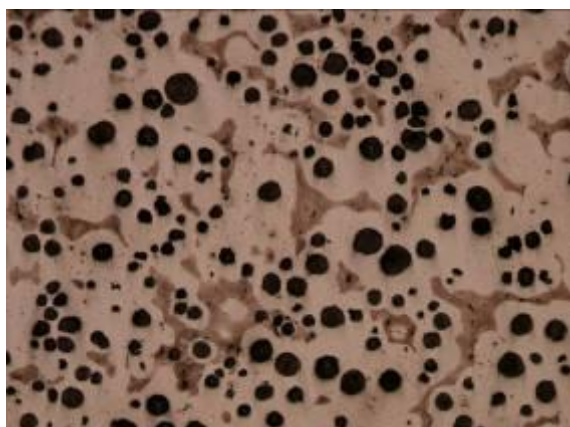
Rys. 24. Mikrostruktura próbki z wytopu 6



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



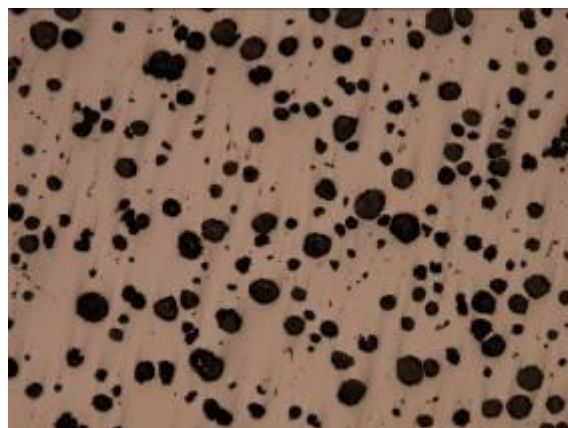
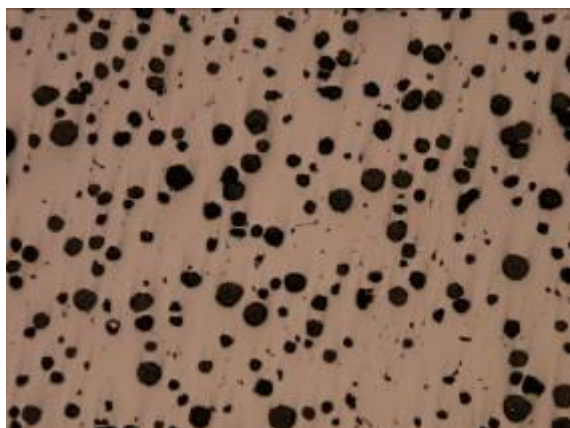
próbka nietrawiona, powiększenie 200x



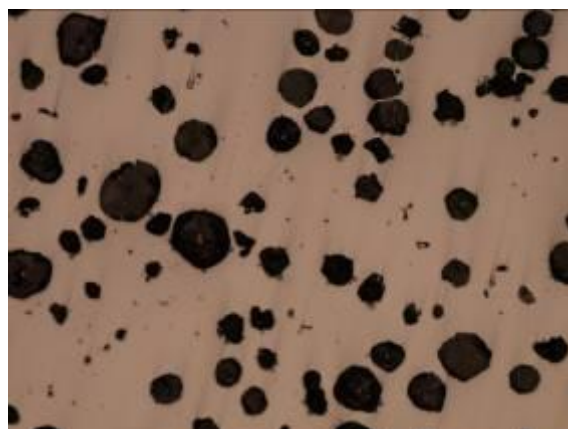
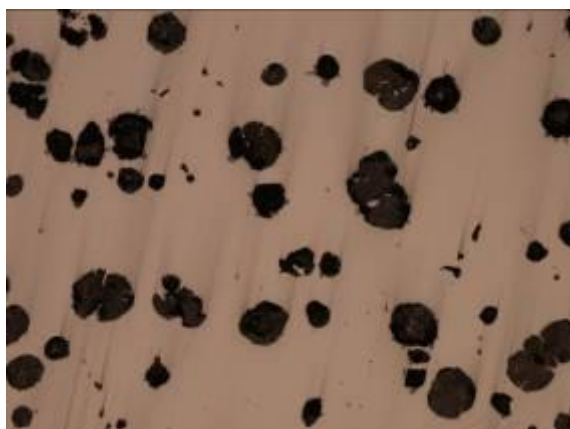
próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 100x

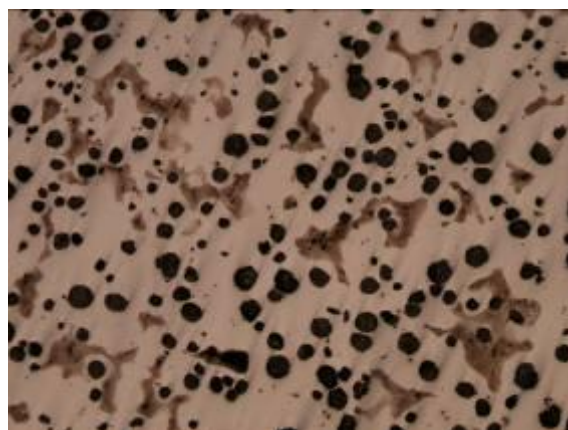
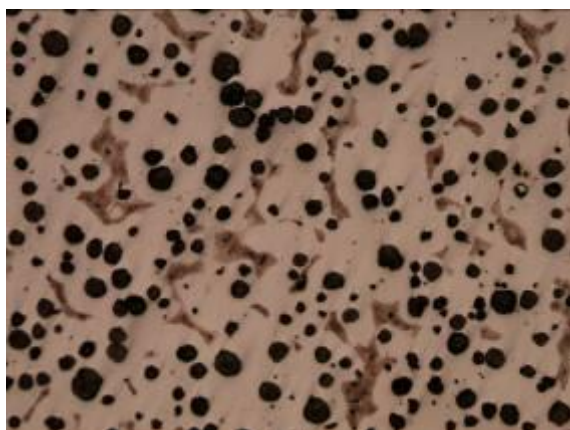
Rys. 25. Mikrostruktura próbki z wytopu 8



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



próbka nietrawiona, powiększenie 200x



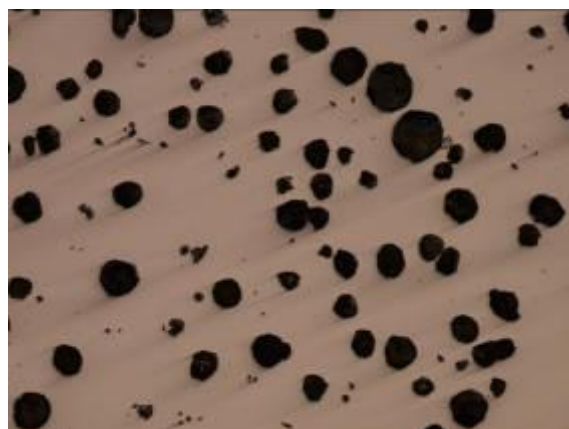
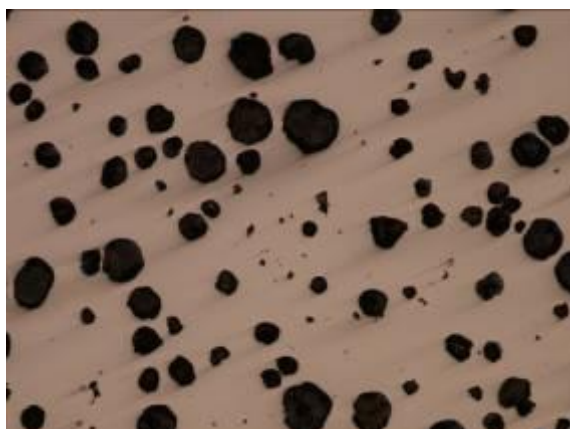
próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 100x

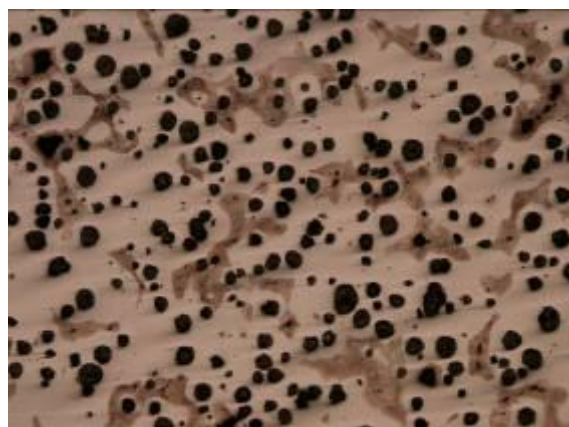
Rys. 26. Mikrostruktura próbki z wytopu 9



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



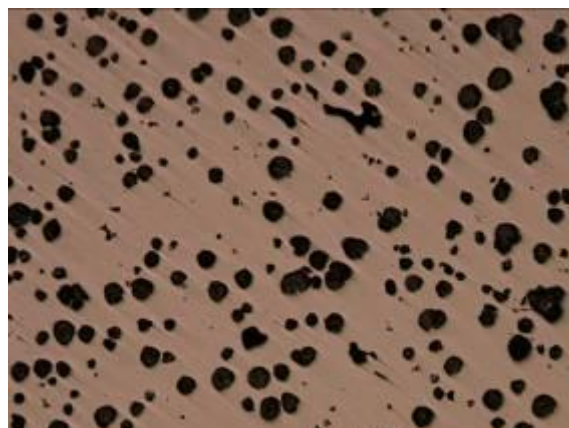
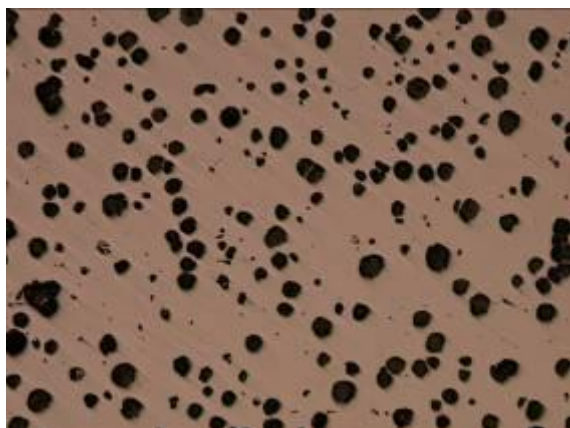
próbka nietrawiona, powiększenie 200x



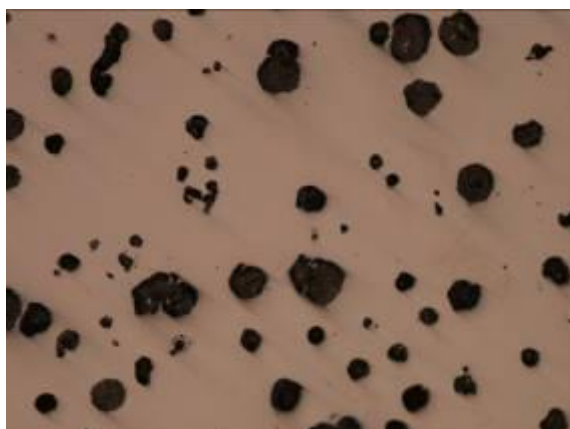
próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 100x

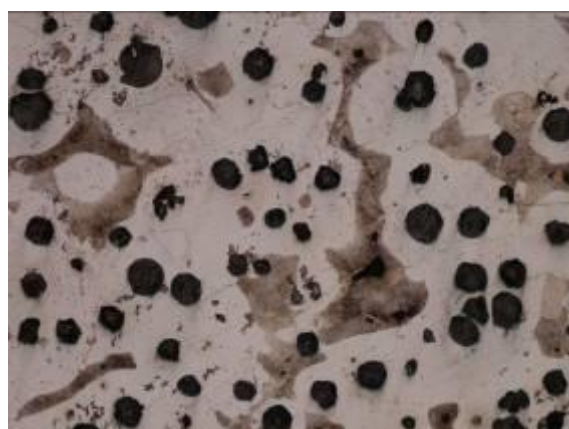
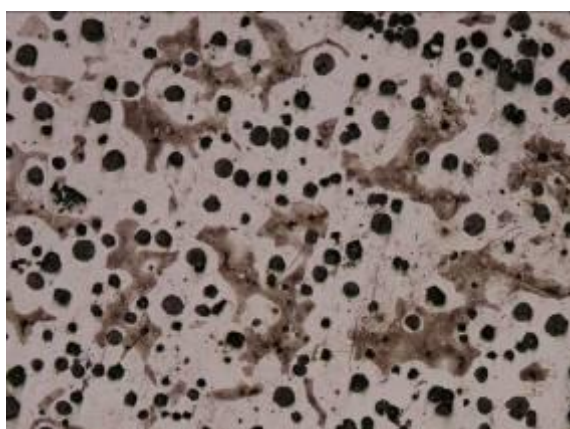
Rys. 27. Mikrostruktura próbki z wytopu 10



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



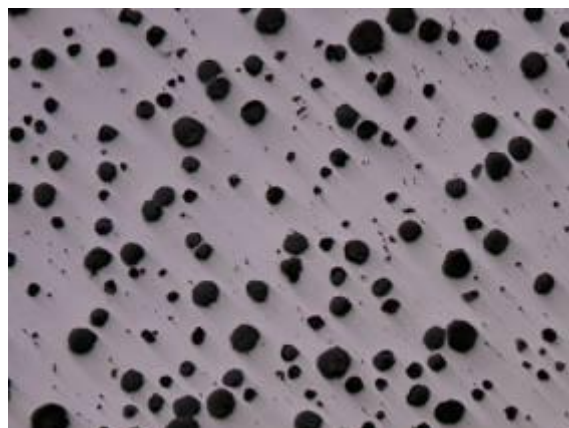
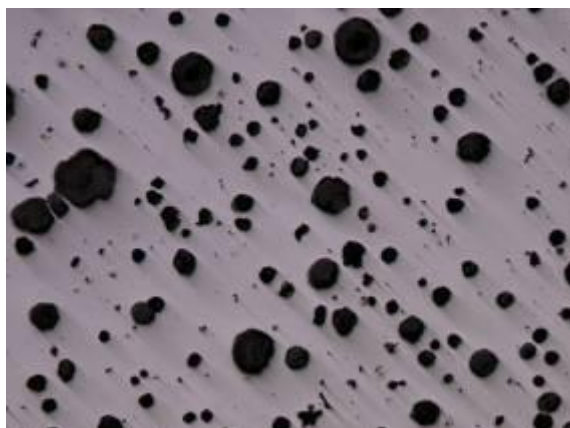
próbka nietrawiona, powiększenie 200x



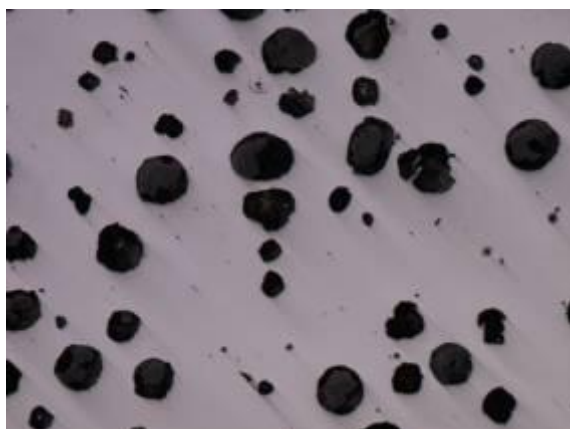
próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 200x

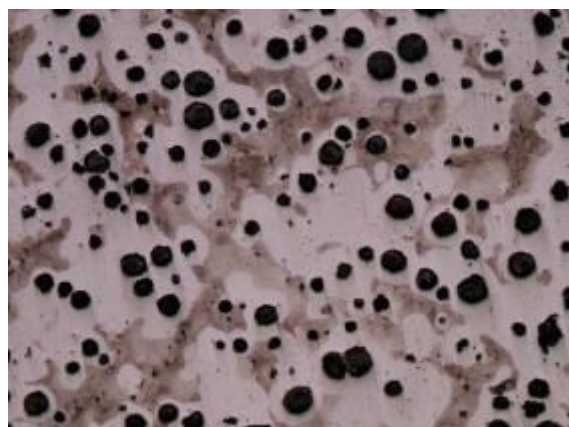
Rys. 28. Mikrostruktura próbki z wytopu 11



próbka nietrawiona, powiększenie 100x



próbka nietrawiona, powiększenie 200x



próbka trawiona, powiększenie 100x

próbka trawiona, powiększenie 100x

Rys. 29. Mikrostruktura próbki z wytopu 16

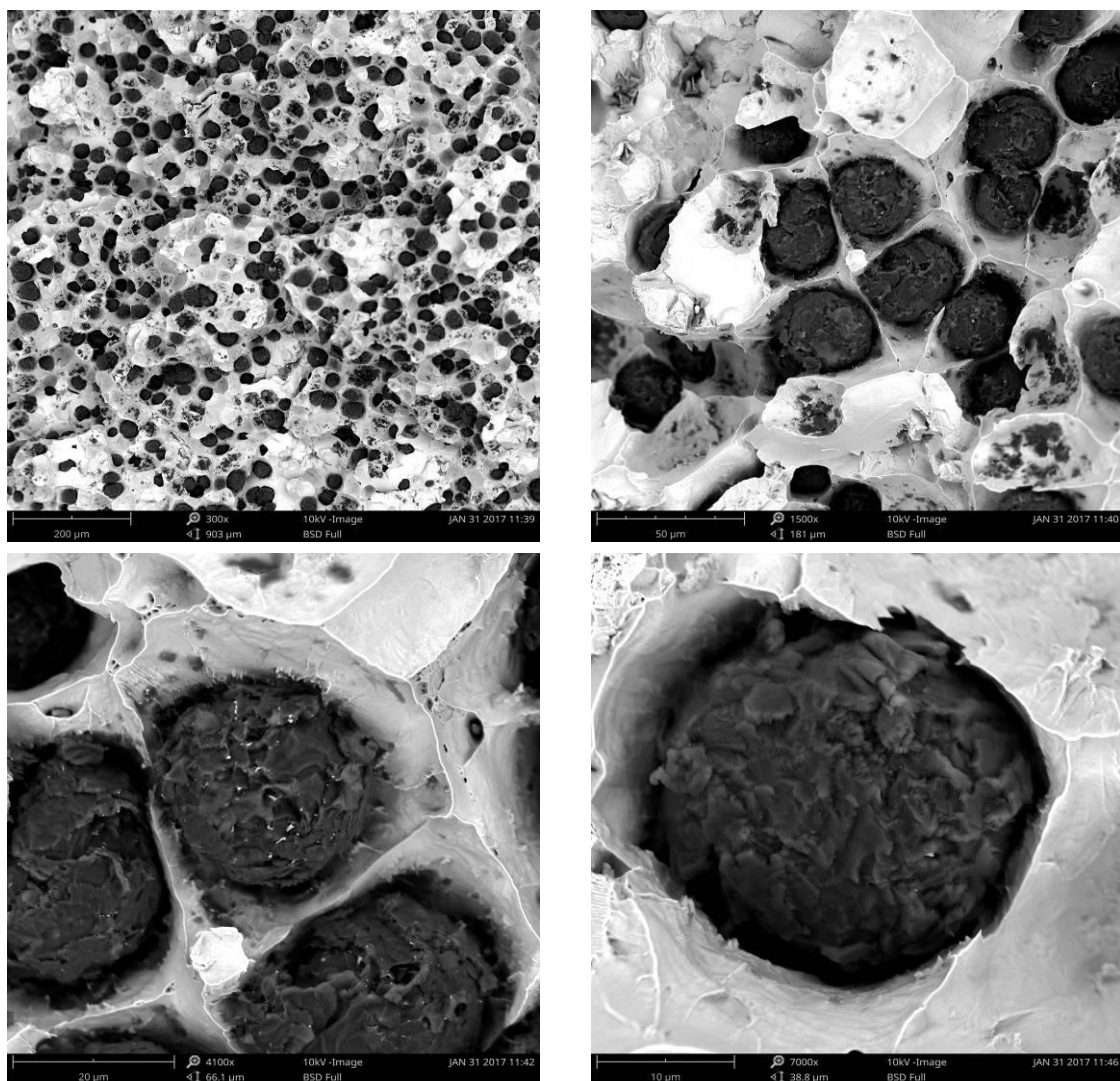
Morfologię cech grafitu w żeliwie interpretuje się poprzez porównanie z wzorcami ujętymi w normach. Najczęściej używanymi normami do określenia cech grafitu są: PN – EN ISO 945 (2009) i ASTM A247 – 17 (2010) [88,89]. Do opisu kształtu, co w żeliwie sferoidalnym jest sprawą zasadniczą, norma ASTM używa skali składającej się z siedmiu wzorców gdzie najbardziej zalecanym kształtem jest kształt opisywany symbolem I. Norma ISO 945 kształt wydzielań grafitu charakteryzuje za pomocą sześciu wzorców gdzie najbardziej pożądanym kształtem oznaczono symbolem VI. Według obu norm dla żeliwa sferoidalnego nie ocenia się rozmieszczenia wydzielań. Obie normy określają sposób szacowania wielkości wydzielań. Ocenę mikrostruktury osnowy żeliwa sferoidalnego przeprowadza się zgodnie z PN – 75/H – 04661, która dla ferrytu lub perlitu zaleca, aby ocena była przeprowadzona na podstawie średniego procentowego udziału powierzchni zajmowanej przez te składniki strukturalne na powierzchni zglądu trawionego w polu widzenia mikroskopu, oznaczonego nie mniej niż w trzech miejscach zglądu [90,91].

Analizując otrzymane struktury można stwierdzić, że we wszystkich przypadkach uzyskano wydzielenia grafitu w postaci kulistej. Porównując z cytowanymi normami można przyjąć że kształt wydzielań węgla w badanych wytopach odpowiada najbardziej zalecanemu (odpowiednio dla każdej normy). Wydzielenia te są rozmieszczone równomiernie, ich ilość wydaje się być podobna. Natomiast wielkości wydzielań są różne.

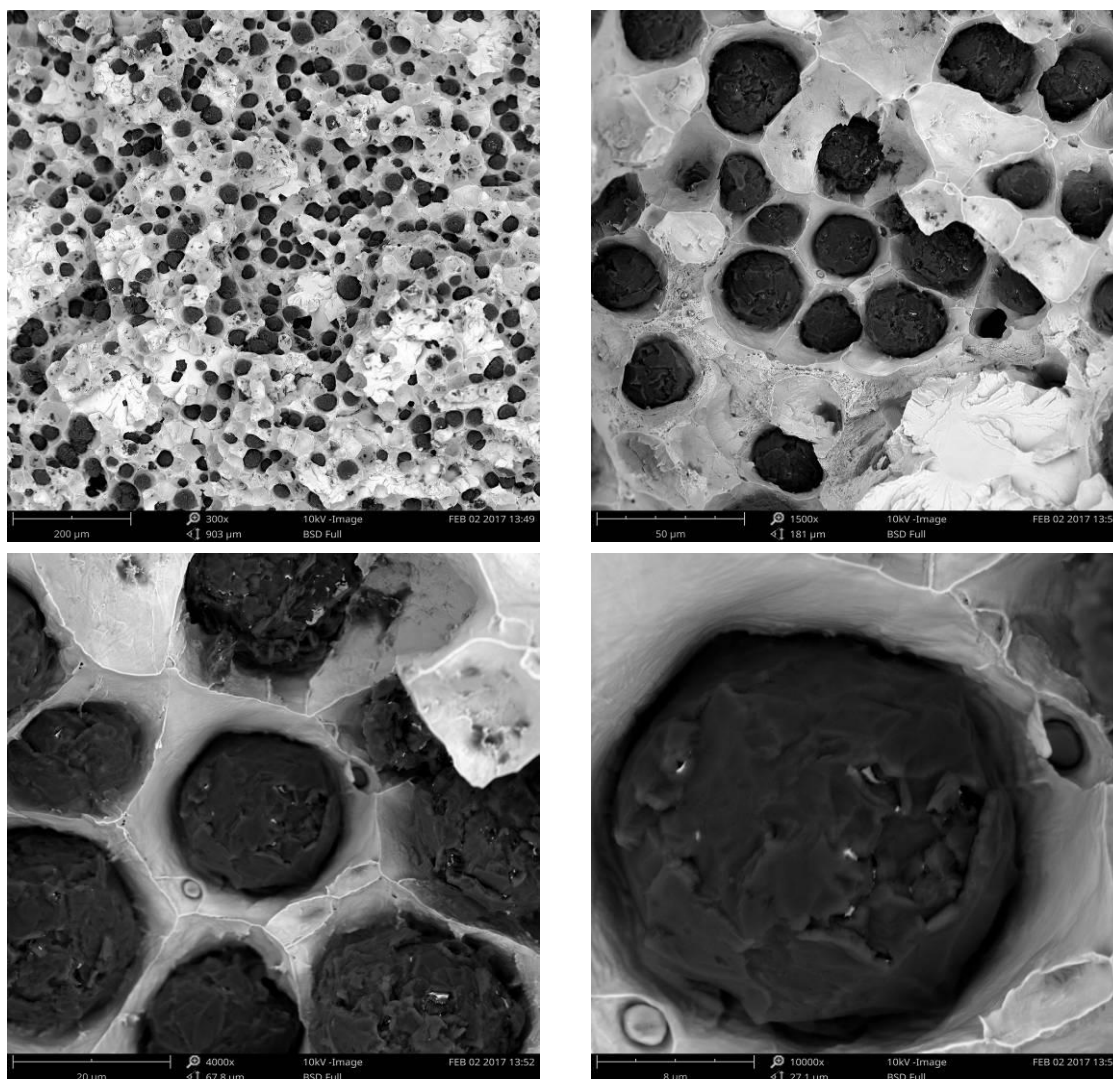
Podane w normach metody oceny mikrostruktury należą do metod porównawczych z tego powodu są one obarczone możliwością popełnienia błędów związanych z: brakiem powtarzalności, subiektywną oceną, skokową skalą wzorców itp. [92]. Z powodu opisanych wad metod porównawczych oraz wykonania badań z zakresu metalografii ilościowej za pomocą programu komputerowego opartego na podstawach matematycznych (co pokazano w dalszej części pracy) ograniczono się do opisowego omówienia obserwowanych okiem za pomocą mikroskopu świetlnego mikrostruktur żeliwa sferoidalnego otrzymanych w omawianym eksperymencie odlewniczym.

7.4.2. Badania przy użyciu mikroskopu elektronowego skaningowego

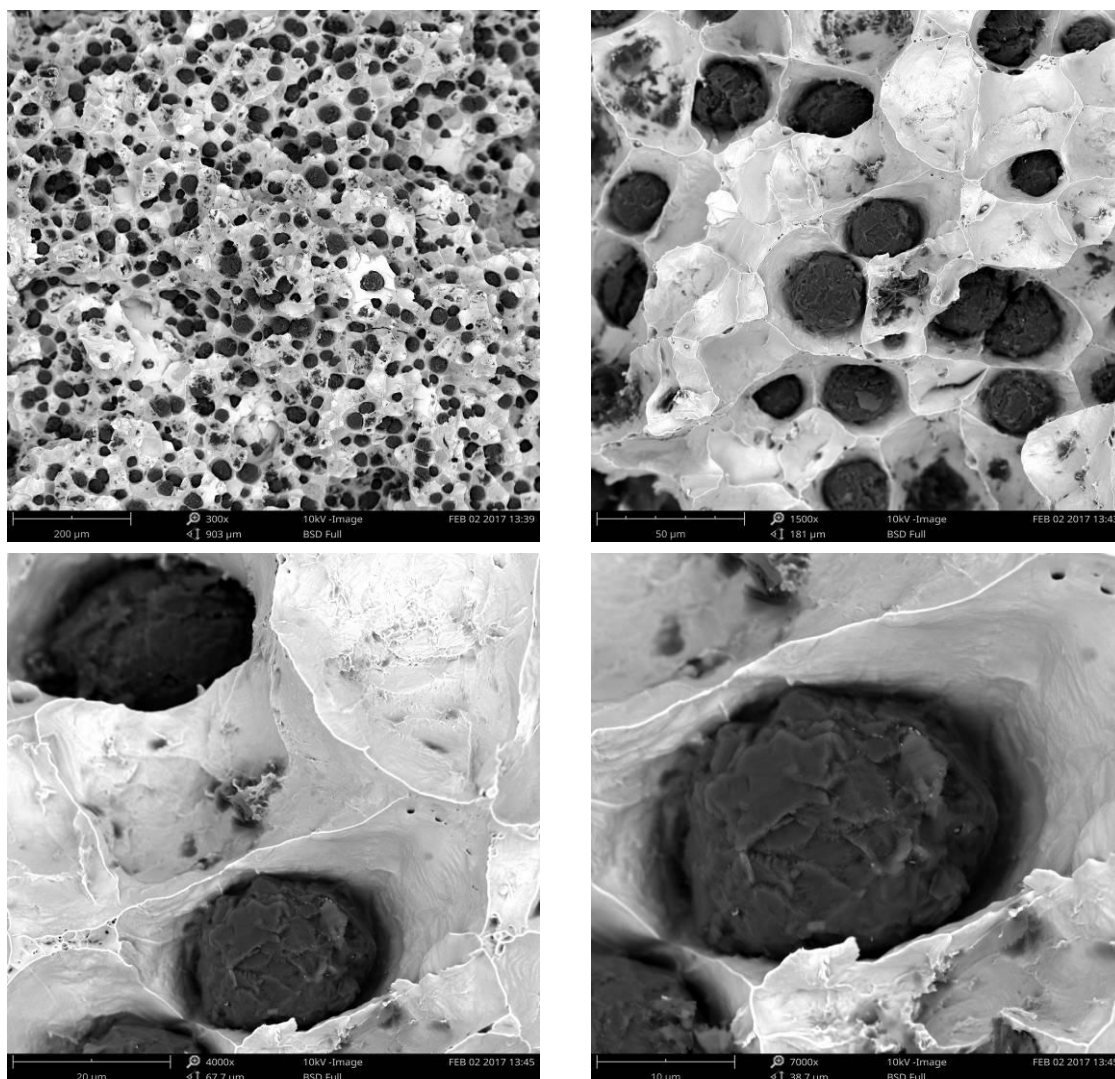
Dla części wytopów przeprowadzono obserwacje przelomów próbek na mikroskopie elektronowym skaningowym. Badania wykonano na mikroskopie Phenom ProX - zintegrowanym z energo-dyversyjnym spektrometrem rentgenowskim EDS. Obrazy przelomów przedstawiono na rys. 30 - 38.



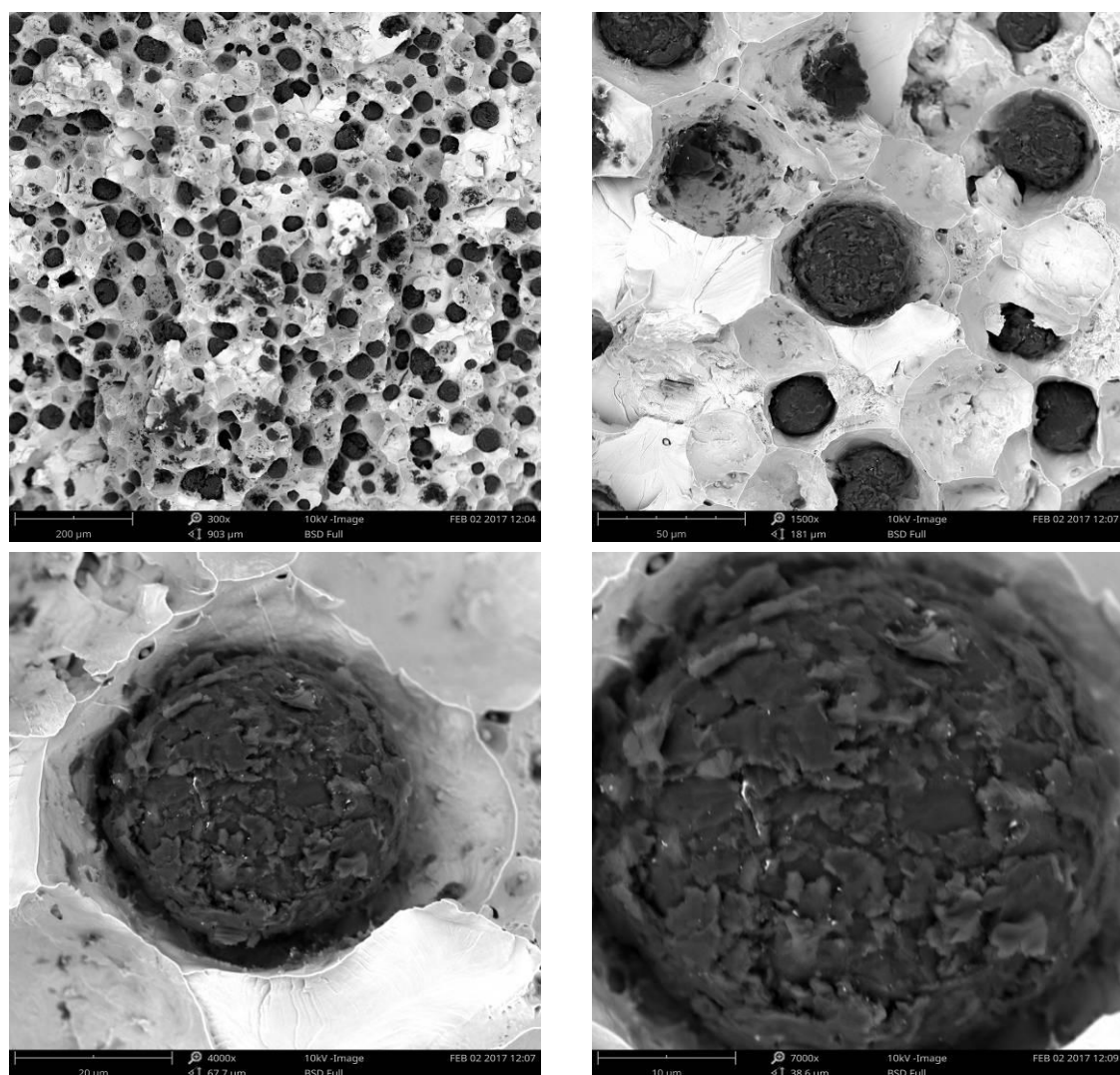
Rys. 30. Obrazy przełomów próbki z wytopu 1



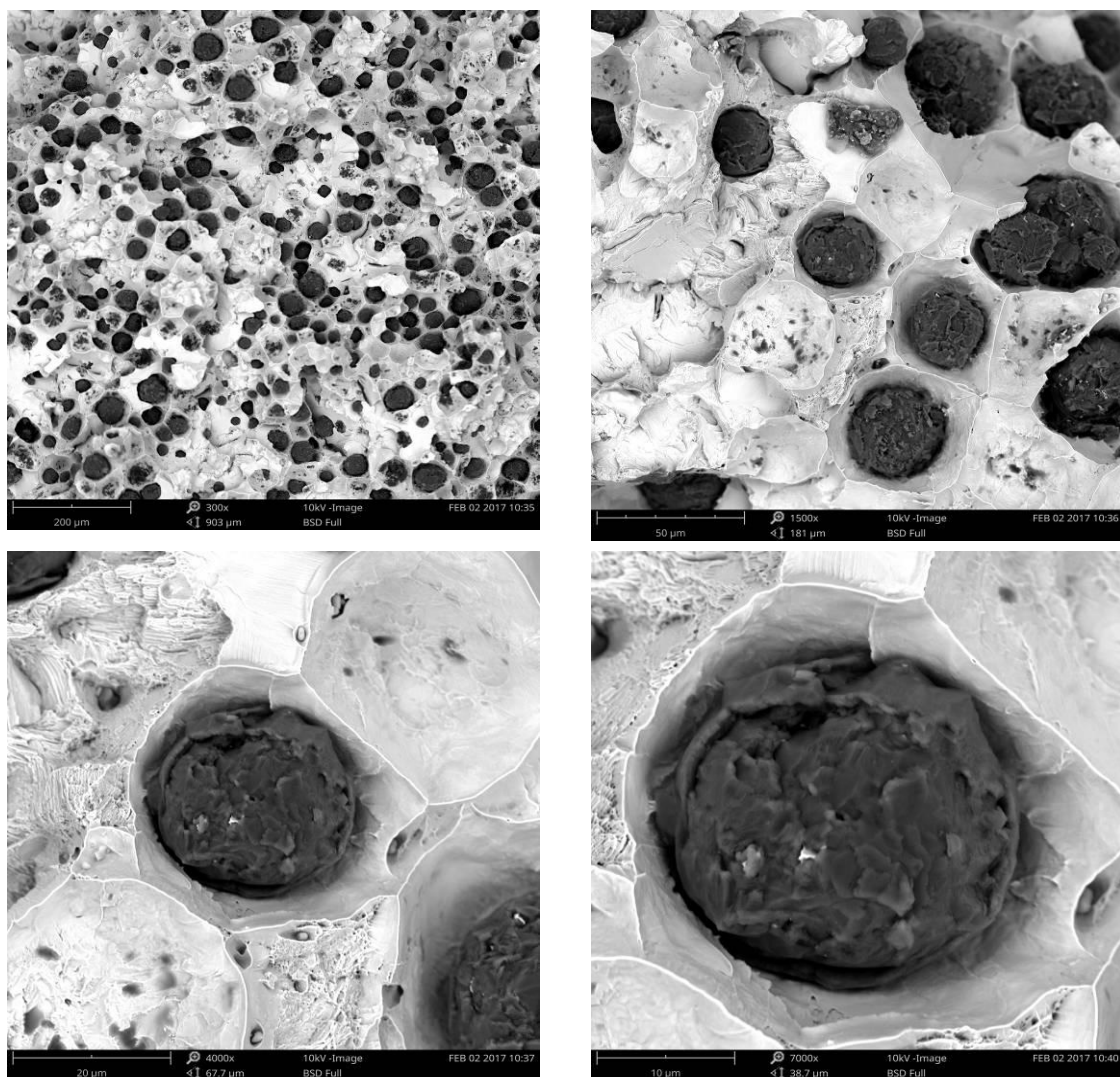
Rys. 31. Obrazy przelomów próbki z wytopu 4



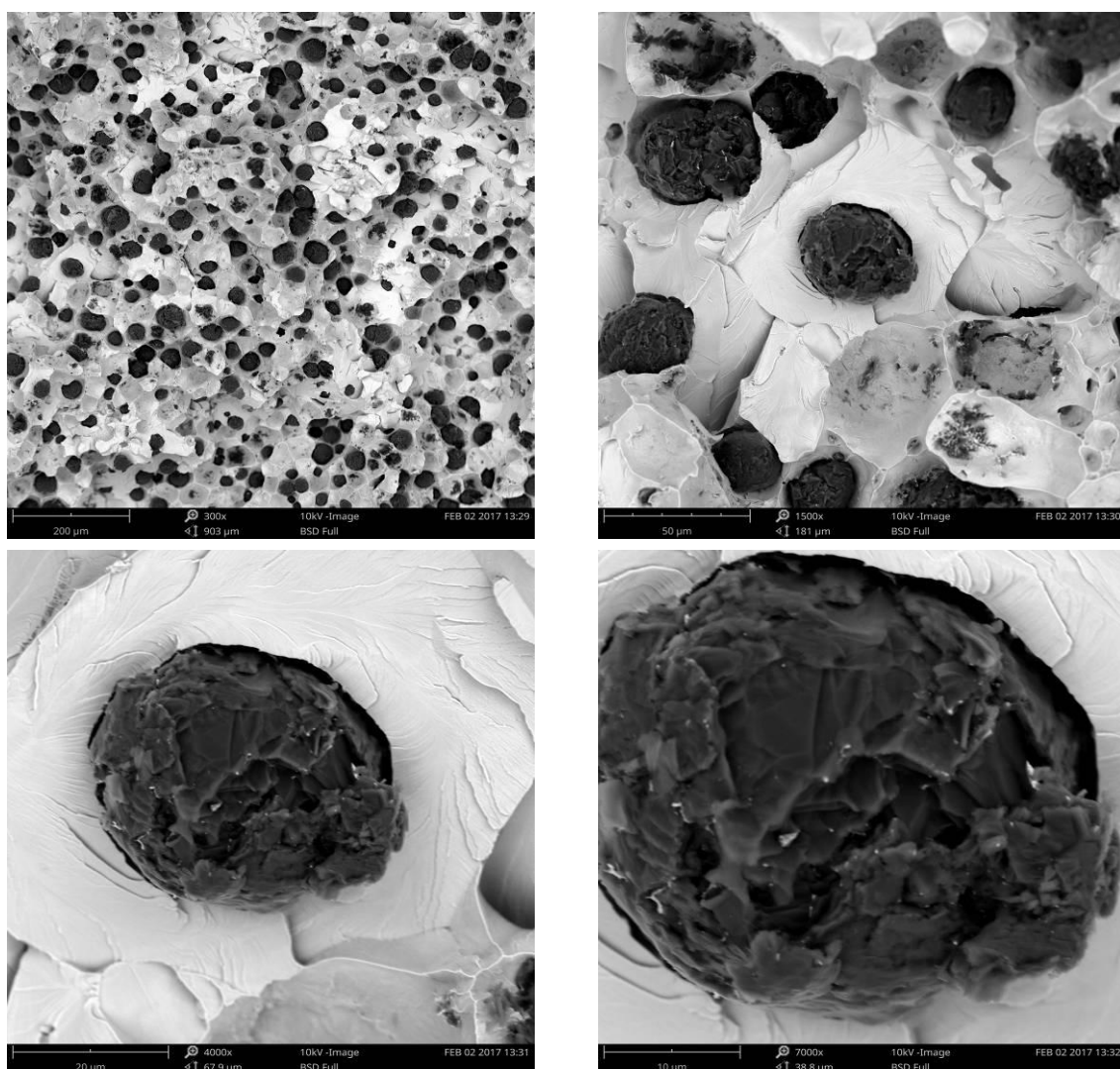
Rys. 32 Obrazy przełomów próbki z wytopu 6



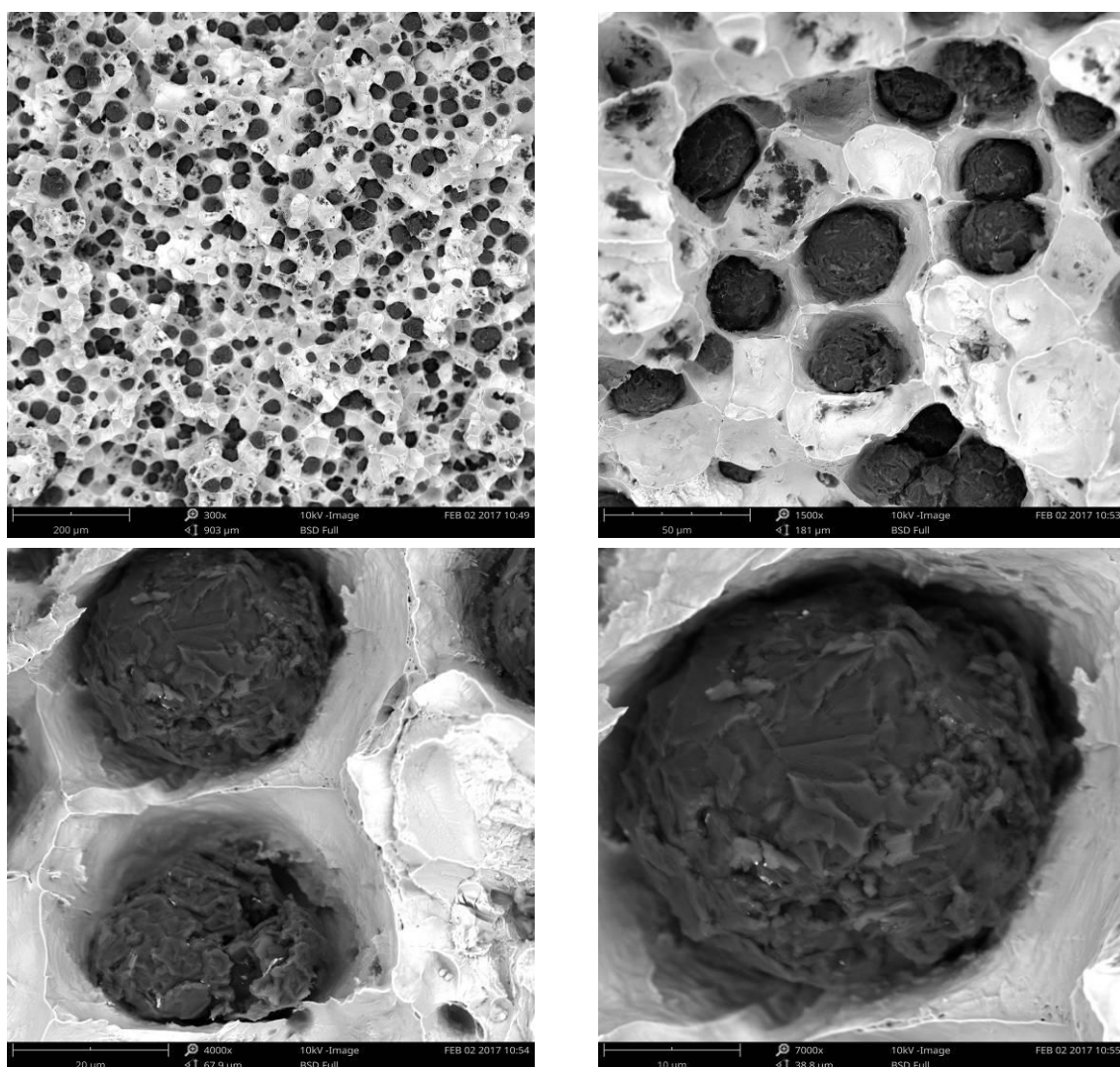
Rys. 33. Obrazy przełomów próbki z wytopu 7



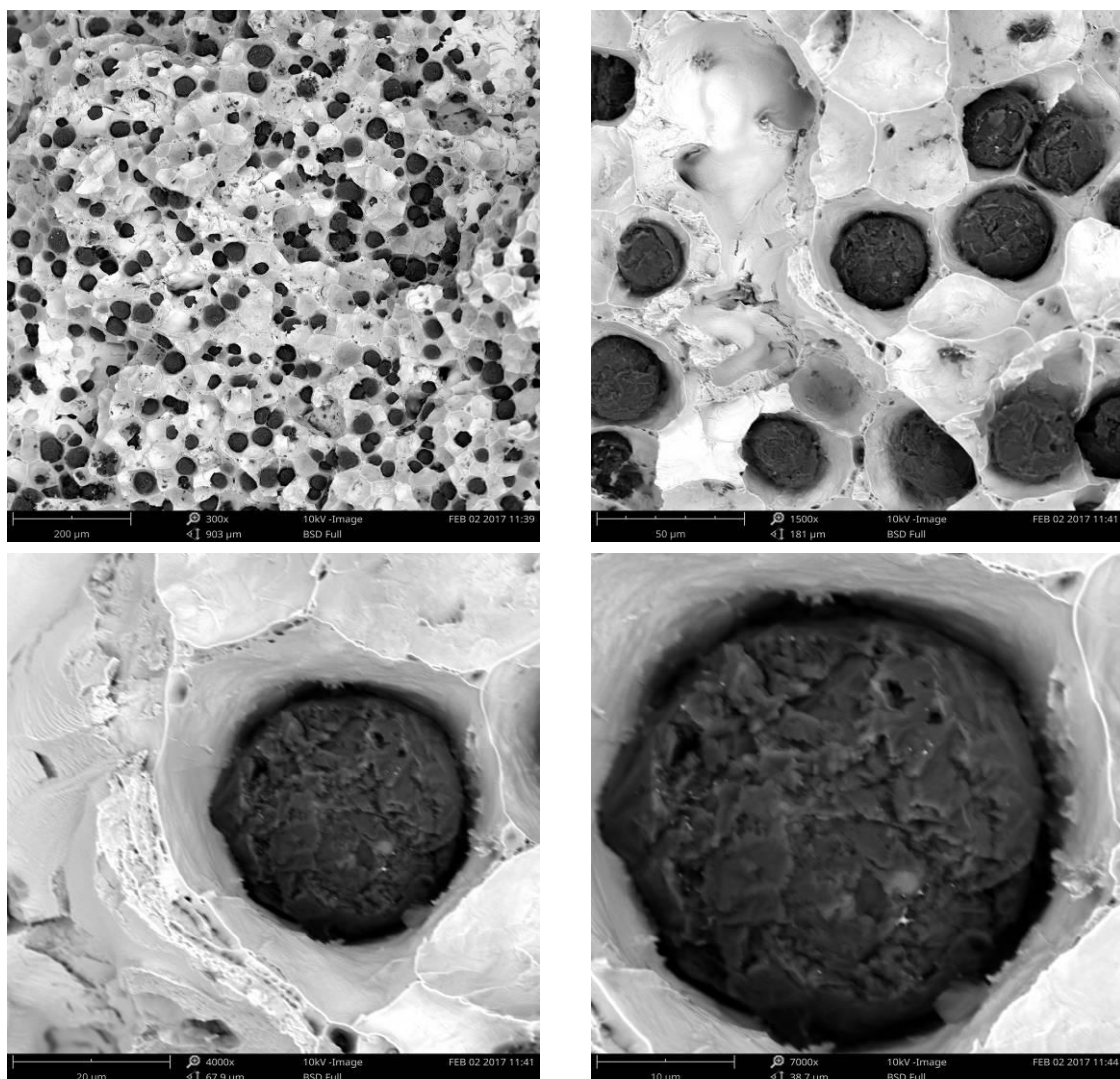
Rys. 34. Obrazy przelomów próbki z wytopu 8



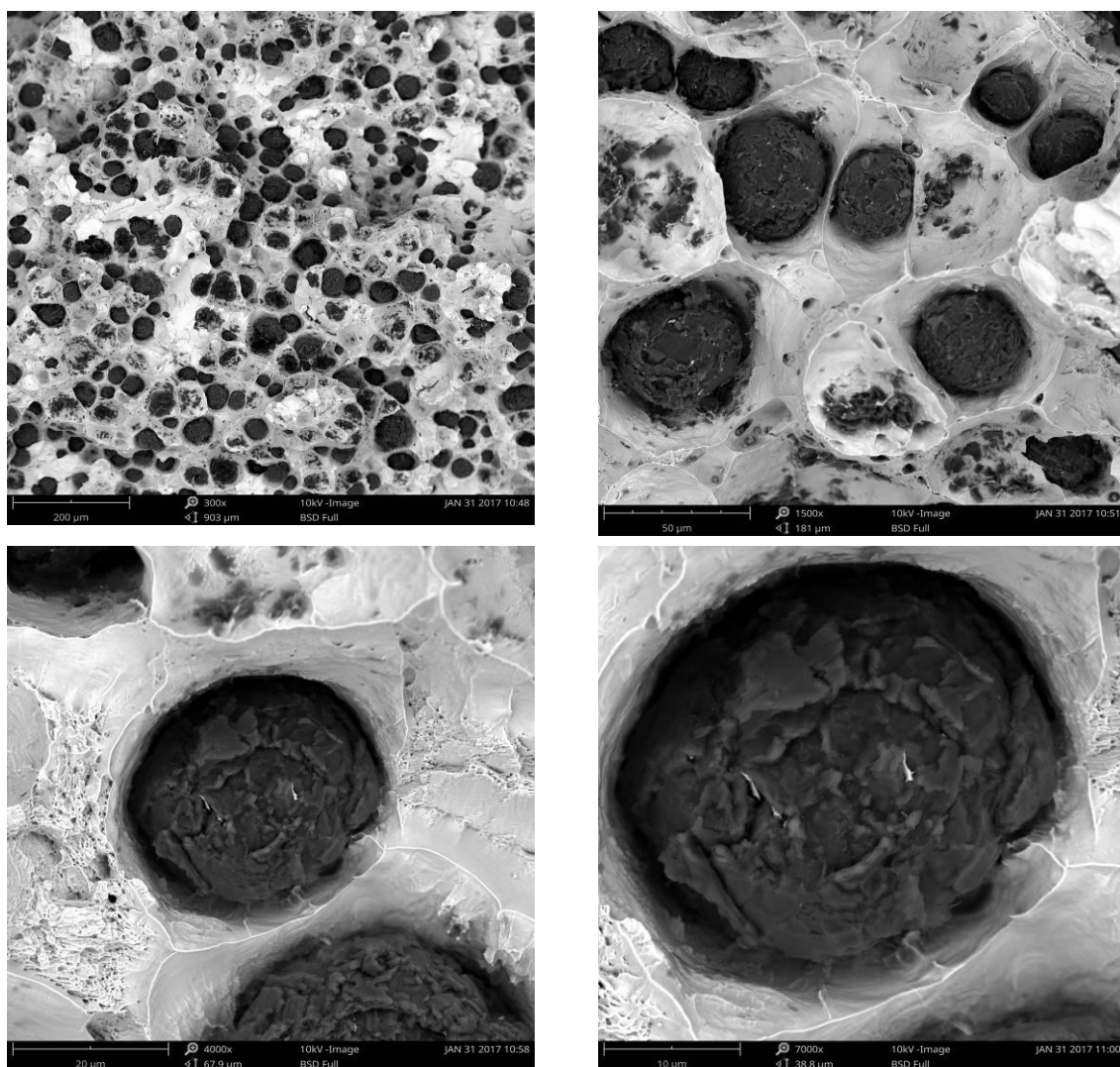
Rys. 35. Obrazy przelomów próbki z wytopu 9



Rys. 36. Obrazy przełomów próbki z wytopu 10



Rys. 37. Obrazy przełomów próbki z wytopu 11



Rys. 38. Obrazy przełomów próbki z wytopu 16

Przeprowadzone dla wybranych wytopów badania metalograficzne w świetle widzialnym, oraz za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały, że otrzymane wydzielania węgla posiadały: kształt regularny zbliżony do kuli, zmienną gęstość wydzieleni w poszczególnych wytopach oraz zróżnicowaną wielkość. W trakcie obserwacji zglądów trawionych ustalono, że we wszystkich wytopach przeważającym składnikiem strukturalnym osnowy jest ferryt. Wyniki badań wytrzymałościowych wykonanych wytopów są zbieżne z podanymi obserwacjami. Zbieżność ta polega na uzyskaniu w przeprowadzonych wytopach stosunkowo wysokich właściwości plastycznych, co jest konsekwencją dużego udziału ferrytu w osnowie.

8. Symulacja komputerowa

W przeprowadzonej w pracy analizie literatury stwierdzono, że przemiany fazowe odlewu z żeliwa sferoidalnego w stanie stałym są zależne od szybkości chodzenia odlewu, oraz jego składu chemicznego. Przy założeniu, że wykonane wytopy posiadały stabilny skład chemiczny, istotną sprawą jest ustalenie czy warunki związane z chłodzeniem odlewów doświadczalnych można pominąć przy interpretacji wyników badań. Aby wyeliminować wpływ warunków chłodzenia odlewów na strukturę osnowy, odlewy należy zalewać przy stabilnej wilgotności masy formierskiej oraz wybijać w temperaturze poniżej której nie występują przemiany fazowe. Temperatura jest bardzo precyzyjnym parametrem, lecz z uwagi na trudności z jej pomiarem często na odlewniach w celu świadomego kształtowania struktury powstającej w przemianie eutektoidalnej odlewnicy sterują czasem od zalania do wybicia odlewów. Przy pewnym doświadczeniu, tego typu podejście może przynosić dobre efekty, jednak jest obarczone możliwością popełnienia błędu. Odlewy wykonane w pracy charakteryzowały się stabilnym składem chemicznym, stabilną wilgotnością masy formierskiej, małym rozstępem temperatury zalewania oraz dużymi różnicami czasu od zalania do wybicia odlewów. W tabeli 7 pokazano dla poszczególnych wytopów: wilgotność masy, temperaturę zalewania i czas od zalania do wybicia.

Tabela 7. Wilgotność masy, temperatura zalewania oraz czas od zalania do wybicia z formy w przeprowadzonych wytopach

Nr wytopu	Wilgotność [%]	Temperatura zal. [°C]	Czas wybicia [min]
1	3.55	1394	110
2	3.51	1399	86
3	3.60	1396	71
4	3.52	1400	75
5	3.57	1402	65
6	3.54	1400	110
7	3.54	1400	75
8	3.59	1393	70
9	3.50	1401	62
10	3.57	1398	70
11	3.58	1393	120
12	3.50	1405	75
13	3.57	1402	90
14	3.53	1402	112
15	3.60	1395	105
16	3.52	1394	120

Duże różnice czasów od zalania do wybicia wykonanych odlewów były związane z tym, że każdy z nich odlewano innego dnia i bezpośrednio po nich zmieniano płyty

modelowe, formowano i zalewano odlewy produkcyjne, co w konsekwencji generowało zmienne zapotrzebowanie na ciekłe żeliwo form produkcyjnych. Z kolei istniejące warunki takie jak: stała długości linii formierskiej, oraz ograniczona ilość ciekłego żeliwa, sprzyjały powstawaniu dużych rozrzutów opisywanego parametru. Biorąc pod uwagę że rozstęp czasu od zalania do wybicia wykonanych w pracy odlewów wynosił 58 minut, powstała konieczność zweryfikowania czy zmienność opisywanego parametru mogła wpłynąć na strukturę oraz właściwości odlewanych próbek.

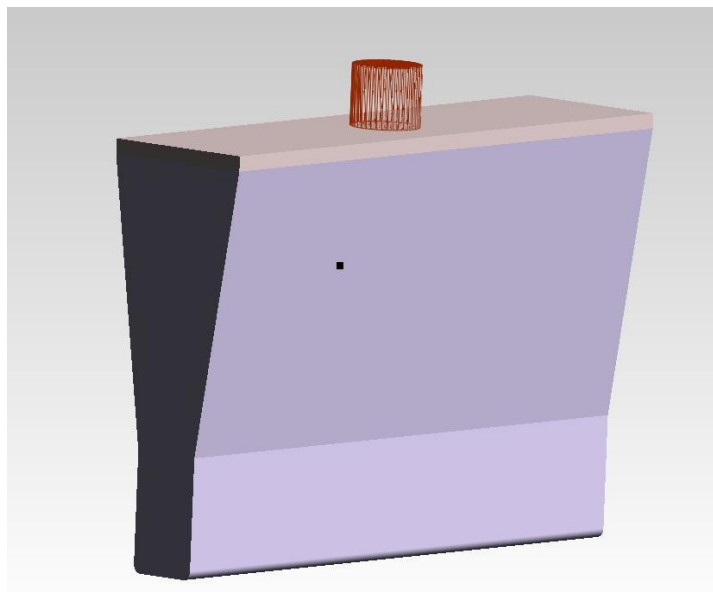
Jedną z metod szacowania minimalnego czasu od zalania do wybicia, po którym nie występują zmiany strukturalne, a w konsekwencji nie następuje zmiana właściwości odlewów jest przeprowadzenie symulacji komputerowej.

Obecnie na rynku istnieje wiele propozycji programów umożliwiających symulację procesów: zalewania, krzepnięcia i stygnięcia, jak również analizę naprężeń i odkształceń powstających w odlewach oraz przewidywanie mikrostruktury i rozkładu właściwości mechanicznych w odlewie. Należą do nich MAGMASOFT, ProCast, Flow 3D. Programy te umożliwiają ponadto ocenę zaproponowanych konstrukcji układów wlewowych, układów zasilających oraz pozwalają na prognozowanie miejsc i wielkości powstania wad. Każdy z tych programów posiada rozbudowaną bazę właściwości termofizycznych materiałów formierskich i rdzeniowych oraz wytapianych metali.

Do analizy wpływu czasu od zalania do wybicia odlewu z formy na właściwości odlewów w pracy wykorzystano program Magma v 5.3.1 wraz z modułami: MAGMA, MAGMAIron. Początkowo zasymulowano czas od zalania do wybicia, po którym nie zachodzą zmiany strukturalne w odlewie. Analizowano również uzyskaną po tym czasie gęstość występowania sferoidalnych wydzielań węgla, prognozowaną wytrzymałość na rozciąganie, wydłużenie oraz twardość próbek. Symulacje wykonano dla odlewu typu „Y” II o geometrii przedstawionej na rys. 39 dla następujących warunków brzegowych:

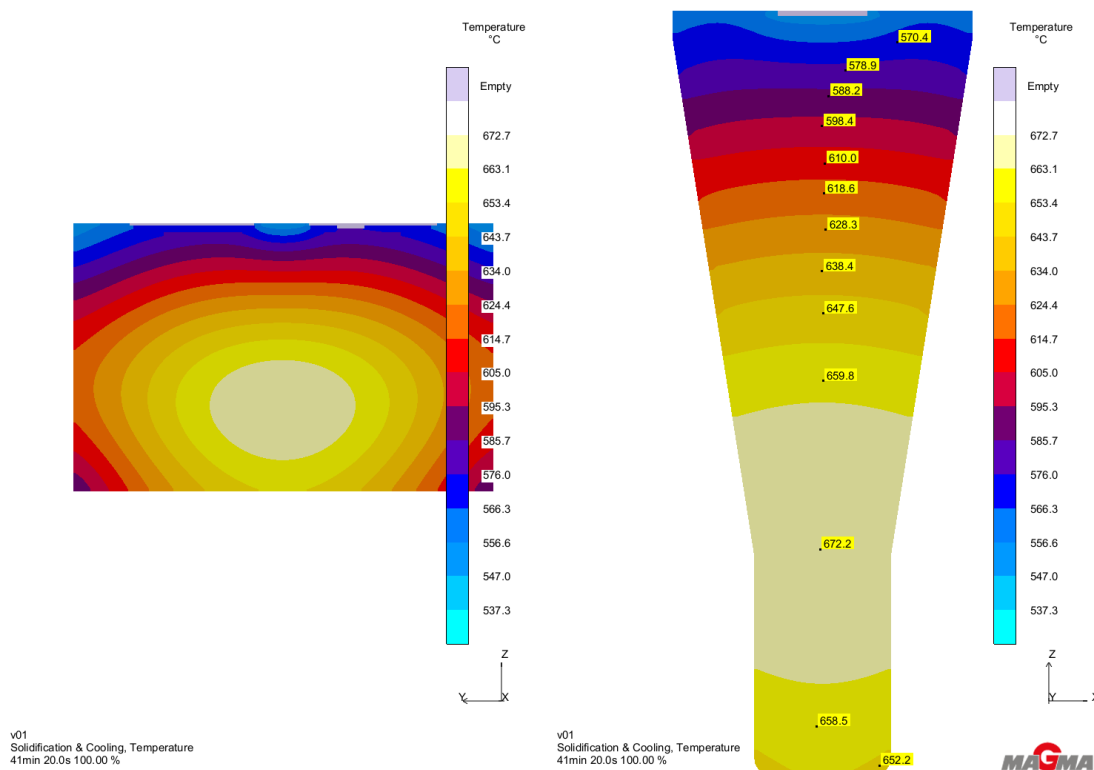
- temperatura zalewania ciekłego metalu 1400°C,
- zawartość poszczególnych pierwiastków w stopie odpowiednio C – 3.6%, Si – 2.4%, Mn – 0.35%, P – 0.05%, Cu – 0.1%, Cr – 0.1%, Mg – 0.050%,
- formę stanowił blok (sześcian) masy formierskiej z bentonitem o wymiarach 480 mm x 600 mm x 280 mm i o wilgotności 3,6%, wykonany na automatycznej linii odlewniczej, bezskrzynkowej z pionową płaszczyzną podziału.

Podane warunki były bardzo zbliżone do zastosowanych w czasie prowadzonych w ramach badań wytopów. Na rys. 40 przedstawiono rozkład temperatur w odlewie po upływie 41 minut od zalania formy.

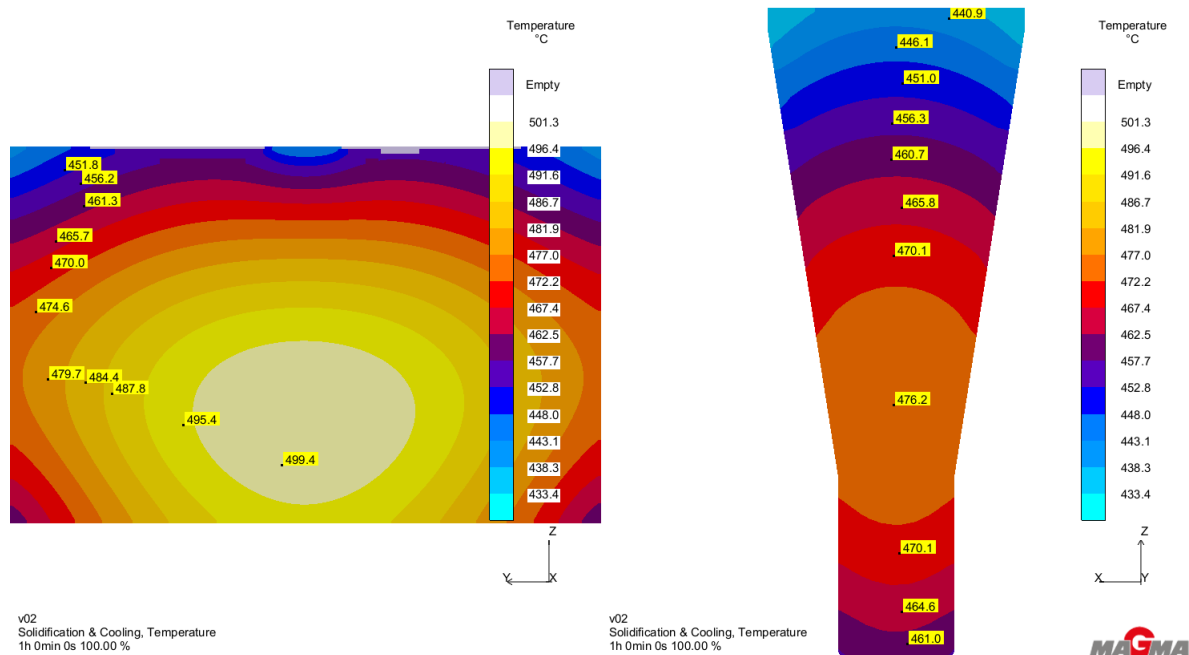


Rys. 39. Widok geometrii analizowanego odlewu

Z analizy wyników zamieszczonych w tab. 7 wynika, że najszybciej z formy wybito odlewy z wytopu 9, co nastąpiło po 62 minutach. W celu oszacowania temperatury wybicia z formy tego odlewu wykonano także symulacje dla opisanych warunków, oraz czasu wybicia 60 minut. Wynik tej symulacji pokazano na rys. 41.



Rys. 40. Rozkład temperatur w odlewie po upływie 41 minut od zalania do wybicia odlewu z formy

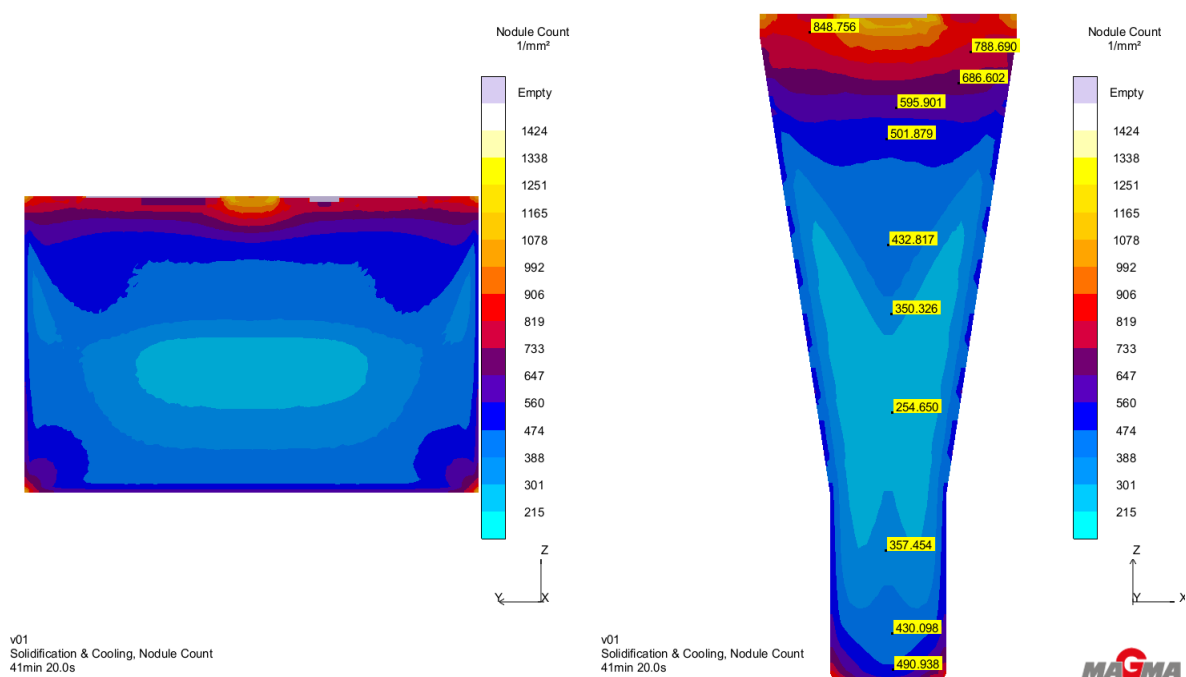


Rys. 41. Rozkład temperatur w odlewie po upływie 60 minut od zalania do wybicia odlewu z formy

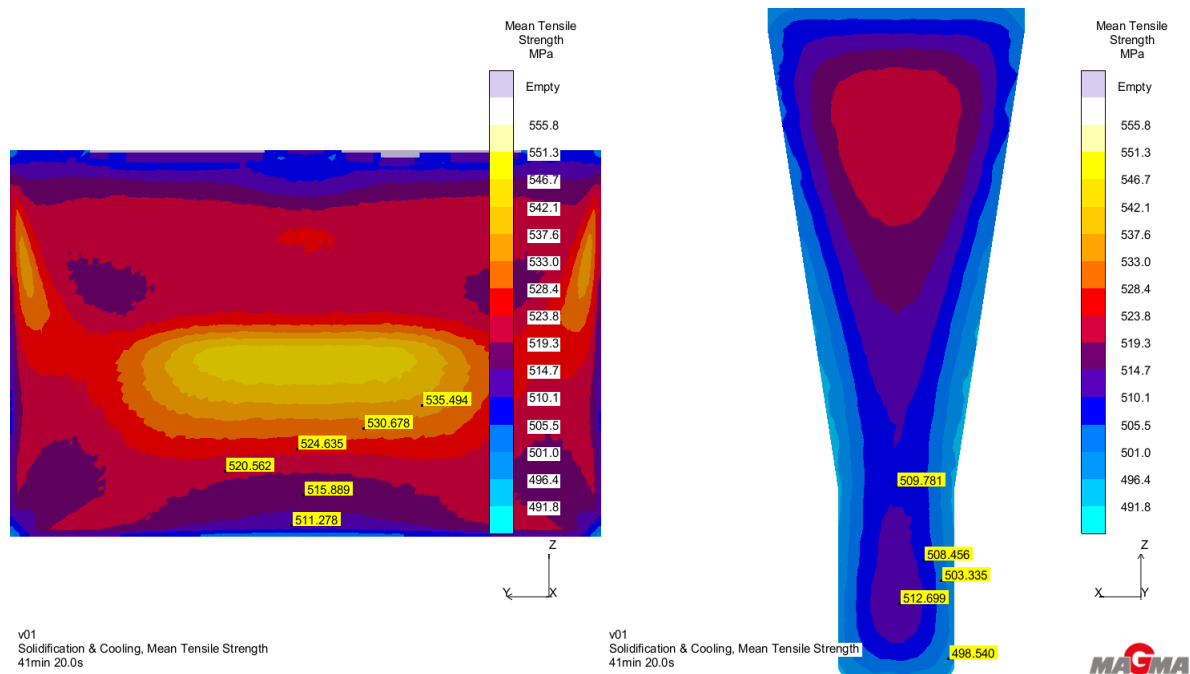
Przeprowadzone obliczenia wykazały, że już po 41min 20 sekundach odlew był stabilny termodynamicznie – nie zachodziły w nim już żadne przemiany fazowe, a maksymalna zaobserwowana temperatura w odlewie wynosiła 672°C. W wyniku symulacji ustalono, że po 60 minutach omawiane odlewy posiadały maksymalnie 476°C. Biorąc pod uwagę że podana temperatura jest niższa od temperatury przemiany eutektoidalnej o około 250°C, a odlewy z innych wytopów wybijano po upływie dłuższego czasu, (co powinno skutkować obniżeniem temperatury odlewu) można stwierdzić, że w badanych odlewach po wybiciu nie występowały zmiany strukturalne mogące oddziaływać na właściwości mechaniczne.

Na rys. 42 – 45 przedstawiono uzyskane wyniki obliczeń i rozkłady ilości wydzielen grafitu w odlewie, wytrzymałości na rozciąganie, wydłużenia oraz twardości.

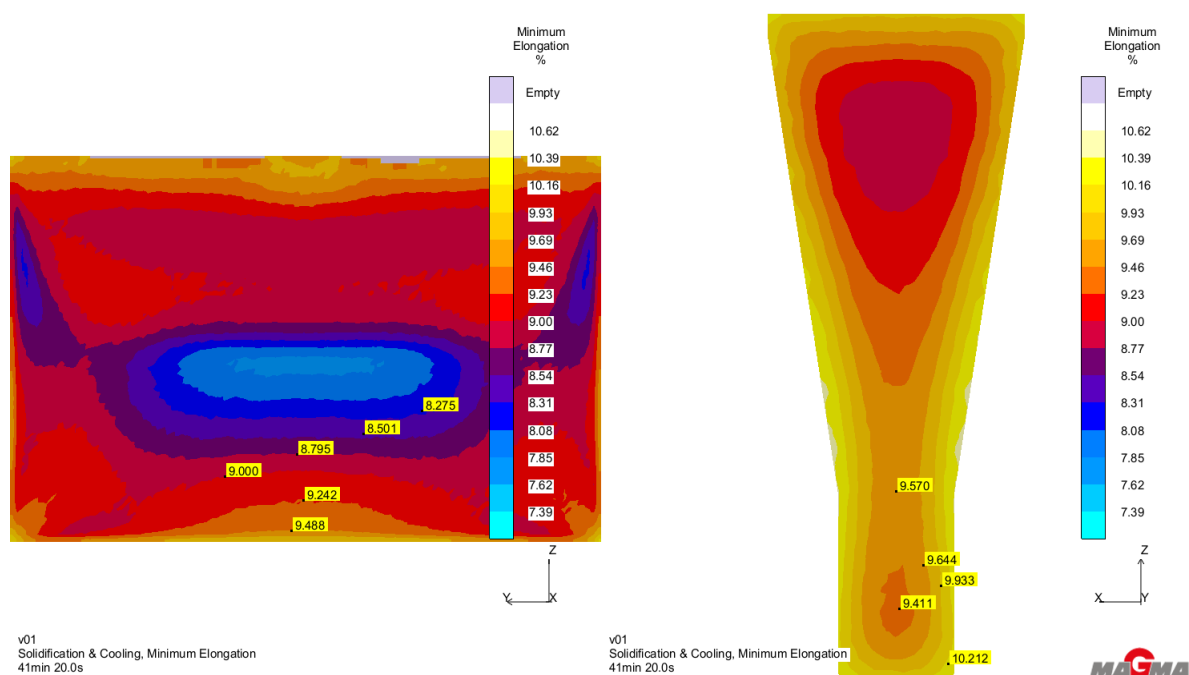
Analizując uzyskane i przedstawione poniżej rozkłady można stwierdzić, że ilość sferoidalnych wydzielen węgla w symulowanym odlewie mieściła się w przedziale od 357 do 848 wydzielen na milimetr kwadratowy, natomiast w miejscu z którego wycina się próbki do badań właściwości mechanicznych wynosiła około 430 wydzielen na milimetr kwadratowy. Wytrzymałość na rozciąganie odlewów w miejscu z którego wycina się próbki zwierła się w zakresie od 498 do 513 MPa, a twardość 167 HB. Natomiast wydłużenie w opisanym miejscu wynosiło od 9 do 9.5 %.



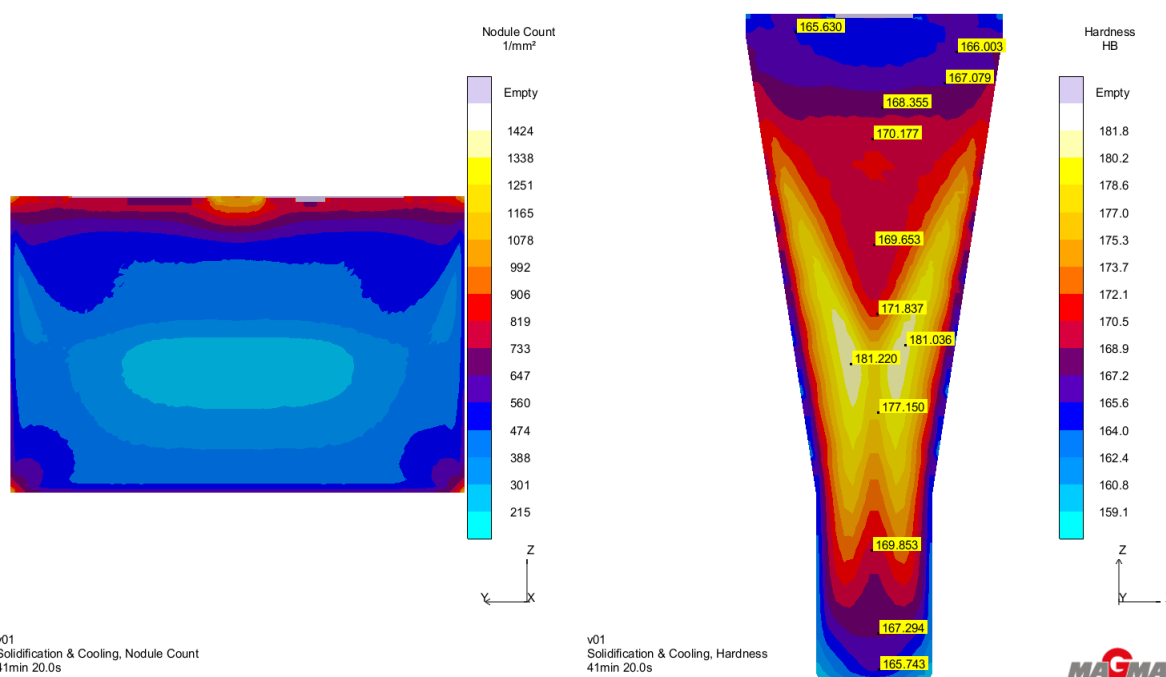
Rys. 42. Rozkład ilości wydzieliń sferoidalnych przypadających na 1 mm² po upływie 41 minut od zalania formy



Rys. 43. Rozkład prognozowanej wytrzymałości na rozciąganie, w odlewach wybitych po czasie 41 minut od zalania formy



Rys. 44. Rozkład prognozowanego wydłużenia uzyskanego w odlewach wybitych po czasie 41 minut od zalania formy



Rys. 45. Przewidywany rozkład twardości uzyskanej w odlewach wybitych po czasie 41 minut od zalania formy

Wstępna analiza porównawcza wyników uzyskanych z symulacji i wyników otrzymanych w przeprowadzonych wytopach pokazuje ich bardzo dużą zbieżność.

9. Analiza wyników badań i obliczeń

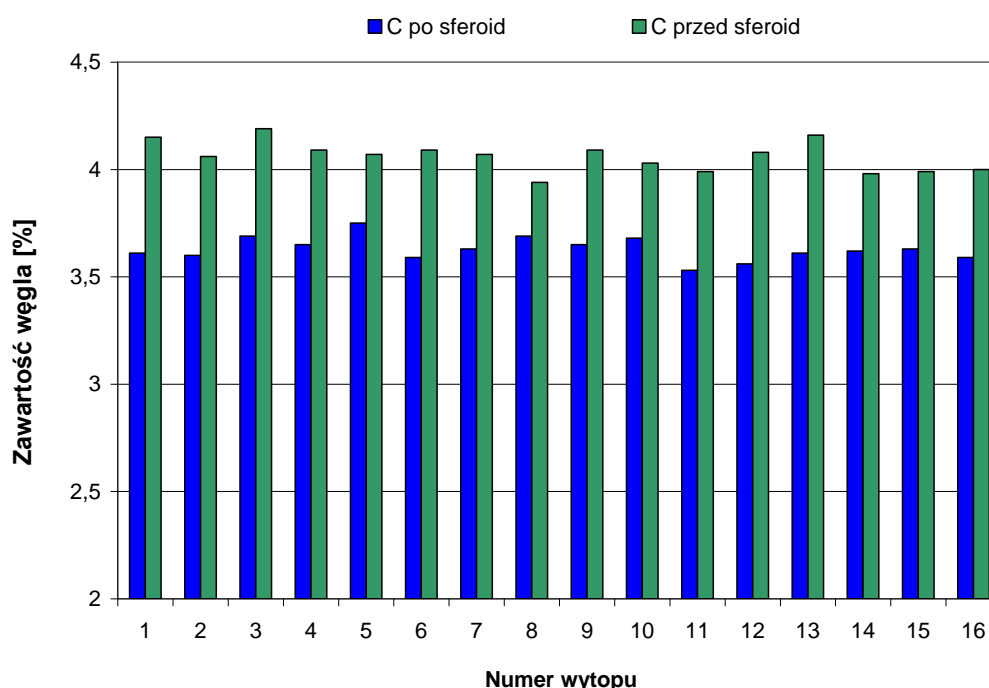
9.1. Analiza składu chemicznego w przeprowadzonych wytopach

Analizując skład chemiczny przeprowadzonych wytopów należy stwierdzić, że zmieniał się on w stosunkowo niewielkim zakresie uwzględniając znaczne zmiany namiarów wsadowych i warunki przemysłowe prowadzonych badań. Uzyskane parametry statystyczne dla podstawowych pierwiastków w zrealizowanych wytopach przedstawiono w tabeli 7.

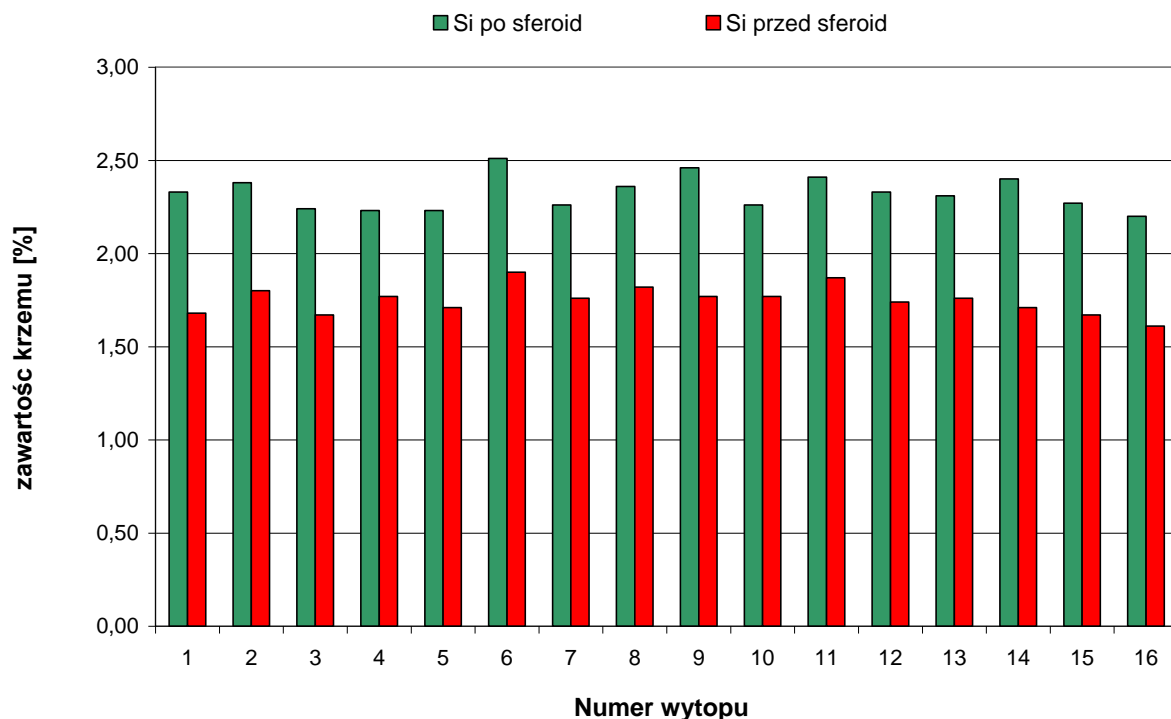
Tabela 7. Podstawowe parametry statystyczne końcowego składu chemicznego przeprowadzonych wytopów

Parametr	C [%]	Si [%]	Mn [%]	P [%]	S [%]	Cr [%]	Ni [%]	Cu [%]	Mg [%]
Min	3.53	2.20	0.27	0.039	0.016	0.046	0.027	0.093	0.038
Max	3.75	2.51	0.44	0.068	0.029	0.112	0.048	0.19	0.060
Średnia	3.63	2.32	0.33	0.050	0.020	0.070	0.040	0.12	0.05
Odch. stand.	0.055	0.090	0.049	0.007	0.003	0.016	0.006	0,022	0,006

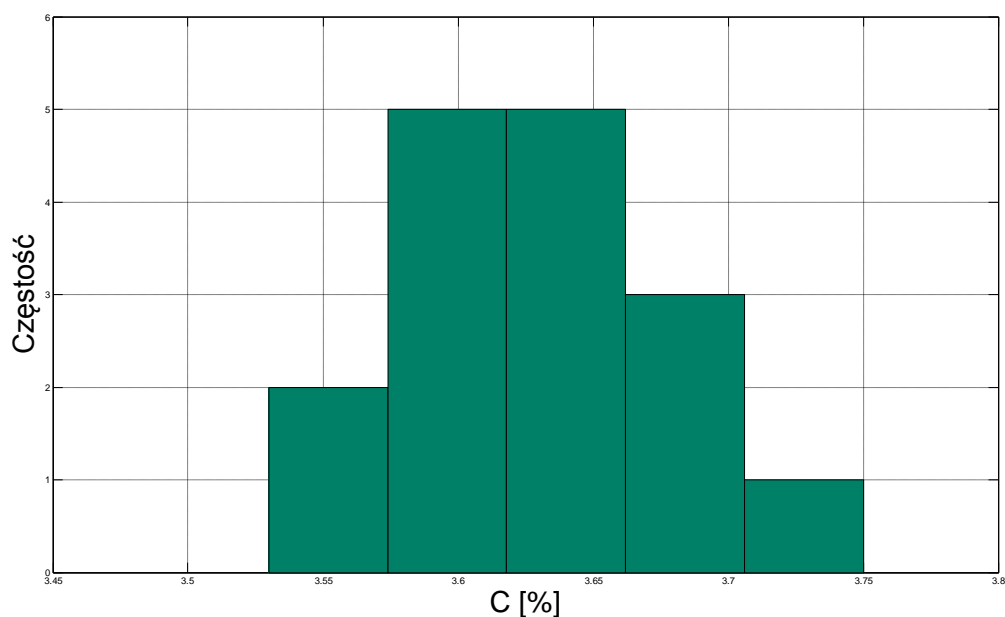
W przeprowadzonych wytopach uzyskano poziom węgla oraz krzemu w obszarze zalecanym przez wykres Hendersona. Zmianę zawartości podstawowych pierwiastków jakim są węgiel i krzem w zrealizowanych wytopach przedstawiono na rysunkach 45 i 46, natomiast na rysunku 47 zamieszczono histogram rozkładu węgla w poszczególnych klasach jego zawartości.



Rys. 45. Zawartość węgla przed i po sferoidyzacji w poszczególnych wytopach



Rys. 46. Zawartość krzemu przed i po procesie sferoidyzacji

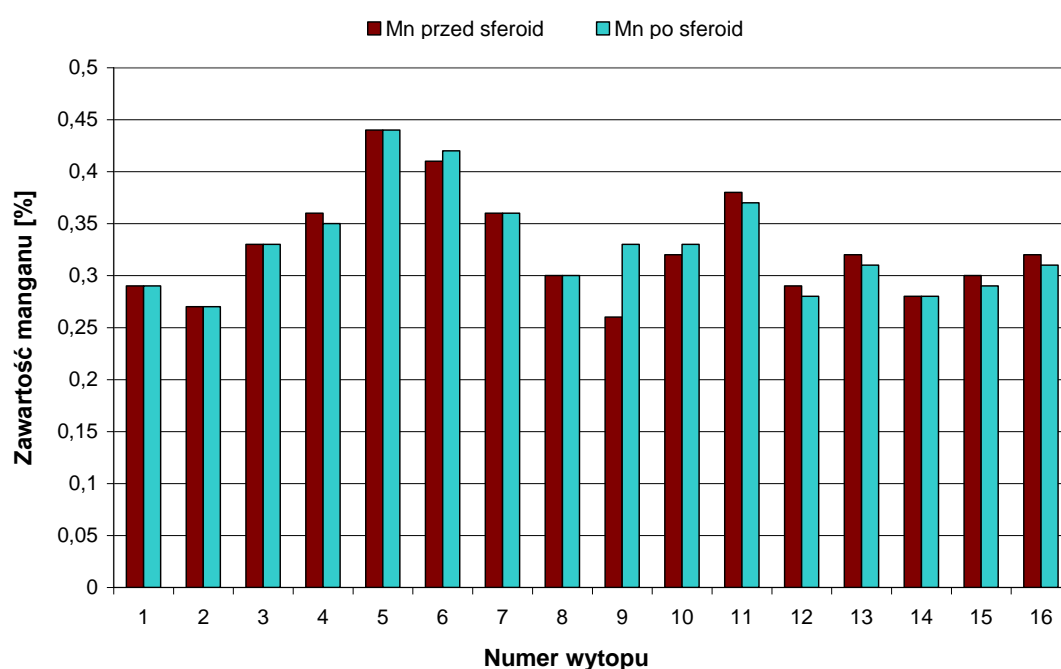


Rys. 47. Histogram końcowej zawartości węgla w przeprowadzonych wytopach

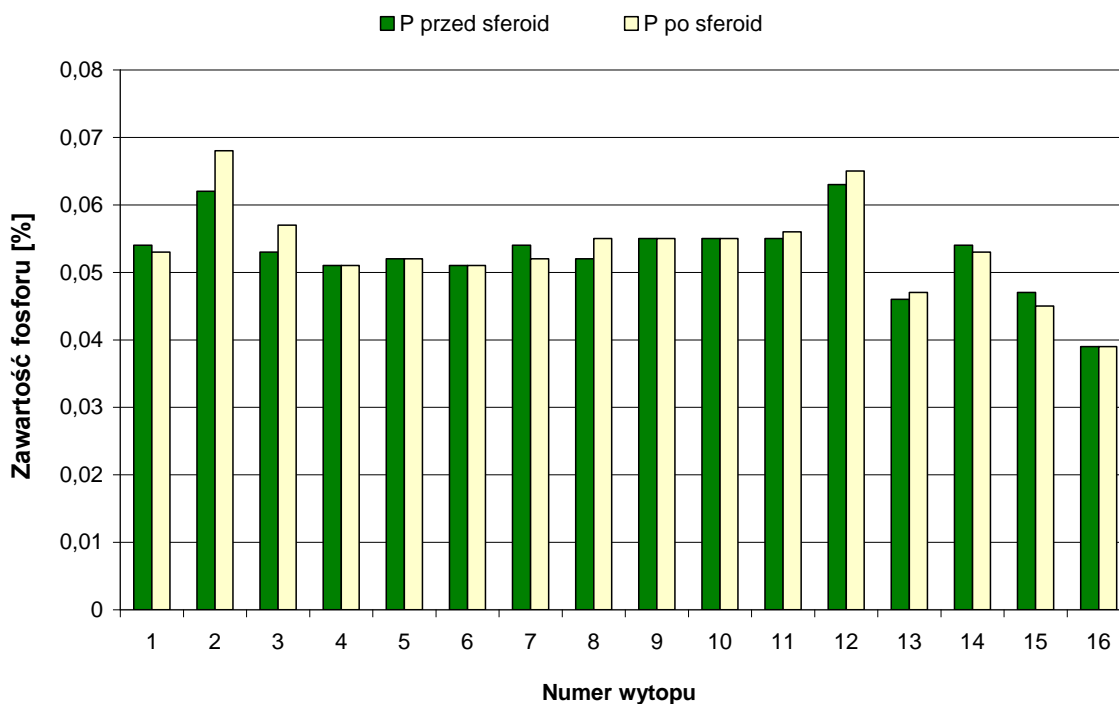
Wytopy realizowane w pracy były wykonywane w warunkach wysokiej temperatury przegrzania ciekłego żeliwa przez okres około 5 minut. W podanych warunkach występuje silne wypalanie węgla. W konsekwencji aby otrzymać żeliwo o żądanym składzie chemicznym należało liczyć się z niskim uzyskiem węgla. W warunkach produkcyjnych, gdzie zdarzają się nieprzewidziane postoje istnieje

niebezpieczeństwo wypalenia węgla, co by uniemożliwiło otrzymanie żeliwa o żądanym składzie chemicznym.

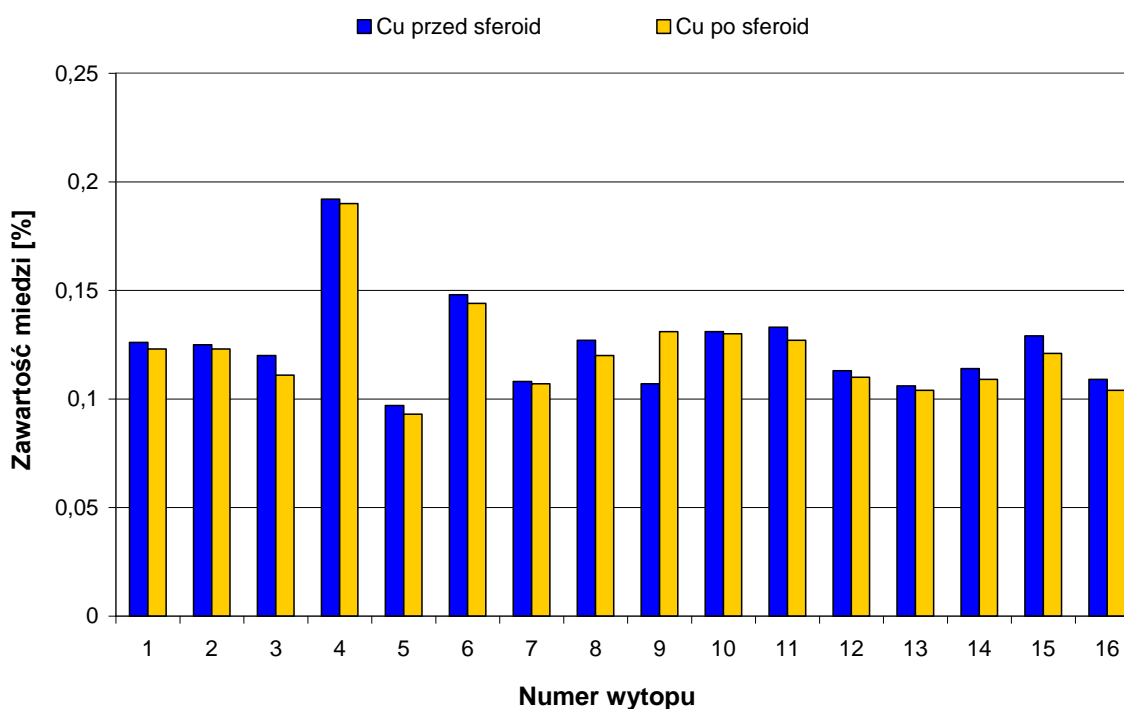
Kolejne pierwiastki mające wpływ na właściwości wytapionego żeliwa to Mn, P, S, Cu, Ni, Cr. Rozrzuty zawartości tych pierwiastków wynikają prawdopodobnie z zanieczyszczenia nimi w różnym stopniu materiałów wsadowych. Zawartości Mn, P i Cu przed i po procesie sferoidyzacji przedstawiono na rysunkach 48-50. Zaobserwowana wysoka zawartość manganu szczególnie w wytopach 5 i 6 może powodować utrudnienia interpretacji badań właściwości mechanicznych i metalograficznych dla tych wytopów.



Rys. 48. Zawartość manganu w poszczególnych wytopach po procesie sferoidyzacji i przed procesem



Rys. 49. Zawartość fosforu przed i po sferoidyzacji w poszczególnych wytopach



Rys. 50. Zawartość miedzi przed i po sferoidyzacji w poszczególnych wytopach

Podczas zabiegów obróbki pozapiecowej zawartość takich pierwiastków jak: Mn, P i Cu powinna się obniżyć. Analizy niektórych wytopów pokazują jednak nieznaczny wzrost lub brak spadku podanych pierwiastków. Zjawisko to może być związane

z niepewnościami pomiarowymi urządzenia do badania składu chemicznego. Podniesiona zawartość miedzi w wytopie 4 w stosunku do pozostałych wytopów spowodowała częściową perlityzację osnowy.

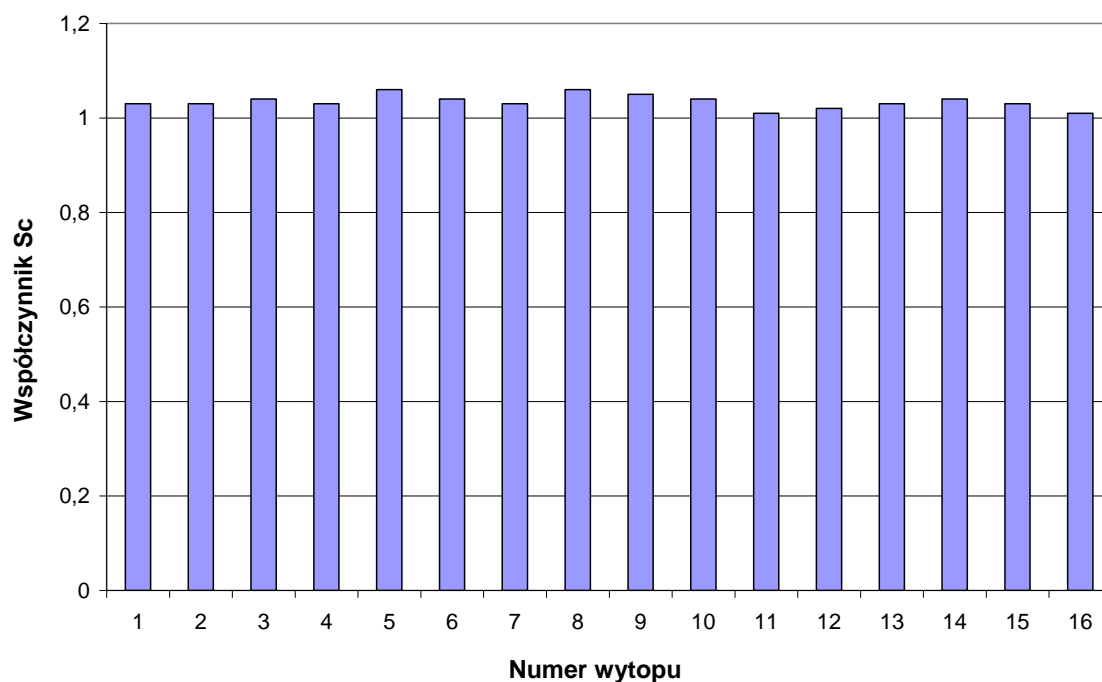
W celu weryfikacji końcowego składu chemicznego żeliwa sferoidalnego (po obróbce pozapiecowej) w warunkach produkcyjnych dużą uwagę przywiązują się do współczynnika nasycenia eutektycznego bądź równoważnika węglowego oraz uzyskanych zawartości magnezu i siarki. Równoważnik węgla i współczynnik nasycenia eutektycznego są praktycznie tożsamymi parametrami (niosą te same informacje). Współczynnik nasycenia eutektycznego (Sc) oraz, równoważnik węgla CE obliczono z poniższych wzorów, a obliczone wartości przedstawiono w tabeli 8.

$$Sc = -\frac{C}{4,26 - 0,31Si - 0,33P} \quad (10)$$

$$CE = C + 0,31Si + 0,33P \quad (11)$$

gdzie: C – % zawartość węgla w odlewie, Si – % zawartość krzemu w odlewie, P – % zawartość fosforu w odlewie

Wartości współczynnika eutektycznego uzyskane w przeprowadzonych wytopach przedstawiono na rys. 51.



Rys. 51. Wartość współczynnika nasycenia eutektycznego w poszczególnych wytopach

Częstą praktyką na odlewniach jest posługiwanie się wartością współczynnika nasycenia eutektycznego lub równoważnika węgla w celu oceny prawidłowości składu żeliwa sferoidalnego przed obróbką pozapiecową. Wartość podanych współczynników jest obliczana automatycznie przez urządzenie do badania składu chemicznego bądź do ich ustalenia wykorzystuje się urządzenia rejestrujące krzywą chłodzenia i wyznaczające krzywą krystalizacji.

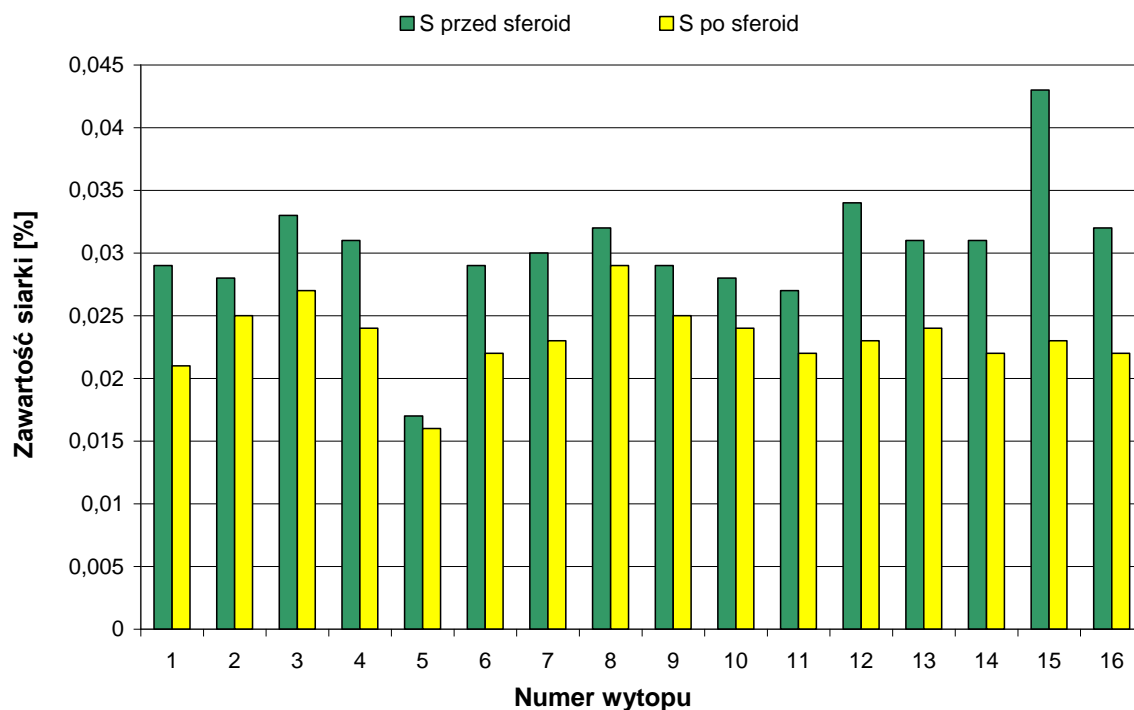
Jak już wcześniej wspomniano w procesie wytapiania żeliwa sferoidalnego duże znaczenie ma zawartość siarki w stopie przed wprowadzeniem zaprawy sferoidyzującej (S_w), gdyż w pierwszej kolejności będzie ona używana na odsiarczanie stopu. Z kolei dla zapewnienia odpowiedniej ilości grafitu sferoidalnego istotna jest końcowa zawartość magnezu, która pozwala ocenić jakość przeprowadzonego zabiegu sferoidyzacji. Pozwala ona również na obliczenie uzysku magnezu (U_{Mg}), co również jest istotne z punktu widzenia poprawności realizowanego wytopu. Obliczone parametry zamieszczono w tabeli 8.

Tabela 8. Wartość uzysku magnezu oraz dane użyte do jego obliczenia.

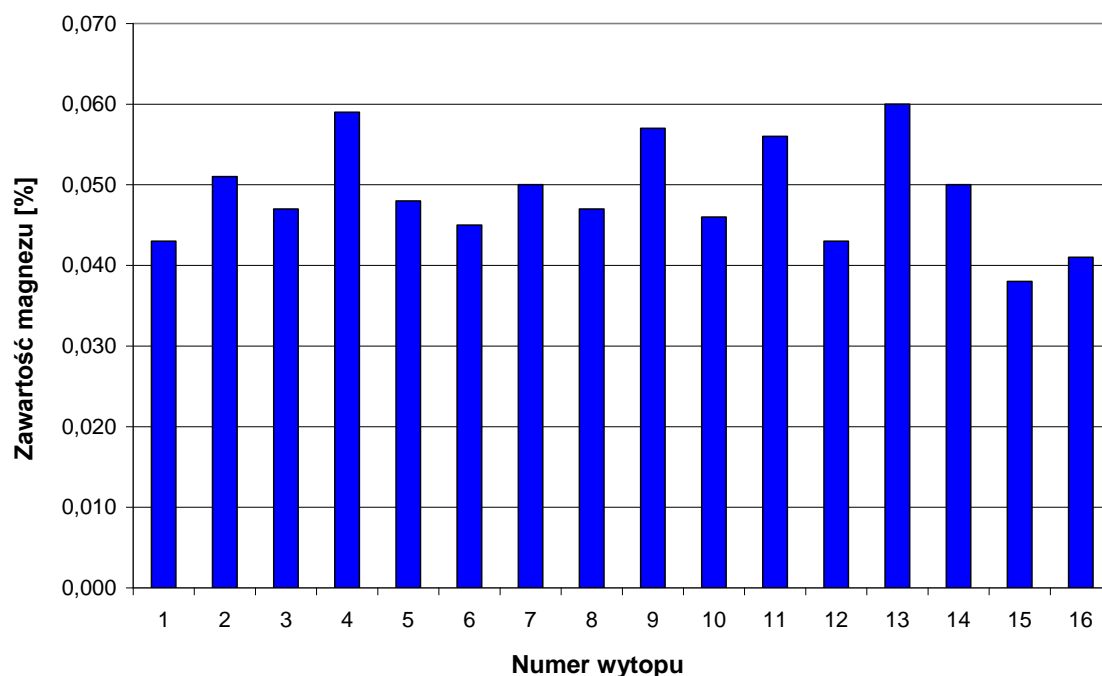
Nr wytopu	CE	Sc	S_w %	S_k %	Dł. PE [m]	M Mg [kg]	Mm [kg]	U Mg %
1	4.35	1.03	0.029	0.021	4.4	0.278	162	28.6
2	4.36	1.03	0.028	0.025	4.7	0.297	162	29.0
3	4.40	1.04	0.033	0.027	4.7	0.297	164	28.4
4	4.36	1.03	0.031	0.024	4.6	0.291	152	33.6
5	4.46	1.06	0.017	0.016	4.3	0.272	160	28.7
6	4.38	1.04	0.029	0.022	4.2	0.266	158	29.9
7	4.35	1.03	0.030	0.023	4.3	0.272	156	31.7
8	4.44	1.06	0.032	0.029	4.6	0.291	164	27.8
9	4.43	1.05	0.029	0.025	4.9	0.310	160	31.0
10	4.40	1.04	0.028	0.024	4.5	0.285	162	27.9
11	4.30	1.01	0.027	0.022	4.6	0.291	156	32.1
12	4.30	1.02	0.034	0.023	5.4	0.341	170	25.6
13	4.34	1.03	0.031	0.024	5.0	0.316	164	33.9
14	4.38	1.04	0.031	0.022	4.3	0.272	164	34.3
15	4.35	1.03	0.043	0.023	5.2	0.329	168	27.2
16	4.28	1.01	0.032	0.022	5.9	0.373	180	23.4

Do obliczenia masy wprowadzonego magnezu (M Mg) przyjęto na podstawie atestu, że w jednym metrze PE znajduje się 0,06324 [kg] tego pierwiastka. Mm oznacza masę metalu, a Dł. PE, długość przewodu elastycznego zastosowanego do sferoidyzacji.

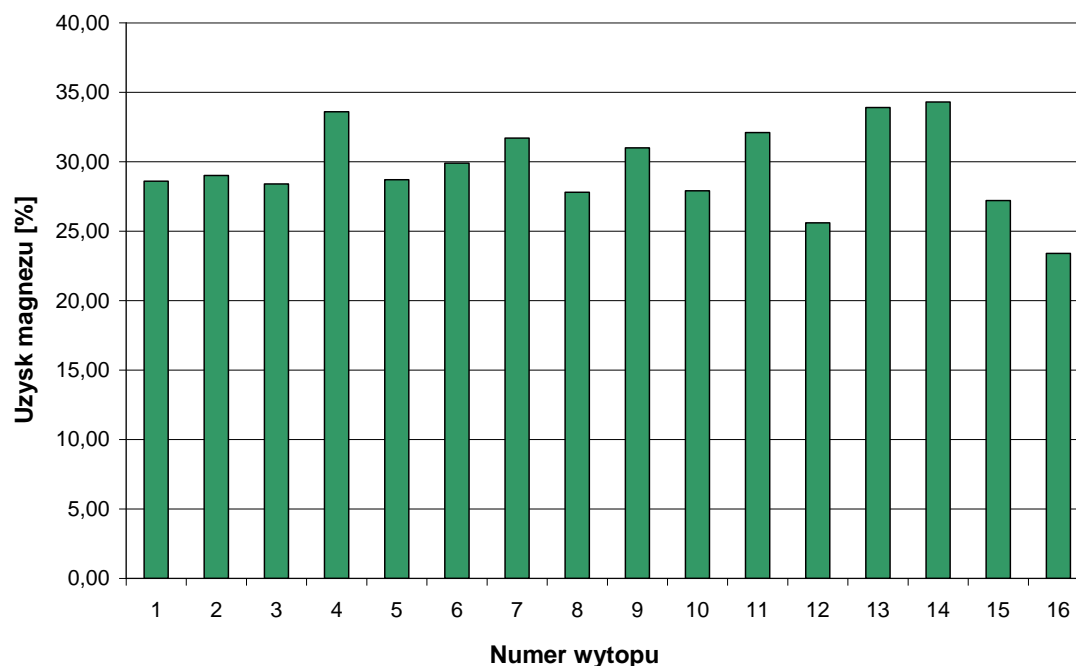
Na rys. 52 – 54 przedstawiono odpowiednio zawartość siarki przed i po procesie sferoidyzacji, zawartość magnezu w żeliwie po obróbce pozapiecowej oraz uzysk magnezu.



Rys. 52. Zawartość siarki przed i po sferoidyzacji w poszczególnych wytopach



Rys. 53. Zawartość magnezu po sferoidyzacji w poszczególnych wytopach



Rys. 54. Uzysk magnezu w poszczególnych wytopach

Analizując otrzymane zawartości siarki i magnezu można z dużym prawdopodobieństwem przyjąć, że wszystkie wykonane wytopy posiadają wydzielania węgla w kształcie zbliżonym do kuli.

Uzysk magnezu w przeprowadzonych wytopach odznaczał się dużym rozrzutem. Z tego powodu odlewy doświadczalne każdorazowo były wykonywane z drugiej kadzi co dawało możliwość analizowania wyników z kadzi pierwszej i na tej podstawie odpowiednie dobranie długości przewodu elastycznego. Procedura taka umożliwiła otrzymanie w odlewach doświadczalnych oczekiwanej zawartości magnezu. Opisana niestabilność zastosowanej technologii mogła być spowodowana użyciem do sferoidyzacji przewodu elastycznego o zbyt dużej średnicy. Pokazany na rysunkach 45 i 46 odpowiednio spadek węgla i wzrost zawartości krzemu po obróbce pozapiecowej także odznaczał się dużym rozrzutem co sprawiało kilkakrotnie konieczność powtórnego wykonania odlewów doświadczalnych.

Wytopy doświadczalne były każdorazowo przegrzane do temperatury od 1607 do 1623°C i przetrzymane w niej co najmniej 5 minut. W niektórych wypadkach spowodowanych czynnikami produkcyjnymi (zmianą płyt, regulacją automatu itp.), ciekłe żeliwo było przetrzymywane w tej temperaturze nieznacznie dłużej co z pewnością miało wpływ na pokazany spadek zawartości węgla i konieczność powtórnego wykonywania wytopów.

9.2. Analiza właściwości mechanicznych

Przeprowadzone badania miały na celu określenie wpływu zmian namiarów materiałów wsadowych na wybrane właściwości mechaniczne i mikrostrukturę żeliwa przy zadanej temperaturze przegrzania. Nie zakładano, że wytopione żeliwo będzie można zakwalifikować do jednego gatunku. Uzyskano duże rozbieżności parametrów statystycznych właściwości mechanicznych (Tab. 9). Jak już wcześniej wspomniano otrzymane żeliwo w większości przypadków odpowiadało gatunkom EN GJS 400 – 15 i EN GJS 500 – 7.

Tabela 9. Parametry statystyczne właściwości mechanicznych

Parametr	R _m [MPa]	R ₀₂ [MPa]	A ₅ [%]	HB	U[J]
Min	446	317	7.7	164	7.8
Max	578	359	18.5	182	15.3
Średnia	504.8	334.3	13.6	175.6	12.3
Odch. stand.	33.0	12.3	3.3	5.9	2.3

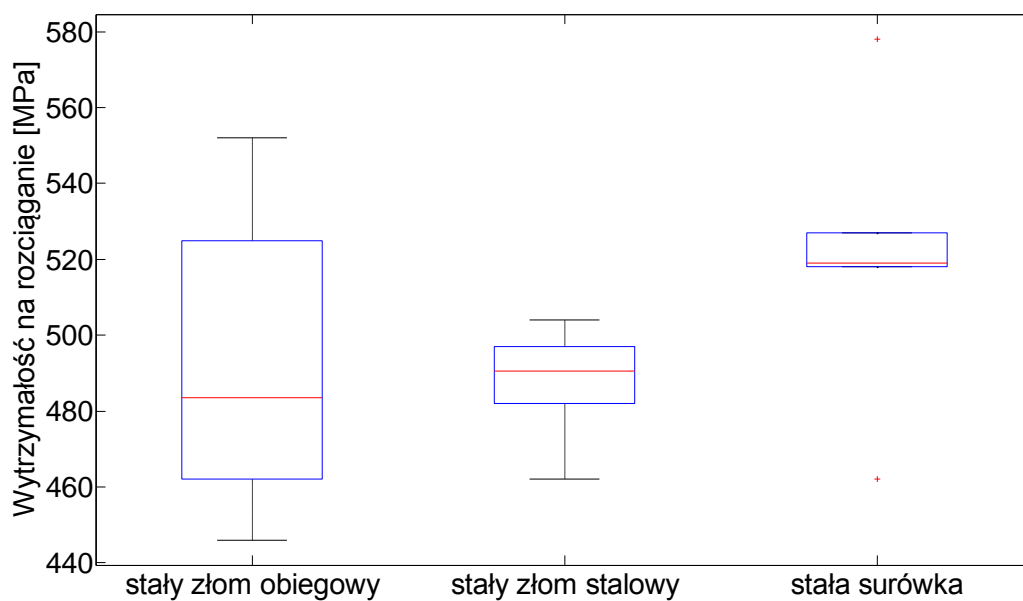
Aby zinterpretować dane dotyczące uzyskanych właściwości mechanicznych w trakcie przeprowadzonych badań, w tab. 10 przedstawiono średnie wartości uzyskanych parametrów wytrzymałościowych w każdej z przeprowadzonych serii wytopów (stała masa złomu obiegowego – smzo, stała masa złomu stalowego – smzs oraz stała masa surówki – smsu) wraz ze średnią masą zastosowanych materiałów wsadowych (w oznaczeniu dodano indeks śr).

Tabela 10. Wartości średnich właściwości mechanicznych uzyskane w poszczególnych seriach wytopów.

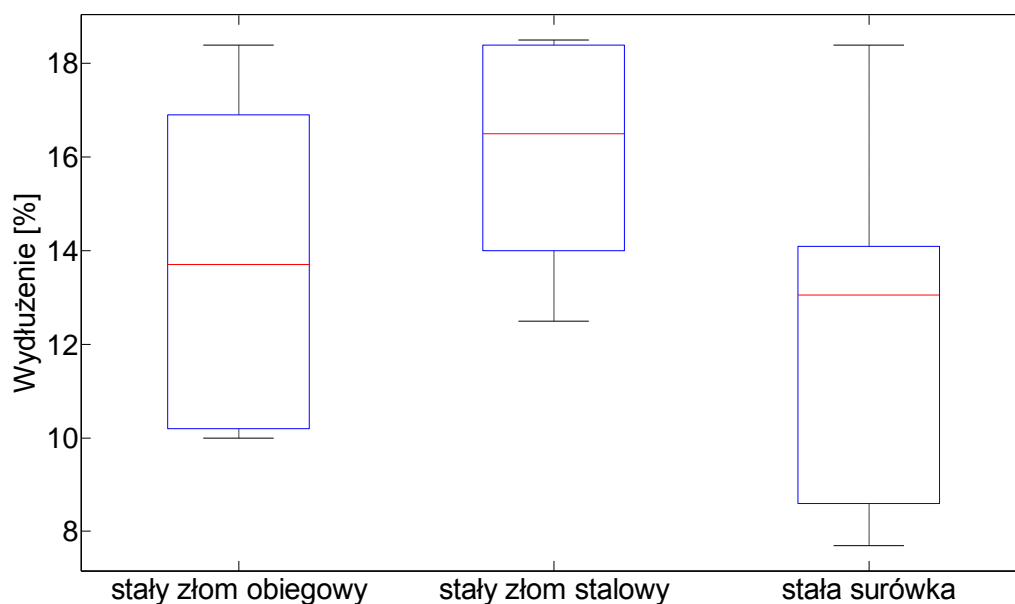
Seria	ZO _{śr} [kg/piec]	SU _{śr} [kg/piec]	ZS _{śr} [kg/piec]	R _{mśr} [MPa]	A _{5śr} [%]	HB _{śr}	U _{śr} [J]
smzo	340	110	200	492	13.8	172.8	12.7
smzs	420	80	150	488	16.1	172.5	13.6
smsu	260	160	230	521	12.5	177.5	11.5

Z tabeli 10 wynika że właściwości plastyczne takie jak wydłużenie i udarność dla danej serii wytopów były najwyższe w przypadku gdy średnia masa złomu stalowego w postaci szyny była najniższa. Wytrzymałość na rozciąganie i twardość były najwyższe dla serii w których średnio zastosowano największą masę złomu stalowego w postaci szyny. Podane zależności należy traktować jako orientacyjne

z powodu specyficznych warunków doświadczenia oraz dużych rozrzutów wartości w seriach co pokazano na rys. 55 i 56.



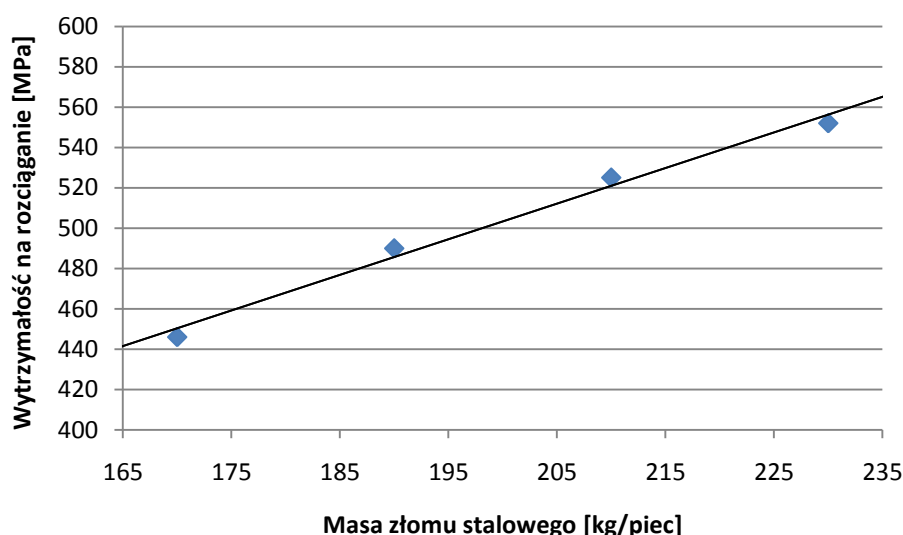
Rys. 55. Wykres porównujący rozrzut wytrzymałości na rozciąganie dla przeprowadzonych serii wytapów



Rys. 56. Wykres porównujący rozrzut wydłużenia dla przeprowadzonych serii wytapów

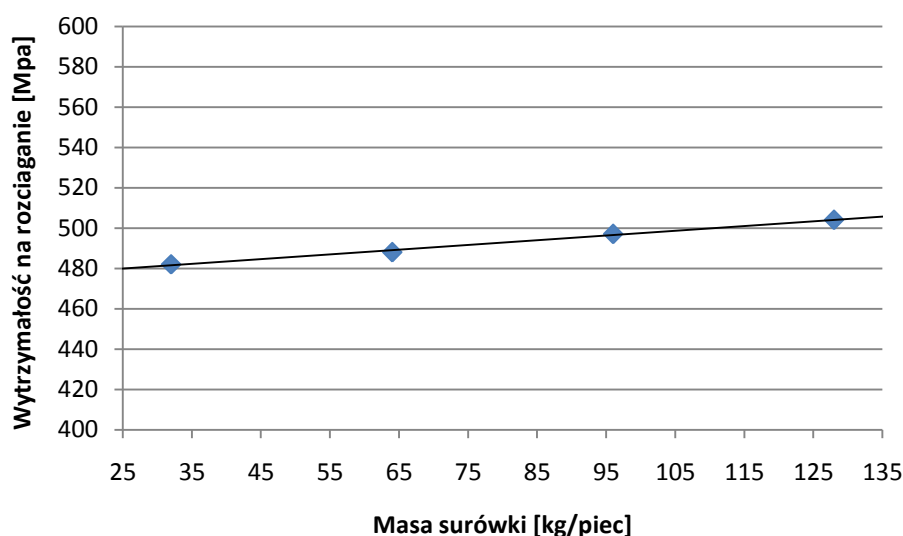
Podanych wyników nie można wytłumaczyć istniejącymi rozrzutami składu chemicznego, ponieważ seria wytopów ze stałą zawartością złomu obiegowego posiadała największe zawartości manganu, który ma działanie umacniające dla żeliwa sferoidalnego, a pozostałe pierwiastki mające takie działanie są na zbliżonym poziomie. Można zaobserwować, że żeliwo wytapione w serii wytopów ze stałą zawartością surówki posiadało średnio największą zawartość stali w postaci szyny, co można potraktować jako pewną wskazówkę i postawić hipotezę, że wraz ze wzrostem zawartości stali właściwości wytrzymałościowe rosną, a plastyczne maleją. Opisany wpływ złomu stalowego jest prawdopodobnie związany z jego oddziaływaniem na grafityzację oraz perlityzację osnowy żeliwa sferoidalnego.

Analizując wyniki wytopów ze stałą zawartością złomu obiegowego w zakresie od 170 do 230 [kg/piec] pokazane na rysunku 57, można obserwować mocny trend wzrostu wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem masy użytego złomu stalowego w postaci szyny.



Rys. 57. Wpływ zmian masy złomu stalowego w postaci szyny na wytrzymałość w wytopach ze stałą zawartością złomu obiegowego

Na rys. 58 przedstawiono wpływ zmiany masy surówki w zakresie od 32 do 128 [kg/piec] na wytrzymałość w serii wytopów przeprowadzonych w warunkach stałej zawartości złomu stalowego w postaci szyny.



Rys. 58. Wpływ zmian masy surówki na wytrzymałość w wytopach ze stałą zawartością złomu stalowego w postaci szyny

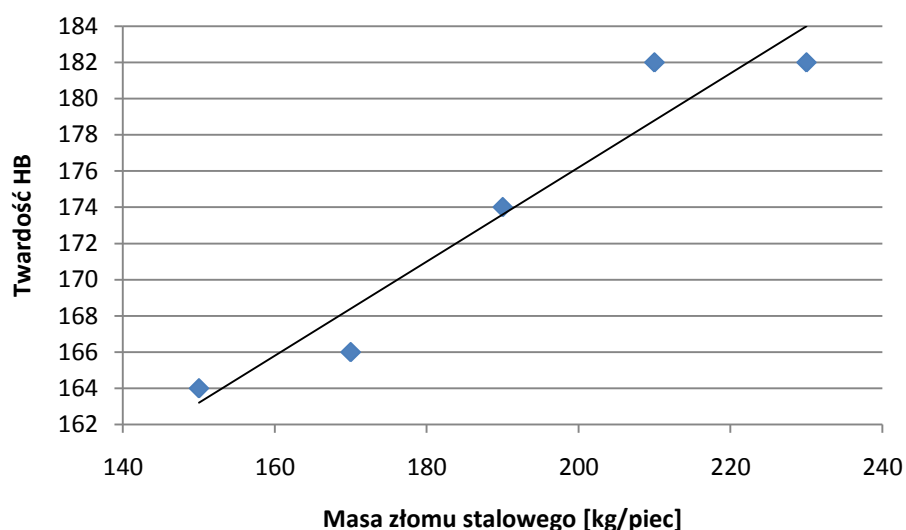
Z analizy rysunków 57 i 58 wynika, że przy stałej zawartości złomu obiegowego 340 [kg/piec] (co odpowiadało 42.5 %) wraz ze wzrostem masy szyny w przedziale od 170 do 230 kg/piec (co stanowiło od 21,25 do 28,75% wsadu) zaobserwowano liniowy, mocny trend wzrostu wytrzymałości na rozciąganie. Przy zastosowaniu stałej masy stali w postaci szyny w ilości 150 [kg/piec] (co stanowiło 18.75% wsadu) zaobserwowano liniową zależność wprost proporcjonalną wytrzymałości na rozciąganie od zawartości surówki w zakresie od 32 do 128 [kg/piec]. Należy jednak zaznaczyć że obserwowany wzrost wytrzymałości wraz ze wzrostem masy surówki w wytopach w których zastosowano stałą masę złomu stalowego był mały i nie można wykluczyć że obserwowany wynik jest przypadkowy.

Przedstawione powyżej spostrzeżenia dotyczące nasuwają następujące ogólne wnioski:

- przy stałej masie złomu obiegowego, wzrost masy złomu stalowego w postaci szyny kosztem masy surówki, powoduje wzrost granicy wytrzymałości na rozciąganie,
- zakres zmian masy złomu obiegowego i surówki przy zachowaniu stałej masy złomu stalowego w postaci szyny w niewielki sposób wpływa na wytrzymałość na rozciąganie.

Następną analizowaną właściwością żeliwa sferoidalnego jest twardość. Zgodnie z danymi zaprezentowanymi w tab. 10 średnią najwyższą twardość zaobserwowano w wytopach ze stałą zawartością surówki, natomiast dla wytopów ze stałą

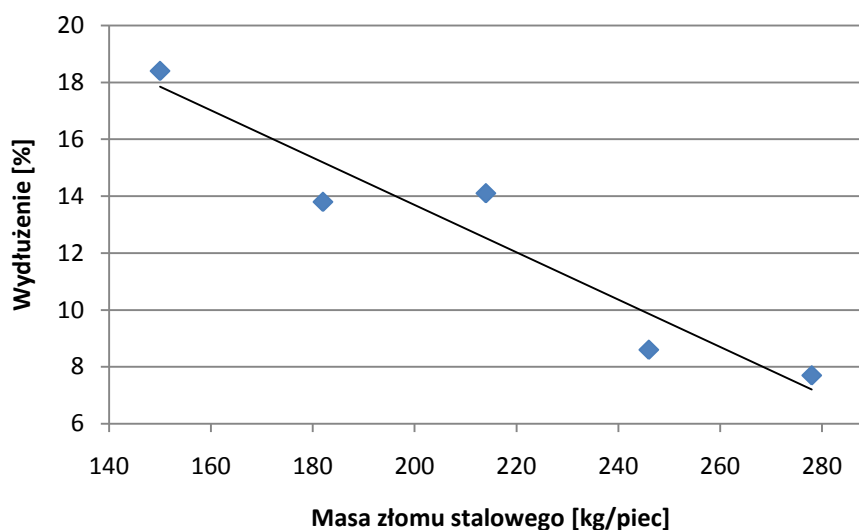
zawartością złomu obiegowego oraz stali średnia twardość z serii wytopów była na zbliżonym poziomie i nie przekraczana błędu pomiarowego metody (od 172.5 do 172.8 HB) z zastrzeżeniem, że najniższy rozstęp wartości posiadała seria ze stałą zawartością stali. Biorąc pod uwagę fakt, że wytopy ze stałą zawartością surówki posiadały średnio najwyższą zawartość stali w postaci szyny oraz to, że w wytopach wykonywanych przy stałej zawartości stali w postaci szyny rozstęp twardości był najniższy można wywnioskować, że wraz ze wzrostem masy złomu stalowego w postaci szyny rośnie twardość. Potwierdzeniem postawionej hipotezy może być fakt, że w serii wytopów z najwyższą średnią twardością nie zaobserwowano najwyższych zawartości takich pierwiastków chemicznych jak Mn i Cu, które by mogły powodować umocnienie. Innym potwierdzeniem postawionej hipotezy są wyniki twardości powyżej 180 HB, które obserwowano tylko w wytopach, w których masa stali w postaci szyny wynosiła co najmniej 210 [kg/piec]. Dla przykładu oraz potwierdzenia postawionej hipotezy na rys. 59 pokazano wpływ zmian masy złomu stalowego w postaci szyny w zakresie od 150 do 230 [kg/piec] kosztem surówki na twardość w serii wytopów przy stałej masie złomu obiegowego wynoszącej 340 [kg/piec].



Rys. 59. Wpływ zmian masy złomu stalowego w postaci szyny kosztem surówki na twardość w wytopach przeprowadzonych ze stałą zawartością złomu obiegowego

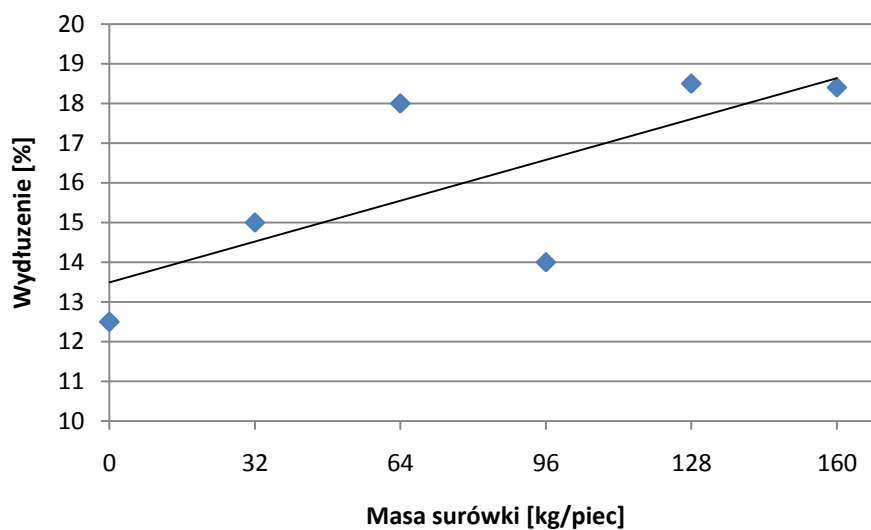
Najwyższy średni poziom właściwości plastycznych takich jak wydłużenie i udarność uzyskano w serii wytopów ze stałą masą stali w postaci szyny. W serii tej średnie sumy masy surówki i złomu obiegowego były na najwyższym poziomie. Z kolei najniższy średni poziom właściwości plastycznych uzyskano w serii w której suma średnich mas złomu obiegowego i surówki była na najniższym poziomie (seria ze stałą masą surówki), a średnia masa stali w postaci szyny (dla serii wytopów) była największa. Podana zależność może sugerować spadek właściwości plastycznych

żeliwa przy wzroście masy złomu stalowego. Potwierdzeniem powyższego wniosku jest rysunek 61 na którym przedstawiono zależność wydłużenia od masy stali w postaci szyny w zakresie od 130 do 280 [kg/piec] dla serii wytopów ze stałą masą surówki.

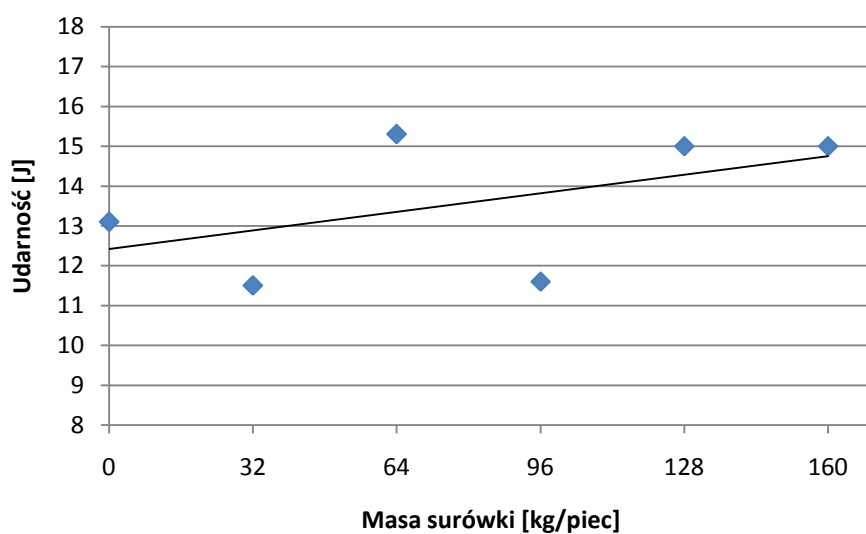


Rys. 61. Wpływ zmian masy złomu stalowego w postaci szyny kosztem złomu obiegowego na wydłużenie w wytopach przeprowadzonych ze stałą masą surówki

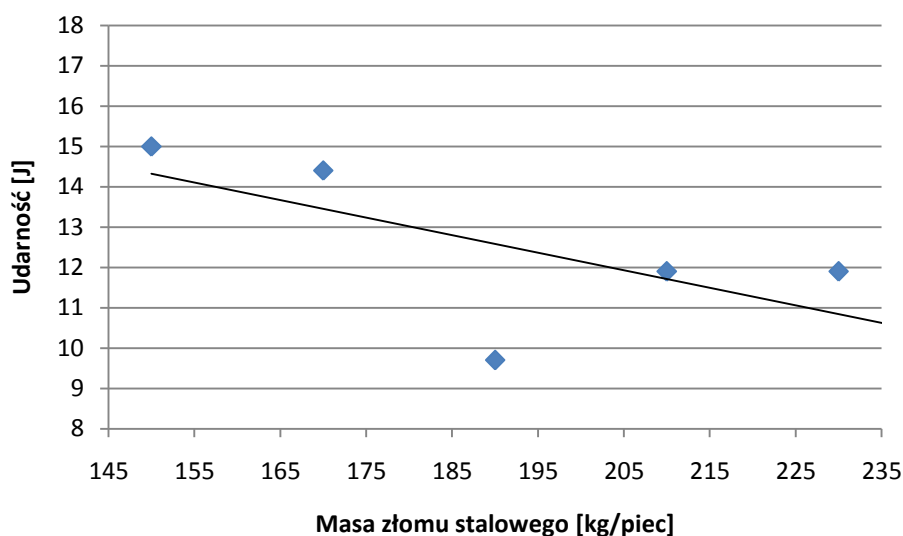
Jak wcześniej wspomniano wytopy ze stałą zawartością stali w postaci szyny posiadały najwyższe wydłużenie i udarność, charakteryzowały się także najmniejszym rozstępem wydłużenia. W wytopach tych każdorazowo suma użytej masy złomu obiegowego i surówki wynosiła 500 [kg], co stanowiło 62.5%. Analizując serie tych wytopów można wyciągnąć wniosek, że wielkość wydłużenia jest wprost proporcjonalna do masy surówki użytej w wytopie. Natomiast zależność udarności od użytej masy surówki jest słaba, lecz posiada ten sam trend wzrostowy, co pokazano na rysunkach 62 i 63. Wrażliwość udarności na zastosowane materiały wsadowe w największym stopniu została zaobserwowana w wytopach ze stałą zawartością złomu obiegowego, przy wzrastającej masie stali kosztem surówki. Zależność ta jest odwrotnie proporcjonalna co dla zakresu masy stali w postaci szyny od 150 dla 230 [kg/piec], co pokazano na rysunku 64.



Rys. 62. Wpływ zmian masy surówki na wydłużenie w wytopach przeprowadzonych ze stałą masą stali w postaci szyny



Rys. 63. Wpływ zmian masy surówki na udarność w wytopach przeprowadzonych ze stałą masą stali w postaci szyny



Rys. 64. Wpływ zmian masy stali w postaci szyny na udarność w wytopach przeprowadzonych ze stałą zawartością złomu obiegowego

9.3. Ilościowa analiza struktury

Analiza ilościowa została przeprowadzona na 10 zdjęciach, z każdej próbki trawionej i nietrawionej. Analizę obrazów przeprowadzono przy zastosowaniu programu Nikon NIS-BR [93, 95]. Wyniki tej analizy zamieszczono w tabeli 11.

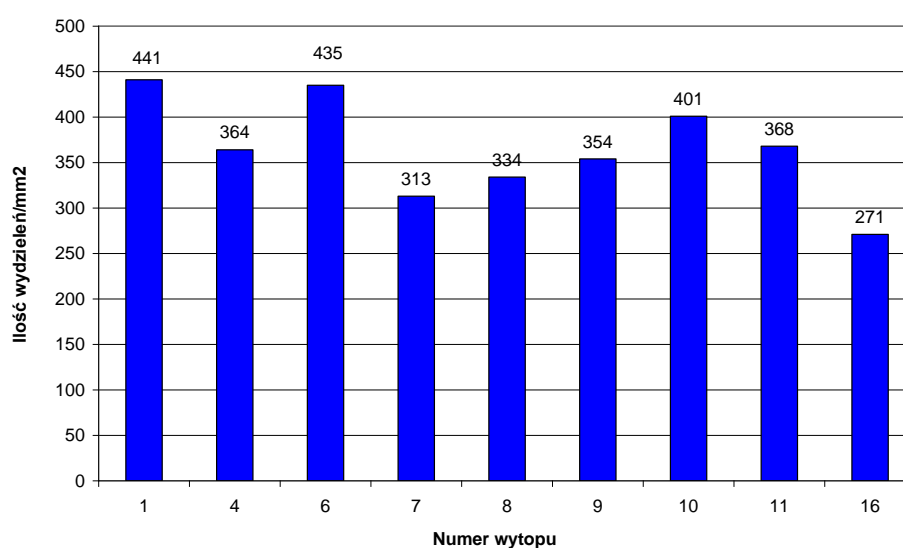
Tabela 11. Wyniki analizy ilościowej struktury wybranych wytopów dla wytapionego żeliwa

Nr wytopu	Ilość wydz. z 10. zdjęć	Ilość wydz./mm ²	Śr.pow. wydzieleń [μm]	Śr. wsp. kształtu	Udz. grafitu [%]	Udz. perlitu [%]	Udz. ferrytu [%]
1	2504	441	155.02	0.876	6.87	13.17	86.83
4	2071	364	196.42	0.892	7.19	34.71	65.29
6	2473	435	180.32	0.901	7.88	10.83	89.17
7	1780	313	213.90	0.877	6.74	15.90	84.10
8	1899	334	208.84	0.882	7.02	15.22	84.78
9	2013	354	200.10	0.867	7.13	7.24	92.76
10	2279	401	189.06	0.899	7.62	11.99	88.01
11	2090	368	183.54	0.880	6.79	14.65	85.35
16	1540	271	218.50	0.863	5.96	27.49	72.51

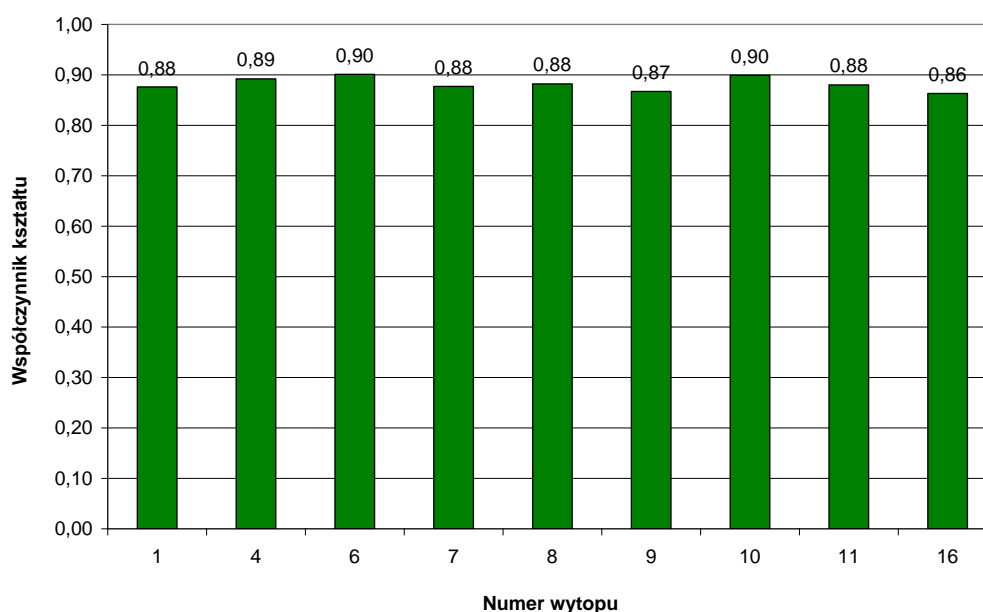
Analizując uzyskane wyniki pomiarów i obliczeń można stwierdzić, że ilość wydzieleń grafitu na mm² wyniosła od 271 (wytop 16) do 441 (wytop 1). Wydzielenia

o największej średniej powierzchni występowały w wytopie 16, a najmniejsze w wytopie 1. Procentowy udział grafitu w poszczególnych wytopach wynosił od 5.96 do 7.88%. Średni współczynnik kształtu (sferyczność) uzyskany we wszystkich pomiarach (współczynnik kształtu = $4 \pi \text{ pole/obwód}^2$) jest bardzo zbliżony i wynosi od 0.863 do 0.901. Największy udział ferrytu występuje w wytopie 9, a najmniejszy w wytopie 4. Większy udział perlitu w wytopie 4, niż w pozostałych wytopach jest spowodowany większą zawartością pierwiastka perlitotwórczego, jakim jest miedź.

Na rys. 65 i 66 przedstawiono uzyskane w przeprowadzonych wytopach średnie ilości wydzieliń przypadających na mm^2 oraz średni współczynnik kształtu wydzieliń grafitu dla wybranych wytopów.

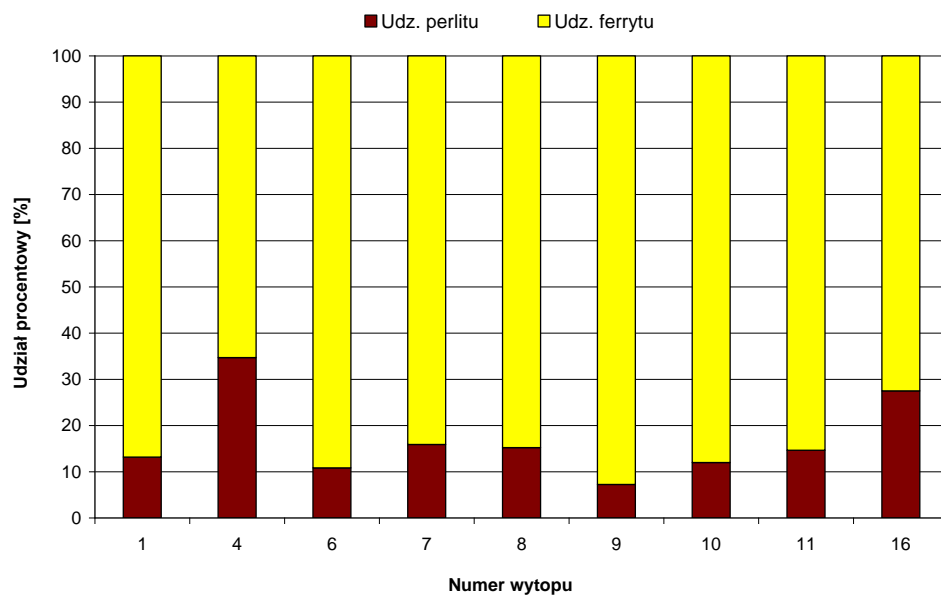


Rys. 65. Ilość wydzieliń grafitu przypadających na mm^2 w wybranych wytopach

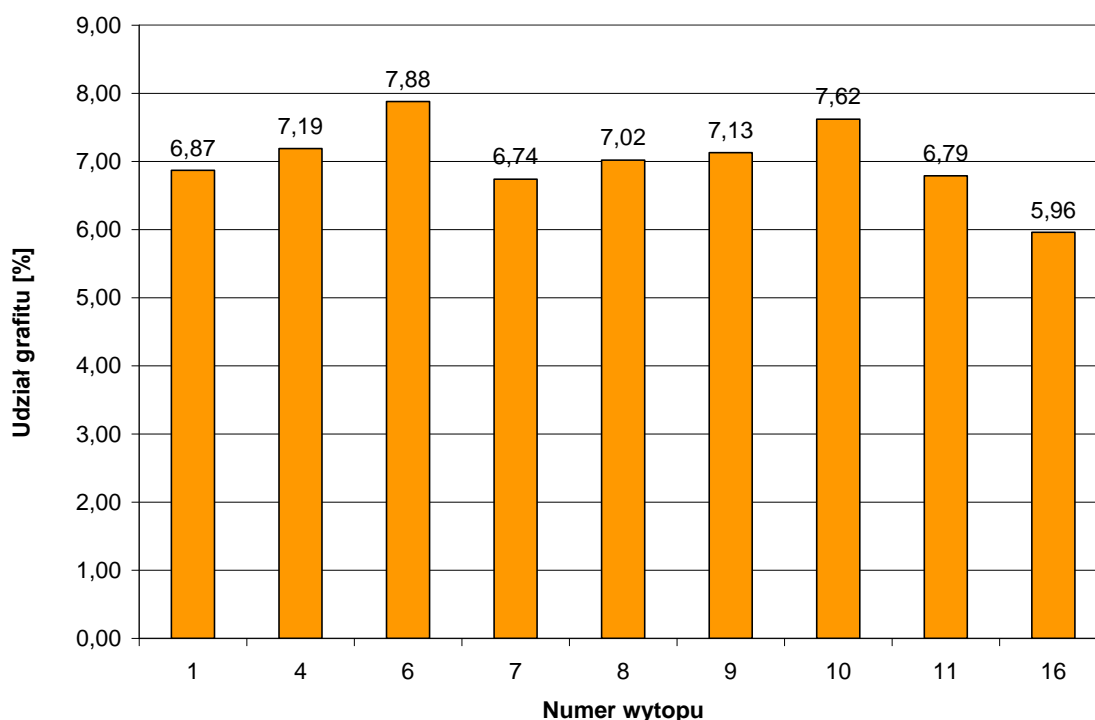


Rys. 66. Średni współczynnik kształtu wydzieliń grafitu w wybranych do analizy wytopach

Udział poszczególnych składników osnowy w wytopionym żeliwie oraz procentowy udział grafitu na przekroju przedstawiono na rysunkach 67 i 68.



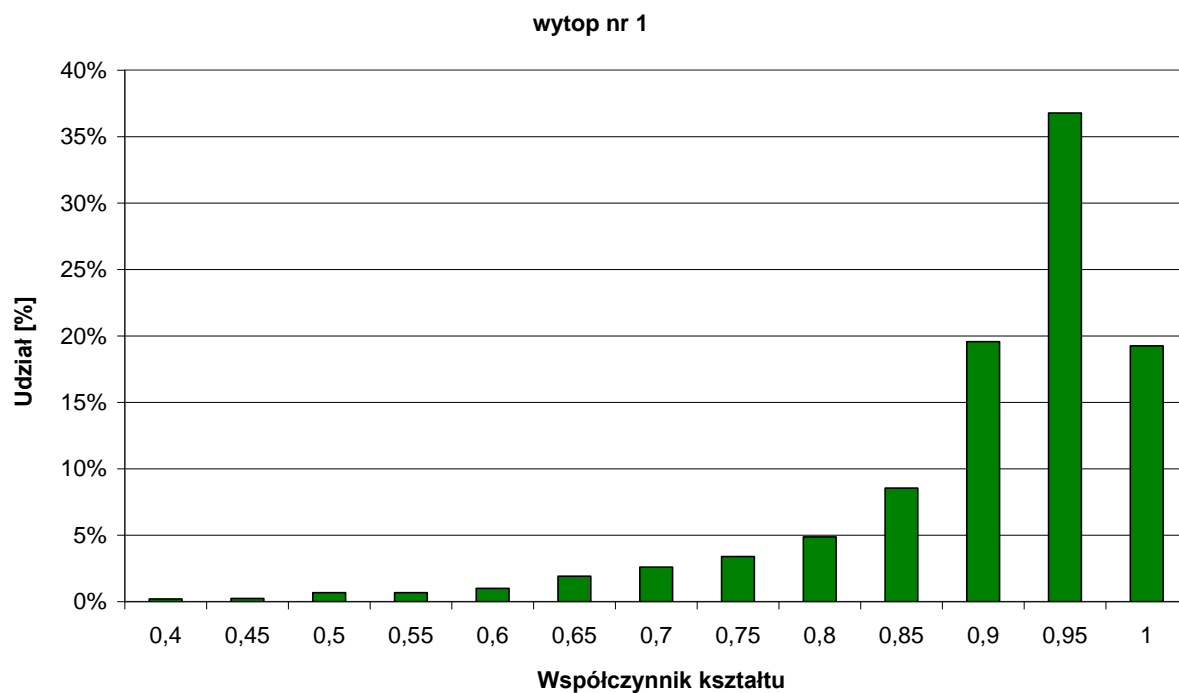
Rys. 67. Udział procentowy perlitu i ferrytu w osnowie wytopionego żeliwa



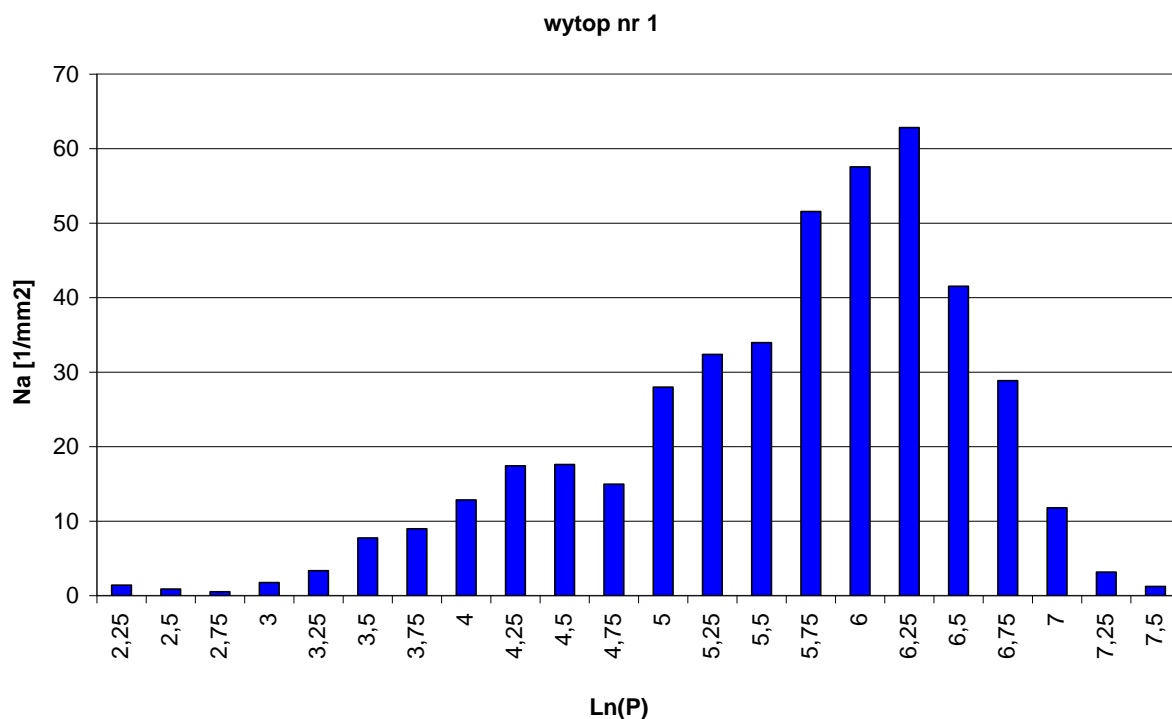
Rys. 68. Procentowy udział grafitu na analizowanym przekroju wytopionego żeliwa

Na podstawie wyników analizy obrazu dla wybranych próbek wykonano histogramy, które przedstawiają ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm^2 w poszczególnych klasach pola powierzchni $\text{Ln}(P)$ oraz procentowy udział grafitu w poszczególnych klasach współczynnika kształtu.

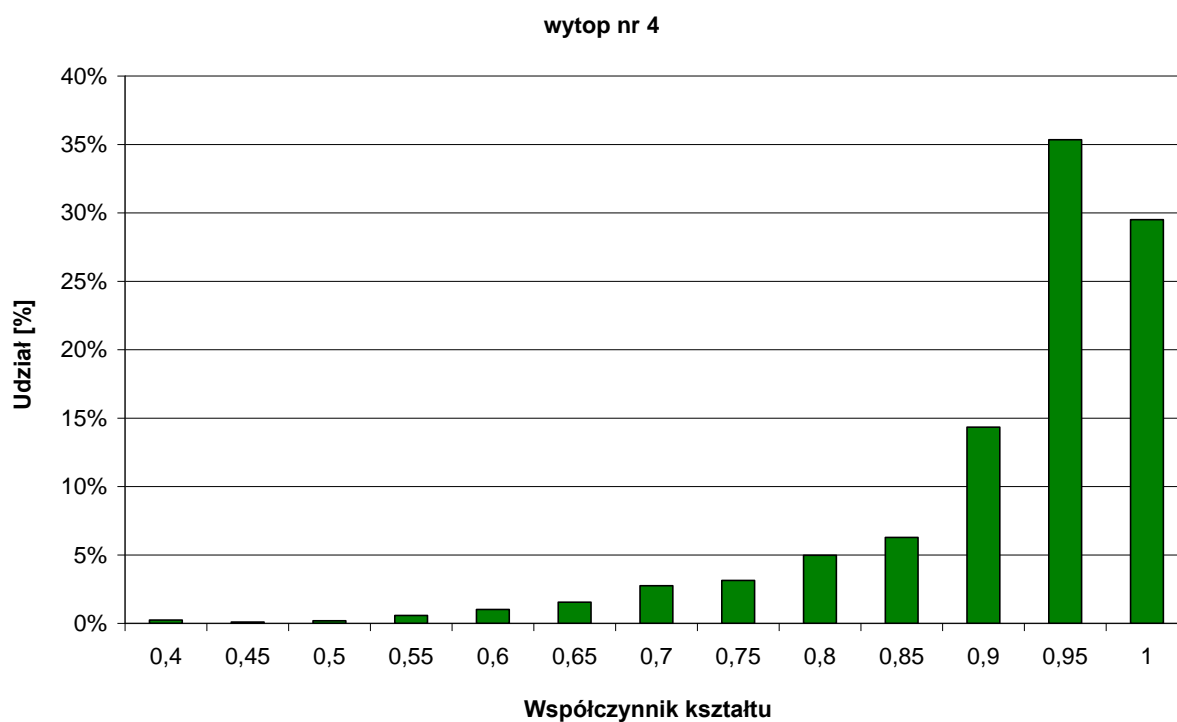
Uzyskane wyniki dla wytapianych gatunków żeliwa przedstawiono na rys. od 69 do 86.



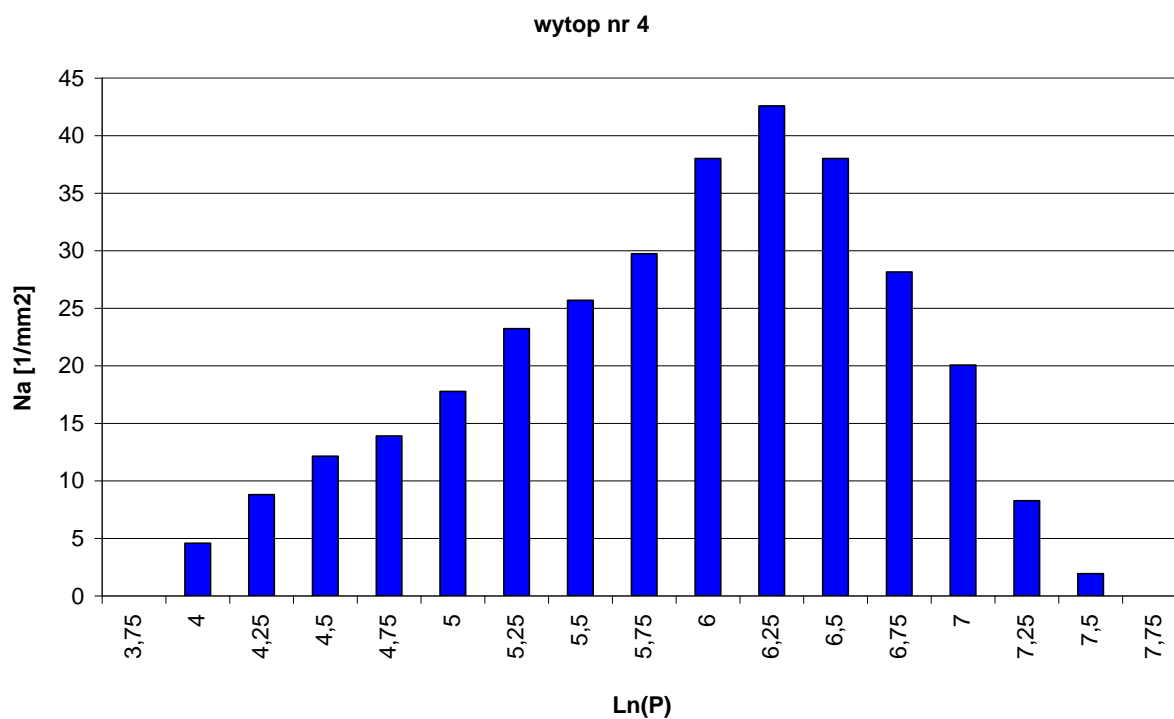
Rys. 69. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 1



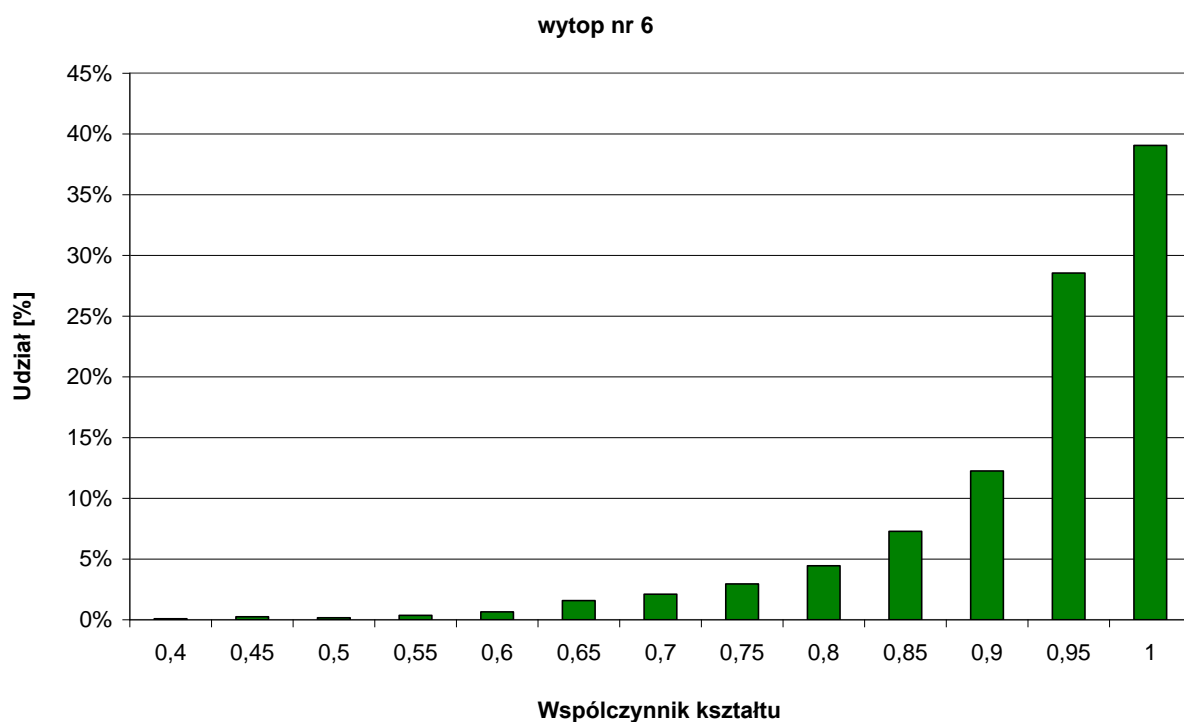
Rys. 70. Ilościowy rozkład wydzielań grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 1



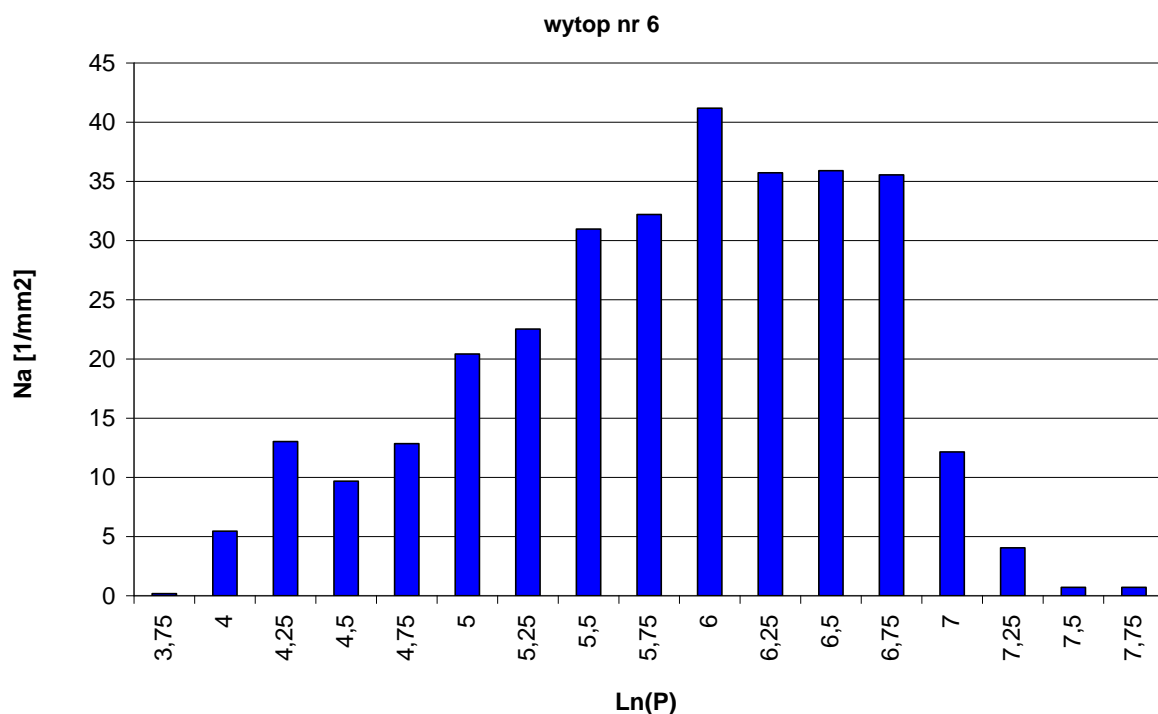
Rys. 71. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 4



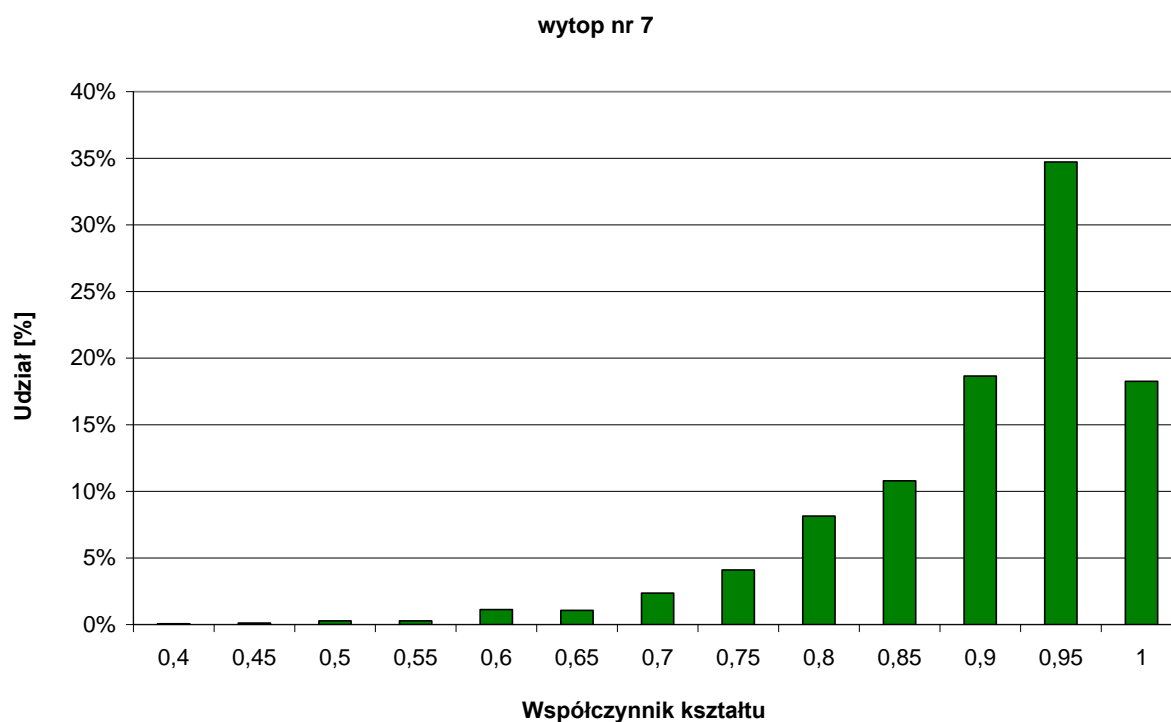
Rys. 72. Ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 4



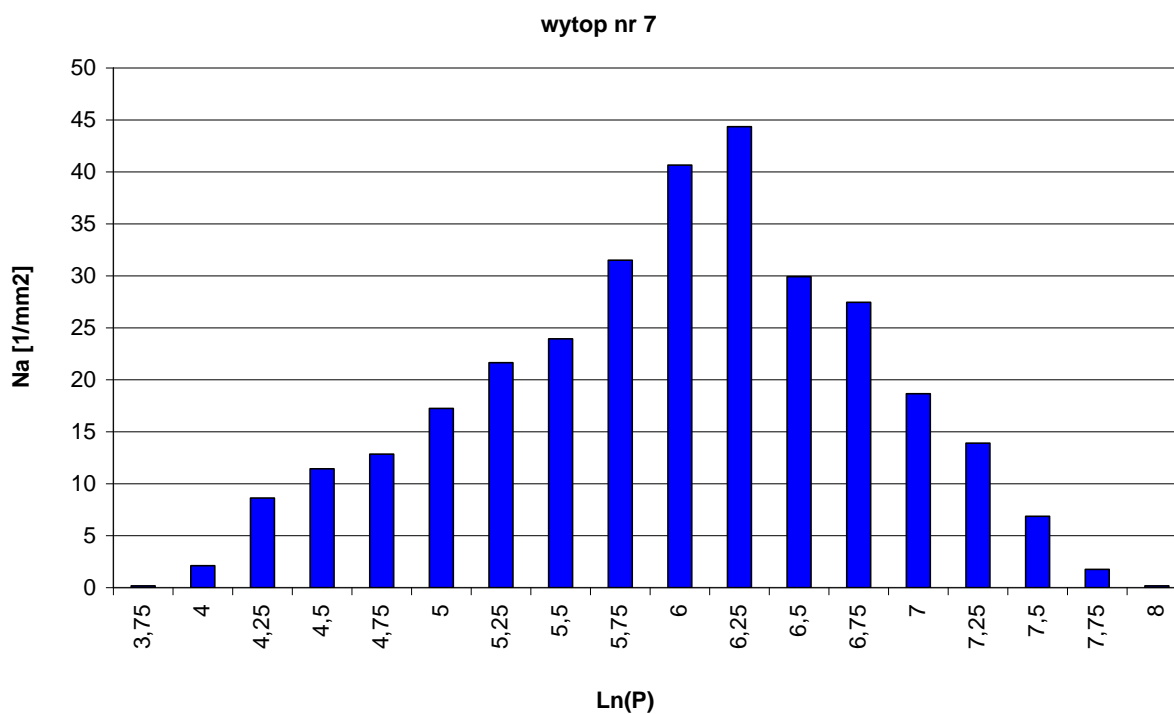
Rys. 73. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 6



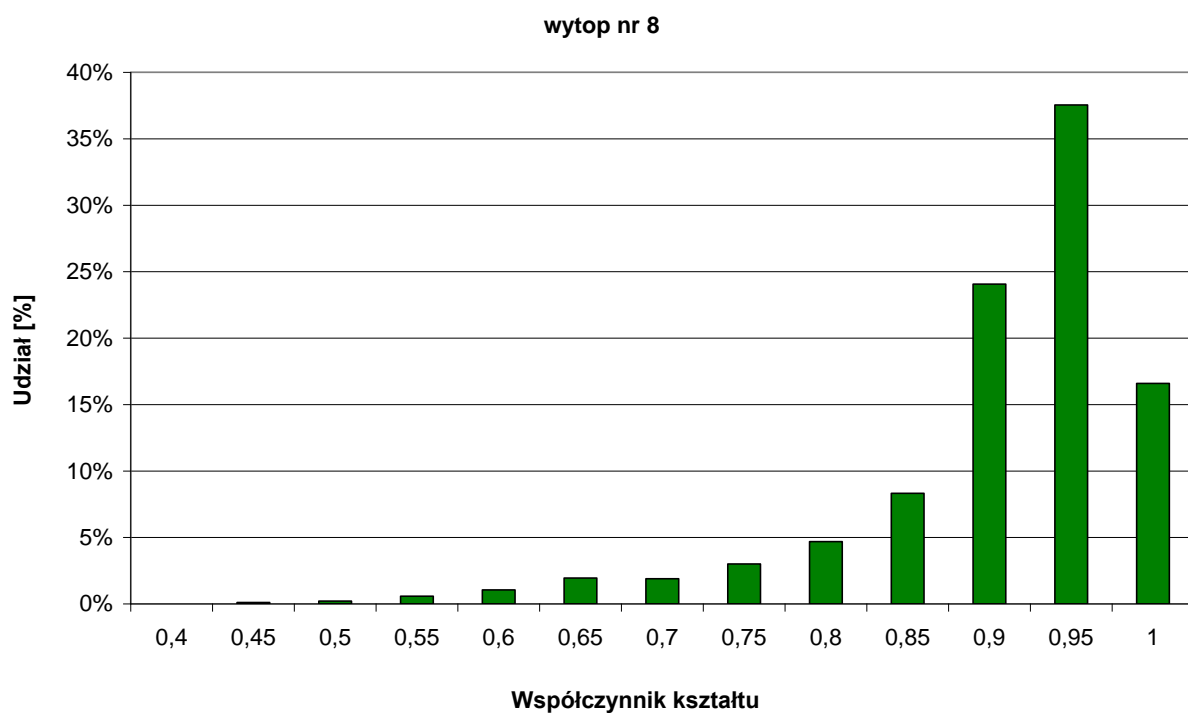
Rys. 74. Ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 6



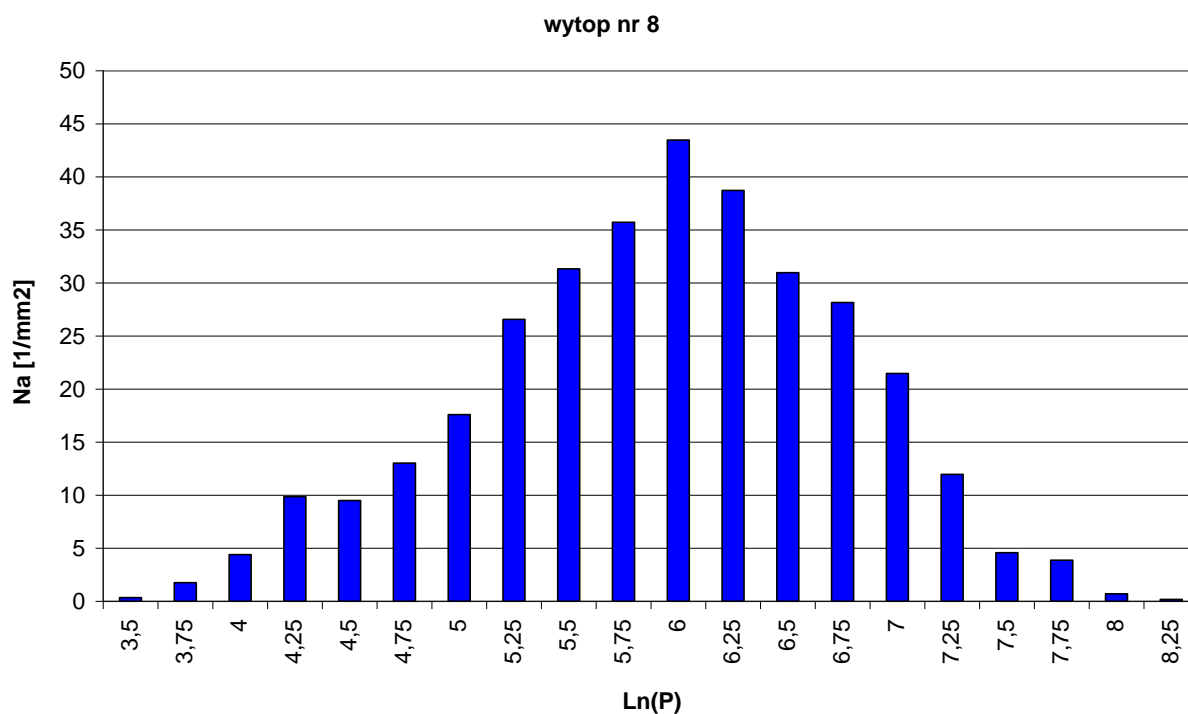
Rys. 75. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 7



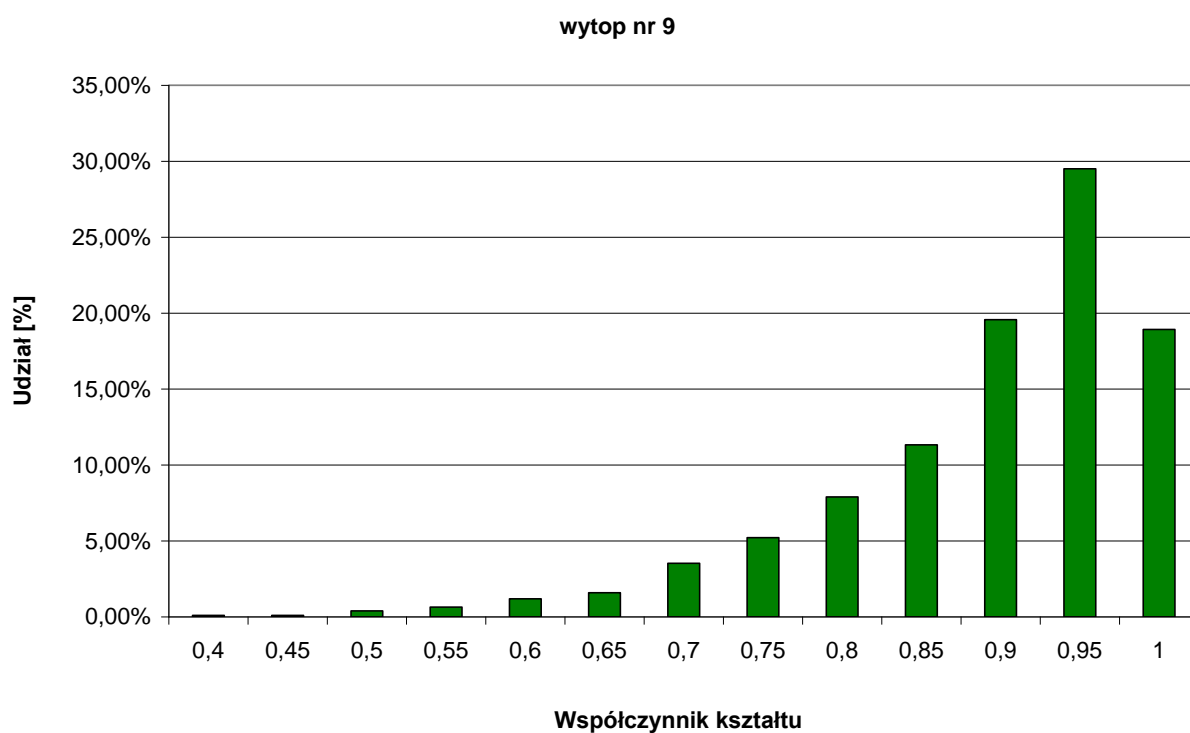
Rys. 76. Ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 7



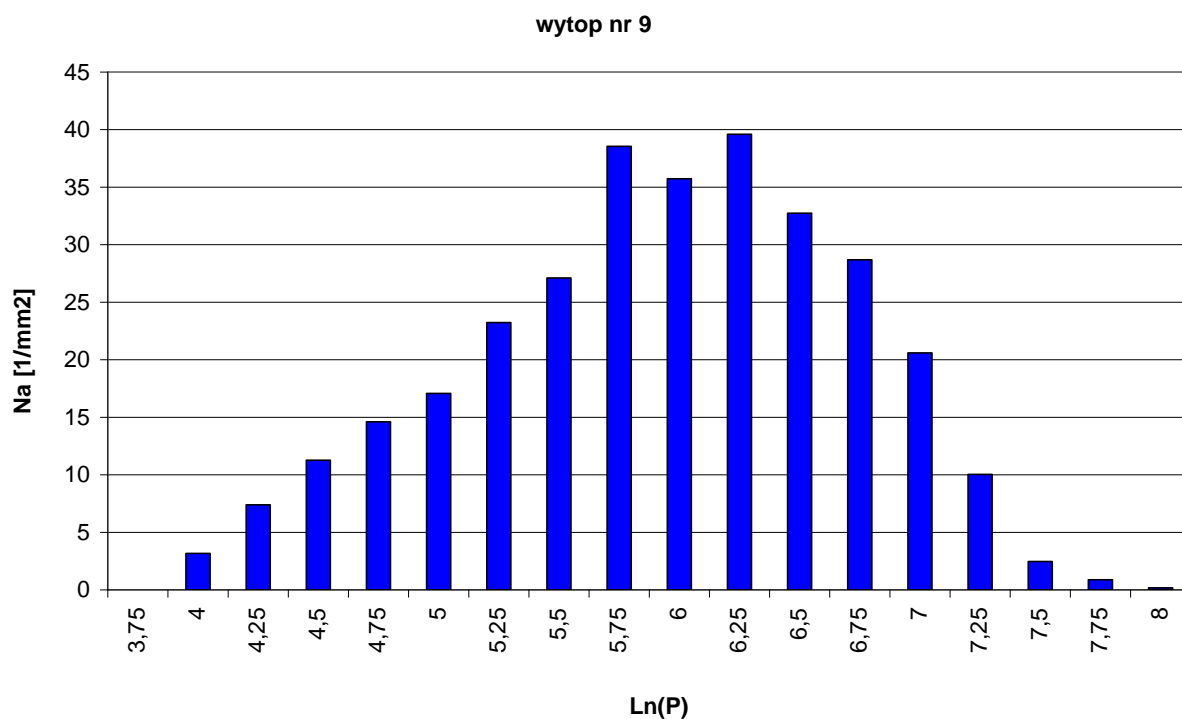
Rys. 77. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 8



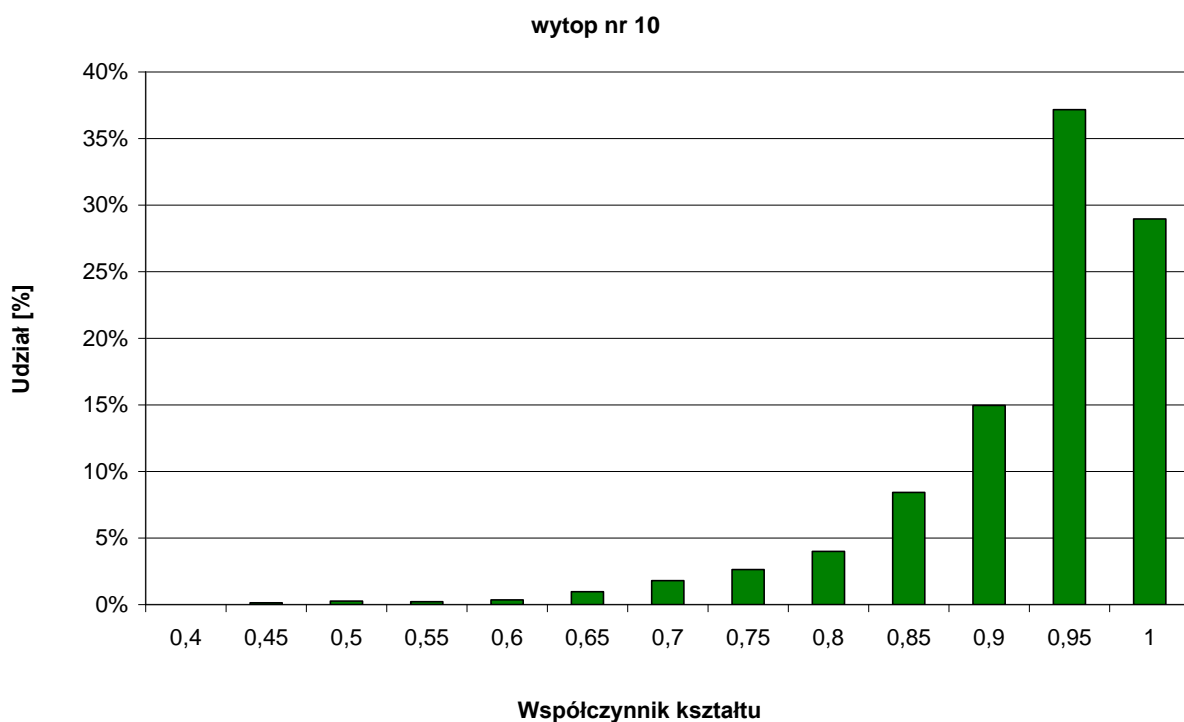
Rys. 78. Ilościowy rozkład wydzieliń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 8



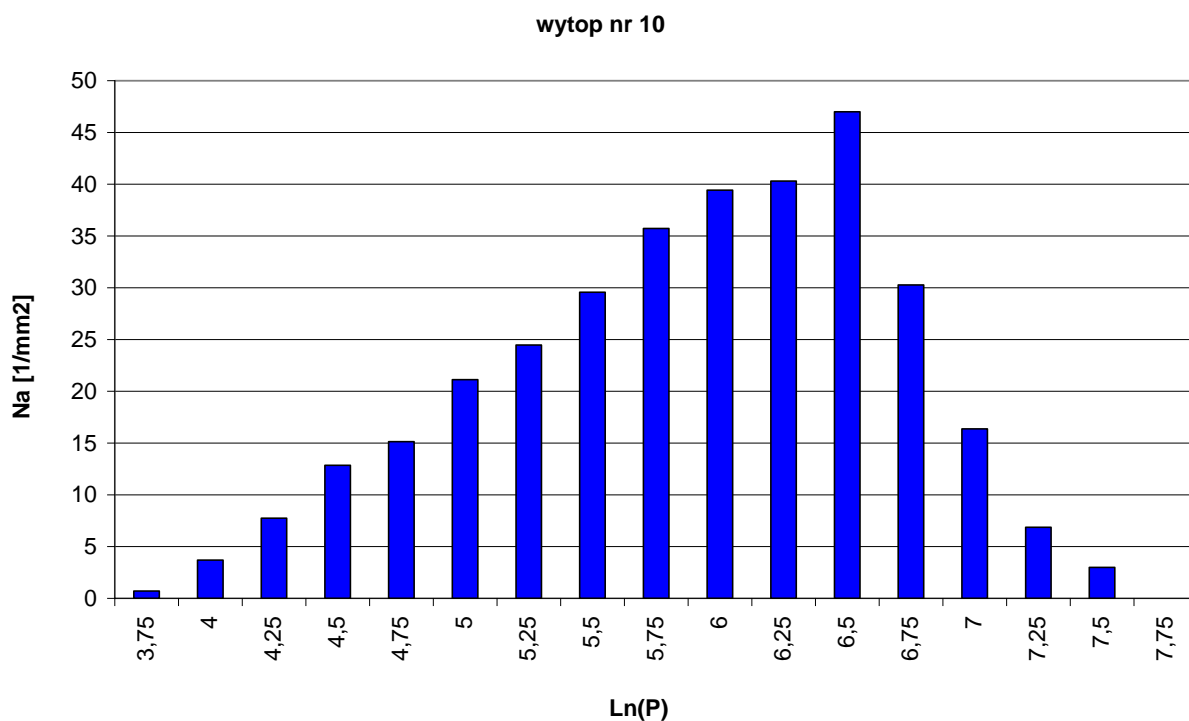
Rys. 79. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 9



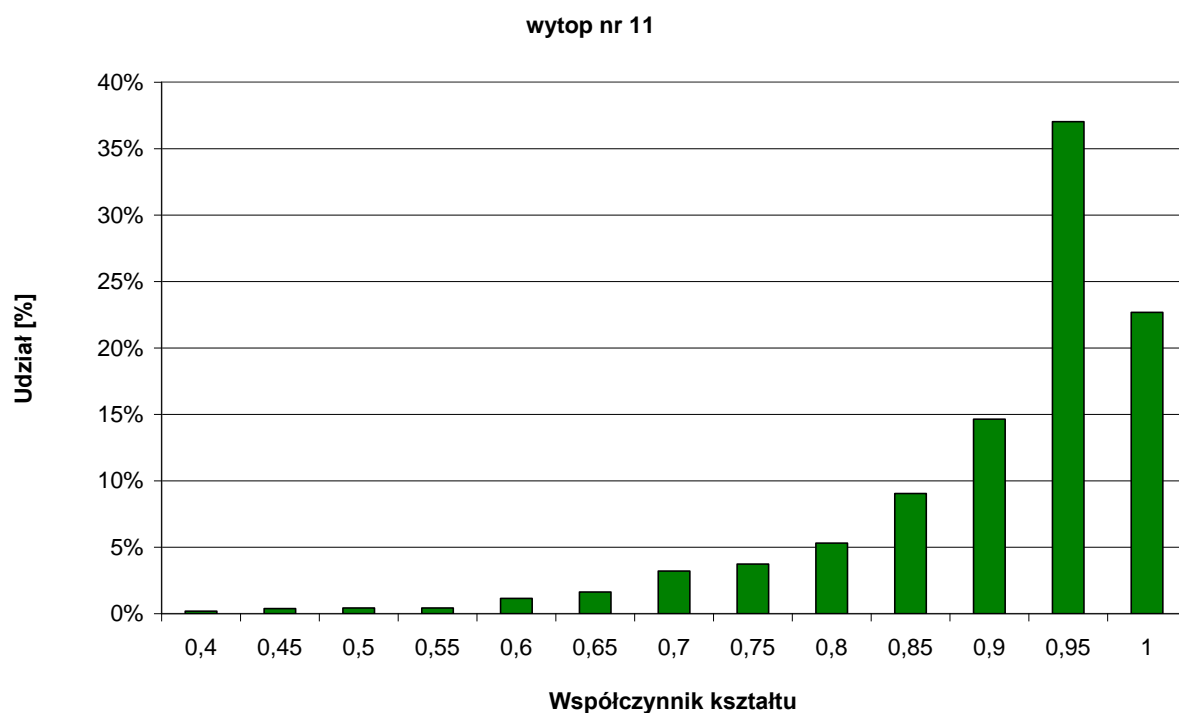
Rys. 80. Ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 9



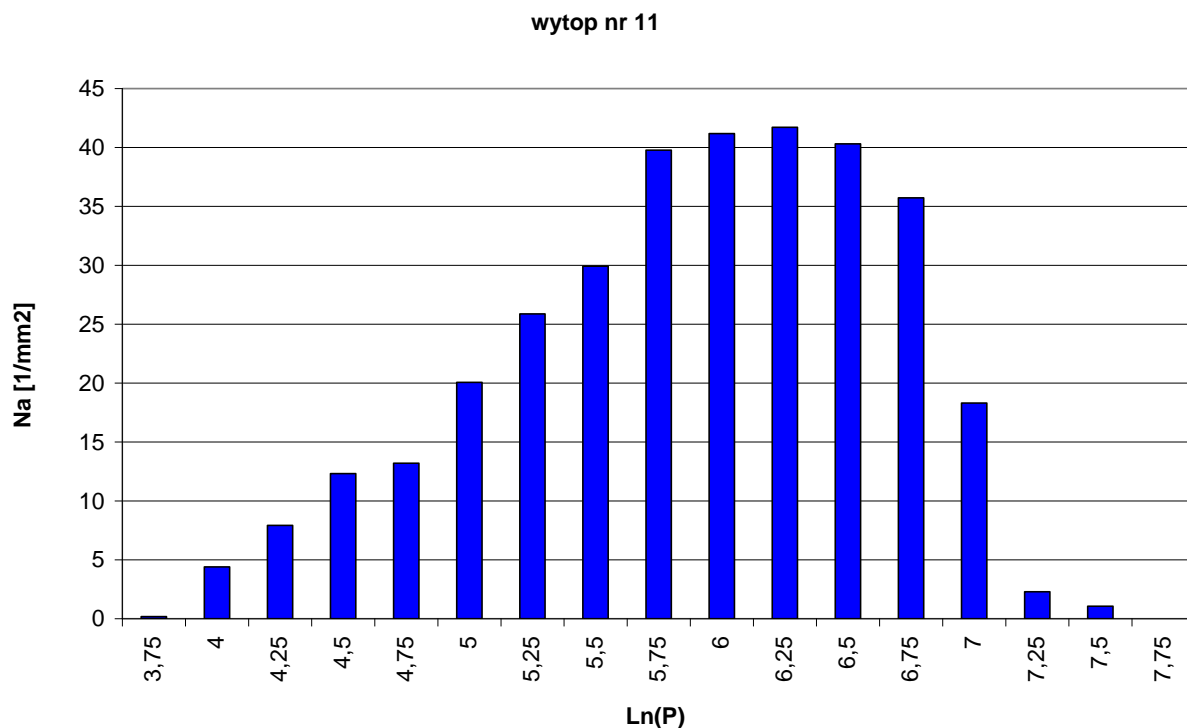
Rys. 81. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 10



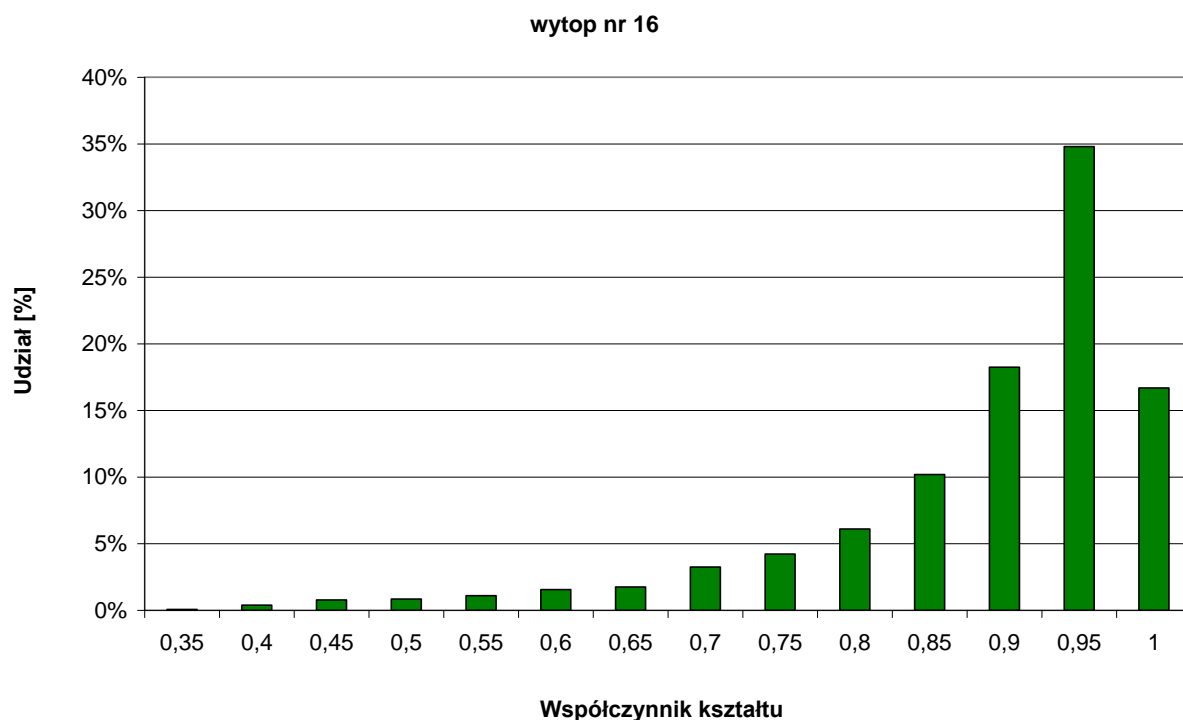
Rys. 82. Ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 10



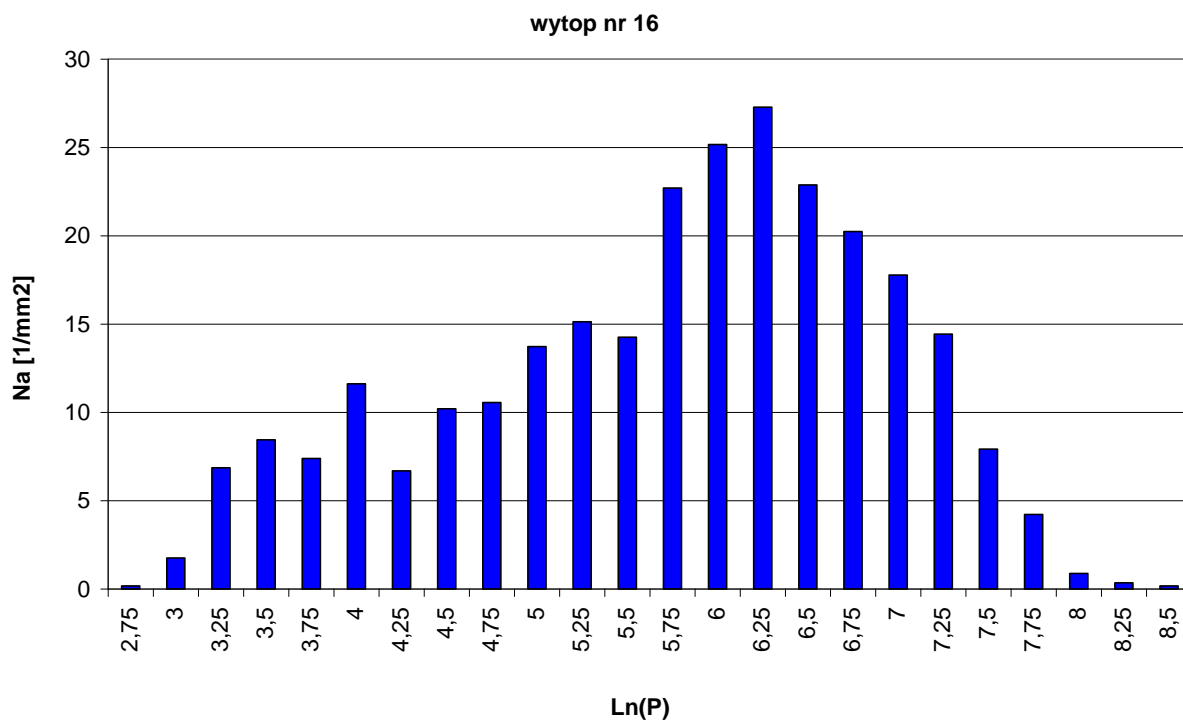
Rys. 83. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 11



Rys.84. Ilościowy rozkład wydzielń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 11

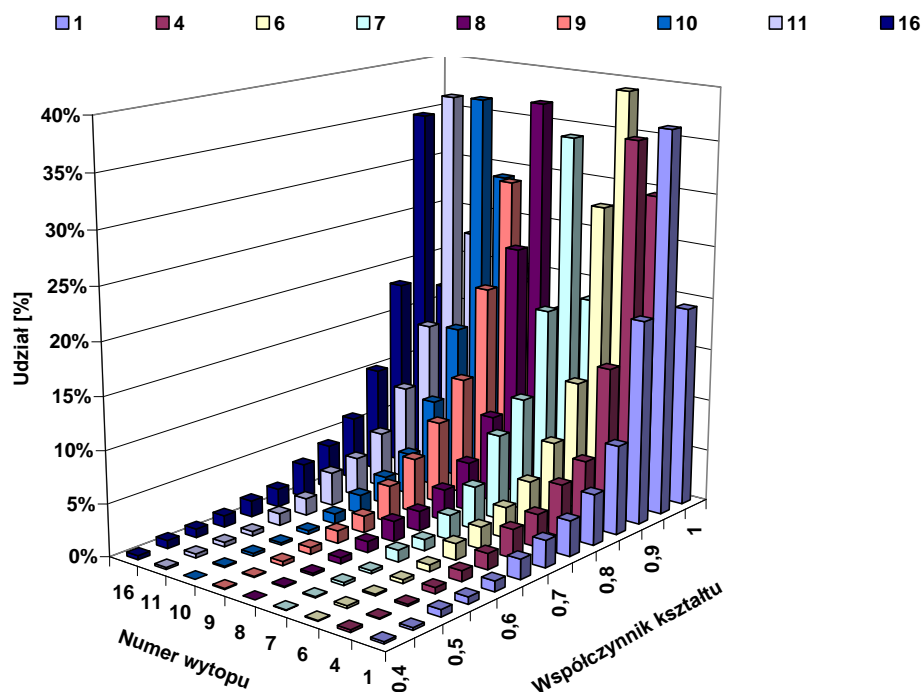


Rys. 85. Procentowy udział współczynnika kształtu grafitu w poszczególnych klasach dla wytopu 16

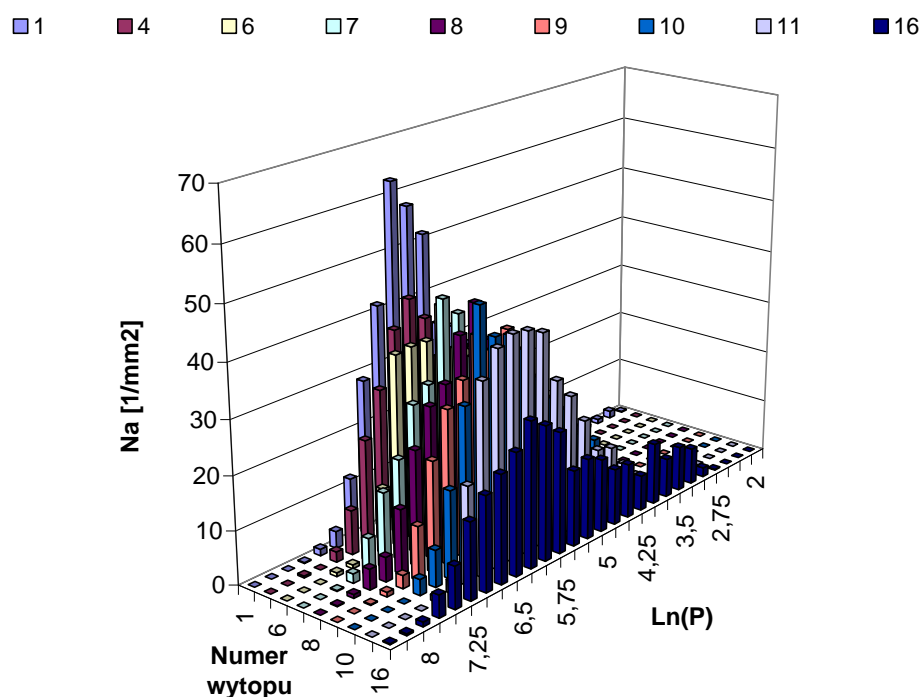


Rys. 86. Ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla wytopu 16

Zestawienie procentowego udziału współczynnika kształtu grafitu oraz ilościowy rozkład wydzieleń grafitu (Na) przypadający na 1 mm² w poszczególnych klasach pola powierzchni Ln(P) dla analizowanych wytopów przedstawiono na rys. 87 i 88.



Rys.87. Zestawienie procentowego udziału współczynnika kształtu grafitu w analizowanych wytopach

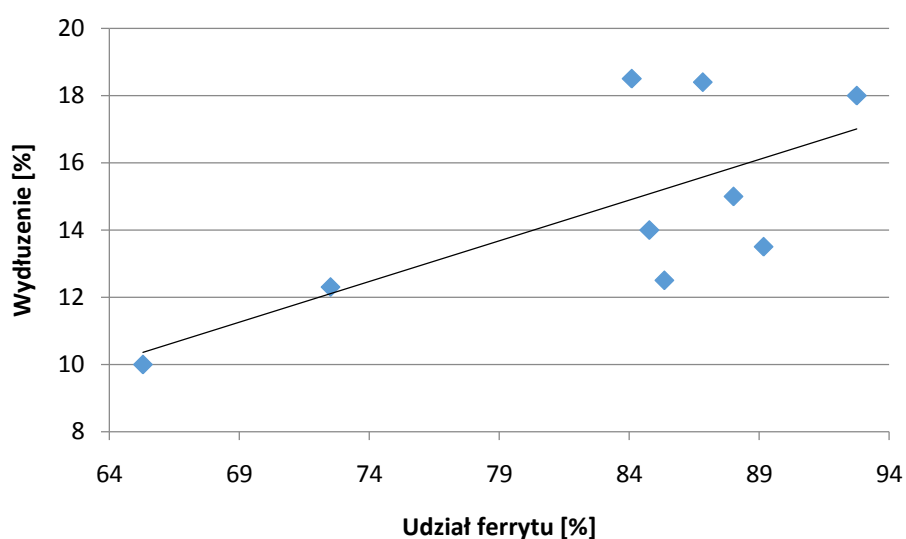


Rys.88. Zestawienie rozkładu wydzieleń grafitu przypadającego na 1 mm² dla analizowanych wytopów

Otrzymany wysoki współczynnik kształtu grafitu we wszystkich badanych wytopach świadczy o tym, że zabieg sferoidyzacji był wykonywany w sposób

prawidłowy, czas od przeprowadzenia podanego zabiegu do zalania odlewów doświadczalnych był na tyle krótki, że nie występował zanik efektu sferoidyzacji. W konsekwencji małego rozstępu współczynnika kształtu grafitu oraz tego, że jest on na wysokim poziomie nie zaobserwowano aby jego zmiany wpływały na właściwości wytrzymałościowe. Tego typu stwierdzenie jest równoznaczne z tym że, za zmiany właściwości wytrzymałościowych w głównej mierze odpowiadały zmiany struktury osnowy (od ferrytycznej do ferrytyczno perlitycznej).

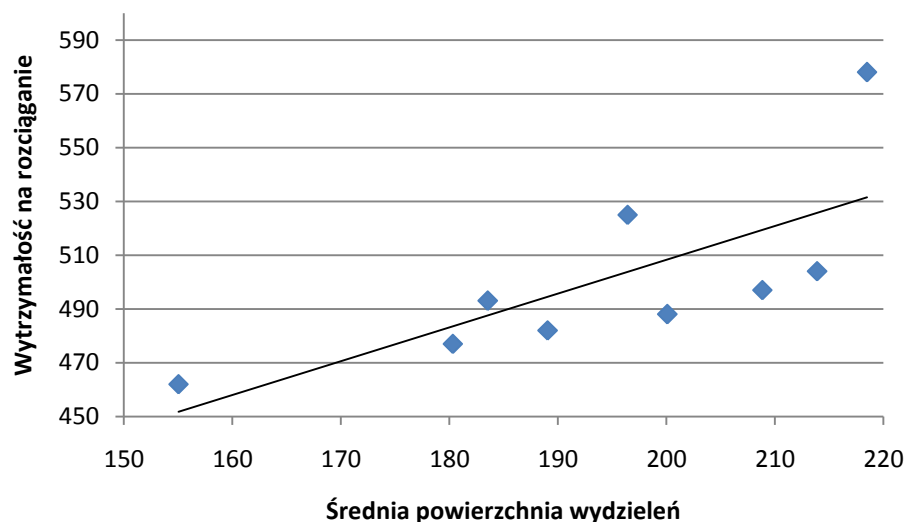
Zaobserwowano odwrotnie proporcjonalną zależność wytrzymałości na rozciąganie od udziału wolnego grafitu w osnowie, oraz wprost proporcjonalne zależności udziału ferrytu od udziału grafitu w osnowie i wydłużenia od udziału ferrytu pokazaną na rysunku 89. Obserwacje takie pozwalają postawić następujące hipotezę: istnieje możliwość sterowania właściwościami mechanicznymi żeliwa sferoidalnego poprzez regulacje ilości wolnego węgla w osnowie. Z praktyki odlewniczej wynika, że ilość węgla wolnego w strukturze żeliwa, przy stałej zawartości pierwiastków węglilotwórczych oraz sprzyjających powstawaniu perlitu jest zależna od zawartości węgla oraz jakości zabiegu modyfikacji (rozumianej jako zespół pewnych czynników np.: ilość modyfikatora, mechanizm jego oddziaływania oraz innych).



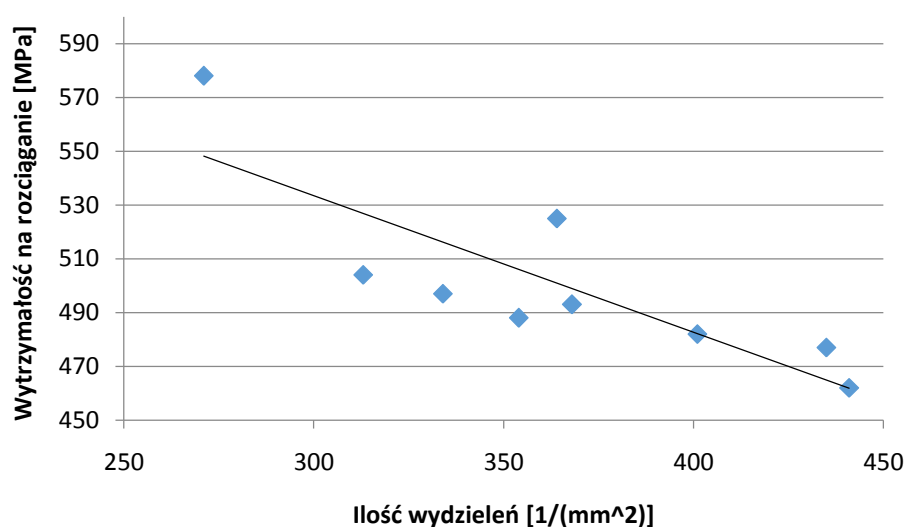
Rys. 89. Zależność między wydłużeniem a udziałem ferrytu w osnowie badanych odlewów

Z uwagi na to, że wytrzymałość na rozciąganie jest wprost proporcjonalna do średniej powierzchni wydzieleń (rys.90), odwrotnie proporcjonalna do ilości wydzieleń (rys.91) oraz, że istnieje związek między średnią ilością a średnią wielkością wydzieleń, hipoteza zakładająca możliwości kształtowania właściwości żeliwa

sferoidalnego poprzez zastosowanie modyfikatorów zmieniających ilość wydzieli węgla, (konsekwencją wzrostu ilości wydzieli jest zwiększenie skłonności do ferrytacji osnowy) jest bardzo wiarygodna i zgodna z obserwacjami praktycznymi.



Rys. 90. Zależność między wytrzymałością na rozciąganie a średnią powierzchnią wydzieli węgla w osnowie badanych odlewów



Rys. 91. Zależność między wytrzymałością na rozciąganie a ilością wydzieli wolnego grafitu w osnowie badanych odlewów

9.4. Symulacja krzepnięcia odlewu

Przeprowadzona symulacja komputerowa była wykonana dla warunków zbliżonych do warunków w jakich wykonano odlewy w analizowanym eksperymencie

odlewniczym, takich jak: skład chemiczny, temperatura zalewania, wilgotność masy formierskiej, kształt oraz masa odlewu. W wyniku symulacji wykazano, że po 41 minutach od zalania w odlewach nie powinny występować zmiany strukturalne mające wpływ na właściwości żeliwa sferoidalnego. W konsekwencji uzyskania takiego wyniku przyjęto, że odlewy wybite z formy po czasie 41 minut lub później będą stabilne termodynamicznie oraz ich właściwości nie będą się zmieniać. W symulacji ustalono, że w obszarze odlewu z którego wycina się próbki do badań po 41 minutach maksymalna temperatura wynosiła 658°C natomiast po 60 minutach 470°C. Biorąc pod uwagę, że najkrótszy czas przebywania odlewu w formie wynosił 62 minuty, obszar z którego wycina się próbki do badań posiadał w tym odlewie temperaturę około 250°C niższą od równowagowej temperatury przemiany eutektoidalnej. Podane dla odlewu wybitego z formy po 62 minutach warunki świadczą o ukształtowaniu się w nim stabilnej struktury, co jest równoznaczne z brakiem wpływu czasów od zalania do wybicia na właściwości odlewów wykonanych w pracy. Właściwości mechaniczne żeliwa uzyskane w trakcie badań osiągnęły zbliżone wartości do uzyskanych w wynikach symulacji. W badanych odlewach uzyskano średnio niższą o około 15% gęstość występowania sferoidalnych wydzielań węgla w stosunku do symulacji, zbliżoną wytrzymałość na rozciąganie, gdyż wartość średnia z badań wynosiła 505 MPa a symulacja obszaru z którego wykonano próbki wykazała wartość od 498 do 513 MPa. Zaobserwowano pewne odchylenie dla twardości i wydłużenia. Twardość i wydłużenie badanych odlewów były średnio wyższe od wyników uzyskanych w symulacji odpowiednio: średnia twardość badanych odlewów 175,5 HB wynik uzyskany z symulacji 167 HB, wydłużenie 13,6 % wynik symulacji 9 do 9,5 %.

Z uwagi na to, że głównym celem symulacji komputerowej było ustalenie czy zmiany czasu od zalania do wybicia odlewów w opisywanych warunkach są parametrem istotnym ze względu na kształtowanie struktury (co ustalono) wyniki pozostałych właściwości uzyskanych podczas symulacji można uznać za porównywalne.

9.5. Analiza ekonomiczna wytopów

W obecnych czasach zakłady odlewnicze działają w warunkach agresywnej konkurencji między sobą, często także odbiorcy narzucają cenę odlewów. Z opisanych powodów bardzo ważną sprawą jest informacja o poniesionych kosztach wytworzenia odlewów, gdyż podstawowym celem odlewni jest zapewnienie sobie choćby minimalnego zysku. Z uwagi na to, że praktycznie każda ze znanych metod kalkulacji kosztów w pewnej części skupia się na technologii wytopu oraz można

wpływać na poniesione koszty poprzez dobór i optymalizacje materiałów wsadowych pod kontem techniczno ekonomicznym w pracy przedstawiono koszty materiałów wsadowych poniesione dla poszczególnych wytopów [94]. W tabeli 12 podano poszczególne koszty materiałów wsadowych wytopów przeprowadzonych w pracy, gdzie ceny materiałów pokazano w tabeli 13.

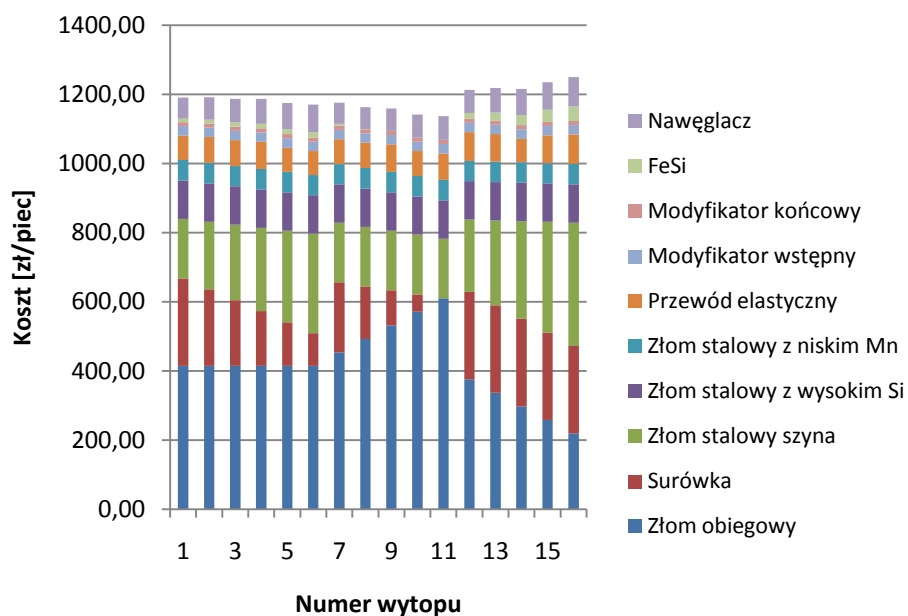
Tabela 12. Koszt materiałów użytych w poszczególnych wytopach.

Nr. Wytopu	Złom obiegowy [zł/piec]	Surówka [zł/piec]	Złom szyna [zł/piec]	Złom krzemowy [zł/piec]	Złom bez Mn [zł/piec]	PE [zł/piec]	Mod.w [zł/piec]	Mod.k [zł/piec]	FeSi [zł/piec]	Nawęglacz [zł/piec]
1	414.80	252.80	174.15	111.10	59.50	71.27	27.16	12.02	9.9	71.0
2	414.80	221.20	197.37	111.10	59.50	76.13	27.16	12.02	11.4	75.3
3	414.80	189.60	220.39	111.10	59.50	75.20	27.16	12.02	12.8	79.6
4	414.80	158.00	243.81	111.10	59.50	79.41	27.16	12.02	13.5	83.9
5	414.80	126.40	267.03	111.10	59.50	70.32	27.16	12.02	14.9	88.2
6	414.80	94.80	290.25	111.10	59.50	69.75	27.16	12.02	15.6	92.5
7	453.84	202.24	174.15	111.10	59.50	72.33	27.16	12.02	5.7	71.0
8	492.88	151.68	174.15	111.10	59.50	73.60	27.16	12.02	0.7	73.1
9	531.92	101.12	174.15	111.10	59.50	80.36	27.16	12.02	0.0	75.3
10	570.96	50.36	174.15	111.10	59.50	72.89	27.16	12.02	0.0	77.4
11	610.00	0.00	174.15	111.10	59.50	77.37	27.16	12.02	0.0	79.6
12	375.76	252.80	211.30	111.10	59.50	83.35	27.16	12.02	17.0	77.4
13	336.72	252.80	248.45	111.10	59.50	80.00	27.16	12.02	23.4	83.9
14	297.68	252.80	285.61	111.10	59.50	68.80	27.16	12.02	29.8	88.2
15	258.64	252.80	322.76	111.10	59.50	81.22	27.16	12.02	36.2	92.5
16	219.60	252.80	359.91	111.10	59.50	86.01	27.16	12.02	42.6	98.9

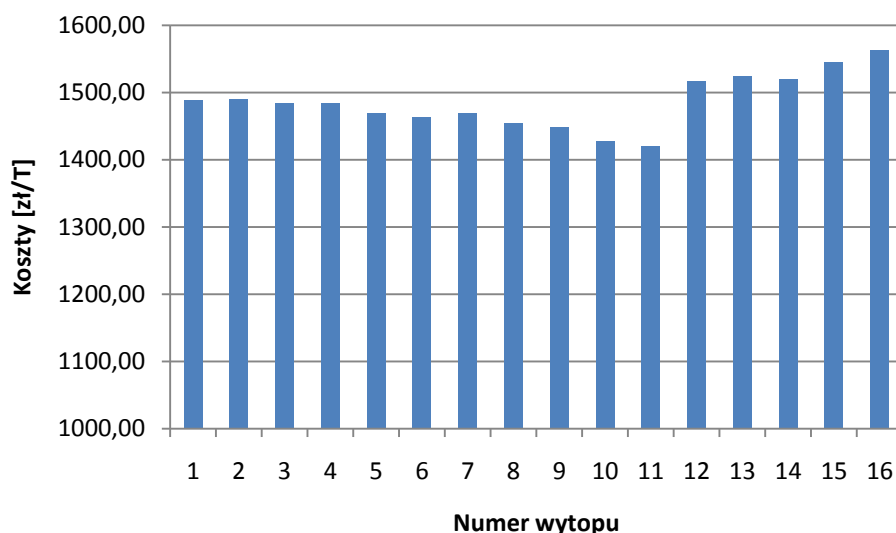
Tabela 13. Ceny materiałów wsadowych oraz do obróbki pozapiecowej (maj 2018).

Materiał	Cena [zł/Mg]
Złom obiegowy	1220
Surówka	1580
Złom stalowy szyna	1150
Złom z wysokim Si	1100
Złom z niskim Mn	1180
Nawęglacz	3700
FeSi	6900
Modyfikator wstępny	9700
Modyfikator końcowy	10000
PE [zł /m]	3.25

Koszt poszczególnych materiałów wsadowych oraz do obróbki pozapiecowej zużytych na piec pokazano na rys. 92, natomiast na rys. 93 zaprezentowano podsumowanie kosztów opisanych materiałów na tonę ciekłego żeliwa.



Rys. 92. Koszty poszczególnych materiałów użytych w wytopach



Rys. 93. Koszty materiałów użytych w poszczególnych wytopach przypadające na tonę ciekłego żeliwa

Podana kalkulacja uwzględnia dane z maja 2018 roku oraz przyjmuje dla złomu obiegowego wartość rynkową. Z analizy zaprezentowanych danych wynika, że rozstęp kosztów użytych do wytopu materiałów na jedną tonę ciekłego żeliwa wynosił 141 zł. Różnica kosztów użytych materiałów między najtańszym a najdroższym wytopem może się odchyłać w każdą stronę wraz ze zmianą cen poszczególnych składowych, jednak wymaga zastanowienia i świadomego wyboru uwzględniającego wpływ poszczególnych materiałów wsadowych na właściwości żeliwa sferoidalnego.

Szczegółowa analiza produkcji wyrobów gotowych przy zastosowaniu różnych materiałów powinna uwzględniać także zużycie energii elektrycznej oraz ich wpływ na skłonność do powstawania wad. W warunkach odlewni w której wykonywano wytopy doświadczalne nie stwierdzono wzrostu poziomu wad między standardowo stosowanymi dyspozycjami wsadowymi a wytopami przeprowadzonymi w pracy. Stwierdzono natomiast wzrost zużycia energii elektrycznej o około 4.5 % w stosunku do warunków w jakich najczęściej wytapia się żeliwo sferoidalne (temperatura przegrzania 1520-1540°C), oraz wydłużenie czasu wytopów o około 2 minuty. Oznacza to że zwiększenie temperatury przegrzania może być podyktowane jedynie koniecznością wynikającą z procesu technologicznego.

10. Podsumowanie i wnioski

W wyniku przeprowadzonych badań i obliczeń stwierdzono, że stosując zmienne proporcje materiałów wsadowych takich jak: surówka, złom obiegowy, złom stalowy w postaci szyny, oraz przetrzymując około 5 minut ciekłe żeliwo w zakresie temperatur od 1607 do 1623°C można uzyskać żądany skład chemiczny. Istniejące problemy związane z intensywnym wypalaniem się węgla w zadanych temperaturach można wyeliminować poprzez ustalenie szybkości jego wypalania i powiązać ją z czasem przetrzymywania w zadanych temperaturach. Wykazane w pracy pewne rozstępy pierwiastków takich jak: Mn, Cu, Cr, P mogą uniemożliwić otrzymanie żądanego gatunku żeliwa sferoidalnego, lecz nie są one związane z zastosowaną technologią, a ze zmiennym poziomem tych pierwiastków w materiałach wsadowych, co przy odpowiedniej ich segregacji można wyeliminować.

Odlewy wykorzystywane w badaniach były wybijane z formy po zmieniającym się od 62 do 120 minut czasie od zalania do wybicia. Za pomocą symulacji komputerowej ustalono brak istotności zmian tego czasu na kształtowanie struktury. Zmienność tego czasu była spowodowana warunkami produkcyjnymi. Badania metalograficzne dla wybranych wytopów wykonane w świetle widzialnym, oraz za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego pokazały, że stosując opisane w pracy zmienne dyspozycje wsadowe, oraz przegrzewając ciekłe żeliwo do

podanego zakresu temperatury można otrzymać ferrytyczną i ferrytyczno perlityczną strukturę osnowy. Analizując poszczególne wytopy oraz biorąc pod uwagę, że w jednym z wytopów (4) otrzymano wyższą w stosunku do pozostałych wytopów ilość perlitu w osnowie (34%), związaną z podwyższoną zawartością miedzi (w stosunku do pozostałych wytopów) można przyjąć, że w badanych zmianach dyspozycji wsadowych i zadanej temperaturze przegrzania można uzyskać wcześniej podane struktury, natomiast strukturę perlityczną można uzyskać poprzez zastosowanie odpowiedniego dodatku miedzi. Ilościowa analiza składników strukturalnych ujawniła we wszystkich badanych wytopach wysoki współczynnik kształtu grafitu (średnio od 0.86 do 90). Uzyskany dla wszystkich wytopów wysoki współczynnik kształtu grafitu świadczyć może o tym, że zabieg sferoidyzacji wykonywano prawidłowo. Nie znaleziono zależności pomiędzy zastosowanymi dyspozycjami wsadowymi a wielkością współczynnika kształtu grafitu oraz gęstością wydzielań, co może świadczyć o tym, że w zakresach opisanej zmienności materiałów wsadowych podane parametry nie wpływają na kształt wydzielań grafitu oraz na ich gęstość. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem ilości wydzielań węgla zmniejsza się ich rozmiar oraz wzrasta ilość ferrytu w osnowie, co w konsekwencji prowadzi do obniżenia właściwości wytrzymałościowych a zwiększenia plastycznych. Biorąc pod uwagę podane stwierdzenie można przyjąć, że zmieniając ilość oraz wielkość wydzielań w żeliwie sferoidalnym można w pewnych granicach wpływać na jego właściwości, co można realizować poprzez odpowiednią modyfikację żeliwa.

Rentgenograficzna analiza strukturalna losowo wybranych wytopów potwierdziła występowanie głównie ferrytycznej struktury w analizowanych próbkach co jest zbieżne z badaniami metalograficznymi.

Badania właściwości wytrzymałościowych wykazały możliwość wytwarzania żeliwa sferoidalnego gatunków ENGJS 400 10 oraz ENGJS 500 7 w warunkach wysokiego przegrzania ciekłego żeliwa, przy zastosowaniu różnych dyspozycji wsadowych. Stwierdzono że, zwiększenie ilości złomu stalowego w postaci szyny powoduje podniesienie właściwości wytrzymałościowych a obniżenie plastycznych żeliwa sferoidalnego. Nie ustalono mechanizmu tego oddziaływania i prawdopodobnie nie jest on związany ze składem chemicznym żeliwa. Zjawisko to może być wykorzystywane w warunkach produkcyjnych w celu optymalizacji techniczno ekonomicznej poprzez wybór najkorzystniejszych pod kątem możliwych do uzyskania właściwości i ceny materiałów wsadowych. Twardość odlewów rośnie wraz ze zwiększeniem masy złomu stalowego w postaci szyny. Badając właściwości plastyczne żeliwa sferoidalnego takie jak: udarność i wydłużenie ustalono, że wraz ze zwiększeniem masy surówki we wsadzie właściwości te rosną natomiast zmiany dyspozycji wsadowych polegające na zwiększeniu masy złomu stalowego w postaci szyny powodowały spadek podanych właściwości żeliwa.

Nie zaobserwowano wpływu zmian dyspozycji wsadowych w opisanych zakresach na poziom braków w odlewni, co niekoniecznie świadczy o braku wpływu tych zmian na właściwości technologiczne, ponieważ produkując inne odlewy niż produkowane w danej odlewni poziom braków mógłby się zmienić.

W końcowym etapie pracy przedstawiono analizę ekonomiczną poszczególnych wytopów. Z analizy tej wynika, że najniższe koszty materiałów wsadowych poniesiono w przypadku wytopów z dużą zawartością złomu stalowego. Otrzymane różnice kosztów pomiędzy poszczególnymi wytopami w warunkach zmian cen materiałów wsadowych będą się zmieniać. Z tego powodu ważna jest optymalizacja techniczno ekonomiczna materiałów wsadowych.

Wyniki wykonanych badań potwierdzają tezę pracy. Wytapiając żeliwo sferoidalne w warunkach wysokiego przegrzania można uzyskać różne gatunki tego żeliwa. Uzyskanie oczekiwanych właściwości tak wytapianego żeliwa jest możliwe poprzez zastosowanie odpowiednich namiarów materiałów wsadowych.

Na podstawie przeprowadzonych badań i obliczeń można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Pozyskana w wyniku realizacji przedstawionego w pracy zakresu badań wiedza dowodzi, że można wytapiać żeliwo sferoidalne spełniające określone w normach wymagania dotyczące właściwości mechanicznych pomimo zastosowania w procesie wytopu wysokiego stopnia przegrzania kąpielii metalowej.
2. Stosując w trakcie wytopu (w warunkach wysokiego przegrzania ciekłego żeliwa) odpowiednie proporcje materiałów wsadowych w postaci surówki, złomu stalowego, złomu obiegowego można świadomie kształtować właściwości mechaniczne żeliwa sferoidalnego.
3. Wraz ze zwiększeniem udziału złomu stalowego we wsadzie można zauważyć wzrost wytrzymałości na rozciąganie żeliwa sferoidalnego przy jednoczesnym spadku właściwości plastycznych. Oznacza to, że wysoka temperatura przegrzania tylko częściowo niweluje różnice wynikające ze stosowania różnych kompozycji wsadowych.
4. Wytopione w trakcie realizacji badań żeliwo, pomimo wysokiej temperatury przegrzania i różnego udziału materiałów wsadowych charakteryzuje się wysokim współczynnikiem kształtu grafitu oraz dużą ilością wydzieleń grafitu.
5. Przeprowadzone badania wykazały również, że mimo uzyskanych wysokich właściwości mechanicznych oraz odpowiedniej struktury, należy ograniczać stosowanie wysokiego stopnia przegrzania tylko do przypadków koniecznych. Wysoka temperatura powoduje zwiększenie utleniania węgla i magnezu, a także wzrost o ok. 4.5% zużycia energii elektrycznej.

Literatura

1. Carl R. Loper, JR.: „*Żeliwo – stop istotny dla przyszłości*”; Przegląd Odlewnictwa 7-8/2003 strona 241 – 244.
2. K. Gierdziejewski: „*Zarys dziejów odlewnictwa polskiego*”; PWT Katowice 1954. Wydanie I.
3. C. Podrzucki: „*Żeliwo Struktura Własności Zastosowanie Tom I*”; Wydawnictwo STOP 1991. Wydanie I.
4. Rio Tinto Iron & Titanium: „*Sorelmetal: o żeliwie sferoidalnym*”; tłumaczenie M. Kaczorowskiego z „The SorelmetalBooks of Ductile Iron” – Wydane nakładem Metals Minerals Sp. z o.o. Warszawa 2006.
5. M. Perzyk, S. Waszkiewicz, M. Kaczorowski, A. Jopkiewicz: „*Odlewnictwo*”; Wydawnictwo Naukowo Techniczne Warszawa 2000. Wydanie I.
6. D. Myszką, M. Kaczorowski, J. Tybulczuk: „*Żeliwo sferoidalne ausferrytyczne*”; Wydawnictwo Instytutu Odlewnictwa Kraków 2003. Wydanie I.
7. E. Guzik: „*Procesy uszlachetniania żeliwa wybrane zagadnienia*”; Archiwum odlewnictwa rok 2001 monografia nr 1 M.
8. J.J. Sobczak, E. Balcer, A. Kryczek: „*Sytuacja odlewnictwa w Polsce i na świecie – stan aktualny, tendencje, prognozy*”; Przegląd Odlewnictwa 1-2/2016 strona 16 – 22.
9. T. Warchala: „*Metalurgia i Odlewnictwo część 2 technologia żeliwa.*” Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej. Częstochowa 1995.
10. P. Murza – Mucha: „*Technologia topienia metali część I*”; Wydawnictwo Politechniki Warszawskiej. Warszawa 1976.
11. F. Binczyk: „*Konstrukcyjne stopy odlewnicze*”; Wydawnictwo Politechniki Śląskiej Gliwice 2003r. Wydanie I.
12. C. Podrzucki, A. Wojtysiak: „*Żeliwo plastyczne niestopowe część pierwsza*”. Wydawnictwo AGH. Kraków 1987. Wydanie I.
13. J. Gładysz: „*Metalurgia żelazostopów, ćwiczenia laboratoryjne*”. Wydawnictwo AGH. Kraków 2002.
14. J. Furmanek, F. Binczyk, P. Gradoń: „*Wpływ parametrów obróbki cieplnej na kształtowanie mikrostruktury żeliwa ADI*”. Prace IMŻ 4 (2010).
15. E. Fraś, C. Podrzucki: „*Żeliwo modyfikowane*”. Wydawnictwo AGH. Kraków 1978.
16. K. Janerka: „*Nawęglanie ciekłych stopów żelaza*”. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej. Gliwice 2010.
17. K. Janerka: „*Oddziaływanie nawęglaczy na strukturę i właściwości żeliwa*”. Wydawnictwo Archives of Foundry Engineering. Katowice-Gliwice 2013.

18. P. Drożdż, A. Michaliszyn, Z. Wcisło: „*Analiza przydatności do koagulacji żużla próbek dostarczonych przez zleceńodawcę*”. AGH WIMiIP.
19. D. Bartocha, K. Janerka, J. Suchoń: „*Wpływ materiałów wsadowych i technologii wytopu na właściwości żeliwa sferoidalnego*”. Archiwum Odlewnictwa, PAN – Katowice 2005.
20. M. Kaczorowski, A. Borowski, S. Waszkiewicz: „*Badanie struktury i własności żeliwa syntetycznego hartowanego izotermicznie w złożu fluidalnym*”. Krzepnięcie Metali i Stopów, PAN – Katowice 1999.
21. C. Podrzucki: „*Żeliwo struktura własności zastosowanie*”. Tom drugi, Wydawnictwo STOP, Kraków 1991.
22. E. Fraś: „*Krystalizacja żeliwa*”. Wydanie drugie, Wydawnictwo AGH, Kraków 1981.
23. C. Podrzucki, C. Kalata: „*Metalurgia i odlewnictwo żeliwa*”. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1976. Wydanie drugie.
24. W. Sakwa: „*Żeliwo*”. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1974.
25. Praca zbiorowa: „*Poradnik Inżyniera odlewnictwo*”. Tom pierwszy, WNT, Warszawa 1986.
26. Praca zbiorowa: „*Mały poradnik odlewnika*”. WNT, Warszawa 1965.
27. B.Z. Jiyang: „*Colour Metallography of Cast Iron*”. Rozdział trzeci, China Foundry, Vol.7 No.1.
28. J. Campbell: „*A Hypothesis for Cast Iron Microstructures*”. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2009.
29. M. Stawarz, K. Janerka, M. Dojka: „*A Selected Phenomena of the In-Mold Nodularization Process of Cast Iron That Influence the Quality of Cast Machine Parts*”. Processes 2017.
30. Praca zbiorowa: „*Teoria procesów technologicznych w odlewnictwie metali*”. Wydanie pierwsze, WNT, Warszawa 1965.
31. J. Kaczyński, S. Prowans: „*Podstawy teoretyczne metaloznawstwa*”. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1972. Wydanie drugie.
32. E. Fraś: „*Krystalizacja metali*”. WNT, Warszawa 2003.
33. „*ATAS User's Guide*”. 2009 Nova Cast Foundry Solutions AB.
34. Z. Fałęcki: „*Odlewnictwo żeliwa*”. Wydawnictwo AGH, Kraków 1981. Wydanie drugie.
35. S. Borkowski: „*Sterowanie jakością tworzyw odlewniczych na przykładzie żeliwa*”. WNT, Warszawa 1999.
36. Z. Fałęcki: „*Analiza wad odlewów*”. Wydawnictwo AGH, Kraków 1991. Wydanie pierwsze.
37. „*Atlas wad odlewów*”. Wydawca – Instytut Odlewnictwa w Krakowie 2004.

38. J. Zych: „*Analiza wad odlewów*”. Wydawnictwo AGH, Kraków 2001. Wydanie drugie.
39. J. R. Davis: „*ASM Specialty Handbook: Cast Irons*”. ASM International 1996.
40. M. S. Soiński: „*Żeliwo niskoaluminowe*”. Wydawnictwo WIPMiFS Politechnika Częstochowska, Częstochowa 2012.
41. E. Guzik, D. Kopyciński, D. Wierzchowski: „*Otrzymywanie żeliwa ferrytycznego średniokrzemowo – molibdenowego sferoidalnego przy wykorzystaniu nowoczesnej techniki 2PE – 9*”. Archives of Metallurgy and Materials 2014.
42. M. Stawarz: „*SiMo Ductile Iron Crystallization Process*”. Archives of Foundry Engineering 2017.
43. D. M. Stefanescu: „*Classification and Basic Metallurgy of Cast Iron* “. ASM Handbook 1990.
44. Praca zbiorowa: „*Poradnik Odlewnika Odlewnictwo Współczesne*“, tom pierwszy – materiały, pod redakcją J. J. Sobczaka. Wydawnictwo STOP, 2015.
45. E. Guzik, M. Aślanowicz, R. Kluk: „*Zabieg sferoidyzowania przy użyciu przewodu elastycznego*”. Solidification of Metals and Alloys 1995.
46. E. Guzik: „*Ogólna ocena metod sferoidyzowania żeliwa*”. Solidification of Metals and Alloys 1996.
47. A. Kosowski, C. Podrzucki: „*Żeliwo stopowe* ”. Wydawnictwo AGH, Kraków 1981. Wydanie drugie zmienione.
48. P. Futas: „*Elimination of Chunky Graphite in Castings with Large Thermal Points*”. Archives of Foundry Engineering, 2016.
49. J. Piastowski: „*Żeliwo sferoidalne poradnik dla odlewnika Tom I.* ” Wydawnictwo Instytut Odlewnictwa. Kraków 1986.
50. L. Zhe, Ch. Weiping, D, Yu: „*Influence of cooling rate and antimony addition content on graphite morphology and mechanical properties of a ductile iron*”. China Foundry 114 Vol.9 No.2
51. P. Larranaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suarez, I. Ferrer, J. Lacaze: „*Effect of Antimony and Cerium on the Formation of Chunky Graphite during Solidification of Heavy-Section Castings of Near-Eutectic Spheroidal Graphite Irons*”. DOI: 10.1007/s11661-008-9731-y. The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2009.
52. R. Kallbom, K. Hamberg, M. Wessen, L.-E. Bjorkegren : „*On the solidification sequence of ductile iron castings containing chunky graphite*”. Materials Science and Engineering A 413–414 (2005) 346–351.
53. K. Kasvayee, M. Ciavatta, E. Ghassemali, I. Svensson, A. Jarfors: „*Effect Of Boron and Cross-Section Thickness on Microstructure and Mechanical*

- Properties of Ductile Iron*". Materials Science Forum, 2018, Vol. 925, pp. 249-256.
- 54.R. Naro, J. Wallace, Y. Zhou: „ *Elimination and Neutralization of Boron in Ductile Irons*”, <https://www.Ductile.Org/Researchpdfs/Proj39.Pdf>
- 55.R. Dojka, A. Studnicki: „ *Influence of Boron on Crystallization And Microstructure of Ductile Cast Iron*”. Archives of Foundry Engineering, 2017, Vol. 17, no. 2, pp. 15-20.
- 56.Y. Peng, H. Jin, J. Liu, G.Li: „ *Effect Of Boron On The Microstructure And Mechanical Properties Of Carbide Austempered Ductile Iron*”. Materials Science And Engineering: A, 2011, Vol. 529, Pp 321-325.
- 57.Y. Zou, M. Ogawa, H. Nakae: „*Interaction Of Boron With Copper and Its Influence on Matrix of Spheroidal Graphite Cast Iron*”, https://www.Jstage.Jst.Go.Jp/Article/Isijinternational/52/3/52_3_505/_Pdf
- 58.J. Rączka: „ *Żeliwo ciągliwe*”, PWT, Warszawa 1961.
- 59.C. Podrzucki, A. Wojtysiak: „ *Żeliwo plastyczne niestopowe część druga* ”. Wydawnictwo AGH. Kraków 1988. Wydanie VI.
- 60.P. Ferroa, A. Fabrizi, R. Cervo, C. Carollo: „*Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings*”. Journal of Materials Processing Technology 213 (2013) 1601–1608.
- 61.Praca zbiorowa pod redakcją C. Podrzuckiego: „ *Metalurgia i odlewnictwo żeliwa część II. Laboratorium.* ” Wydawnictwo AGH. Kraków 1981.
- 62.P.M. Ingole, A. U. Awate, S.V. Saharkar: „ *Effect Of Basic Chemical Element In Sgi (Ductile Iron)* ”. *Internatonal Journal of Engineering Research & Technology*, ISSN: 2278-0181, Vol. 1 Issue 7, September – 2012.
- 63.A. M. Omran, G. T. Abdel-Jaber, M. M. Ali1: „ *Effect of Cu and Mn on the Mechanical Properties and Microstructure of Ductile Cast Iron*”. *A. M. Omran et al Int. Journal of Engineering Research and Applications*, ISSN : 2248-9622, Vol. 4, Issue 6(Version 1), June 2014, pp.90-96.
- 64.S. Jura, Z. Jura: „ *Wpływ składu chemicznego i stopnia sferoidyzacji grafitu na własności mechaniczne żeliwa* ”. Archiwum Odlewnictwa, Rok 2001, Rocznik 1, Nr 1 (2/2), PAN – Katowice PL ISSN 1642 – 5308.
- 65.L. Kostrzewski: „ *Rola węglika krzemu w procesie wytwarzania żeliwa sferoidalnego*” praca doktorska, AGH Kraków, 2017, (<http://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy2/11364/full11364.pdf>).
- 66.A. Gierek, T. Mikuszewski: „ *Kształtowanie struktury pierwotnej metali i stopów* ”. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1998.
- 67.F. Staub, J. Adamczak, Ł. Cieślak, J. Gubała, A. Maciejny: „ *Metaloznawstwo* ”. Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1979. Wydanie drugie.

- 68.A. Tabor: „ *Odlewnictwo* ”. Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2007.
- 69.J. Braszczyński: „ *Zarodkowanie Metali i Stopów* ”. *Krzepnięcie metali i stopów*, t. VII, PL ISSN 0208-9386 ISBN 83-04-01500-5, Ossolineum 1984.
- 70.A. Kosowski: „*Metaloznawstwo i obróbka cieplna stopów odlewniczych* ”. Wydawnictwo Naukowe AKAPIT, Kraków 2003.
- 71.S. Chang, D. Shangguan, D. M. Stefanescu: „ *Modeling of the Liquid/Solid and the Eutectoid Phase Transformations in Spheroidal Graphite Cast Iron* ”. Metallurgical Transaction 1992.
- 72.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larranaga, E. De la Fuente, R. Suarez: „ *On the crystallization of graphite from liquid iron-carbon-silicon melts* ”. Acta Materialia, 2016.
- 73.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larranaga, E. De la Fuente, R. Suarez: „ *Reexamination of crystal growth theory of graphite in iron-carbon alloys* ”. Acta Materialia, 2017.
- 74.D.M. Stefanescu, G. Alonso, P. Larranaga, E. De la Fuente, R. Suarez: „ *Rassessment of Crystal Growth Theory of Graphite in Cast Iron* ”. Materials Science Forum, 2018.
- 75.T. Mikuszewski: „ *Krystalizacja stopów odlewniczych – instrukcje do ćwiczeń* ”. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 1994.
- 76.J.O. Olawe, S.A. Ibitoye, K.M. Oluwasegun: „ *Processing Techniques and Productions of Ductile Iron: A Review* ”. *International Journal of Scientific & Engineering Research*, Volume 7, Issue 9, September-2016, ISSN 2229-5518.
- 77.V.Vondrák, J. Hampl, A. Hanus: „ *Metallurgy of Cast Irons, Out-of-furnace processing of molten cast iron* ”, VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Metallurgy and Materials Engineering, Department of Metallurgy and Foundry, 2014.
- 78.Badania własne niepublikowane, 2012 r.
- 79.M. S. Soiński, M. Mitko, S. Tomczyński, M. Tomżyński: „ *Ocena skuteczności różnych modyfikatorów dla żeliwa* ”. *Archiwum Odlewnictwa, Rok 2003, Rocznik 3, Nr 10, PAN – Katowice PLISSN 1642-5308*.
- 80.T. Warchala, M. S. Soiński: „ *Oddziaływanie mikrododatków Bi i Ce na właściwości mechaniczne żeliwa szarego* ”. *Krzepnięcie Metali i Stopów, Rok 1999, Rocznik 1, Nr 40, PAN – Katowice PLISSN 0208-9386*.
- 81.S. O. Seidu, I. Riposan: „ *Thermal analysis of Inoculated ductile irons* ”. U.P.B. Sci. BULL, 2011.
- 82.E. Janicki, W. Sakwa: „ *Materiały formierskie właściwości i zastosowanie* ”. WNT, Warszawa 1965.

83. W. Sakwa, T. Wachelko: „*Materiały na formy i rdzenie odlewnicze*”. Wydanie drugie zmienione i rozszerzone, Wydawnictwo Śląsk, Katowice 1981.
84. Norma Europejska EN ISO 1563:2011 „*Founding – Spheroidal graphite cast irons*”.
85. Norma Europejska EN ISO 6892-1:2016 „*Metallic materials – Tensile testing – Part 1: Method of test AT room temperature*”.
86. S. Katarzyński, S. Kocańda, M. Zakrzewski: „*Badanie własności mechanicznych metali*”. WNT, wydanie trzecie zmienione i uzupełnione, Warszawa 1969.
87. S. Błażejowski, J. Mikoszewski: „*Pomiary twardości metali*”. WNT, Wydanie I, Warszawa 1981.
88. Norma Europejska EN ISO 945 – 1:2009 „*Mikrostruktura żeliwa, Część 1: Klasyfikacja wydzieli grafitu na podstawie analizy wizualnej*”.
89. ASTM INTERNATIONAL Designations: A247 – 17 „*Standard Test Method for Evaluating the Microstructure of Graphite In Iron Castings*”.
90. Polska Norma PN 75/H – 04661: „*Żeliwo szare, sferoidalne i ciągliwe. Badania metalograficzne. Określanie mikrostruktury*”.
91. K. Sękowski, J. Piastowski: „*Atlas znormalizowanych stopów odlewniczych*”. Wydanie drugie uzupełnione i uaktualnione, Kraków 1990.
92. K. J. Hübner: „*Omówienie norm ASTM oraz ISO do określania cech wydzieli grafitu w żeliwie*”. Przegląd Odlewnictwa 12/2001 strona 449.
93. P. Petrus, Wpływ materiałów wsadowych na strukturę żeliwa sferoidalnego, praca magisterska, niepublikowana, 2016, (opiekun, J. Nowak)
94. M. Czub: „*Ceny odlewów w eksporcie do krajów Unii Europejskiej*”. Przegląd Odlewnictwa 11/2002.
95. Instrukcja użytkownika (wersja 3.00), Nikon Nis – Elements Advanced Research.

Wpływ namiarów wsadowych na mikrostrukturę i wybrane właściwości żeliwa sferoidalnego wytapianego przy zadanej temperaturze przegrzania

W pracy przedstawiono zagadnienia związane z wytopem żeliwa sferoidalnego przy wysokiej temperaturze przegrzania wynoszącej powyżej 1605°C przy zmiennych namiarach wsadowych. Główną uwagę zwrócono na możliwość kształtowania właściwości mechanicznych poprzez zastosowanie namiarów wsadowych składających się z odpowiednich proporcji: surówki, złomu stalowego i złomu obiegowego.

Praca zawiera przegląd literatury w którym omówiono wpływ na wybrane właściwości mechaniczne takich czynników jak technologia wytopu, skład chemiczny, obróbka pozapiecowa, szybkość chłodzenia odlewów.

W części badawczej opisano przebieg wytopów wykonanych zgodnie z założonym planem eksperymentu odlewniczego przy zastosowaniu różnych namiarów wsadowych, w warunkach przegrzania ciekłego żeliwa powyżej 1605°C. Opisano wyniki badań metalograficznych w świetle widzialnym jak i za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej, wyniki badań stereologicznych, wyniki badań właściwości mechanicznych oraz rentgenowskiej analizy fazowej. W pracy przeprowadzono również symulację komputerową procesu stygnięcia i krzepnięcia odlewu. Opisano wyniki tej symulacji, której głównym celem było określenie minimalnego czasu od zalania do wybicia (omawianych odlewów), po którym nie występują w nich zmiany strukturalne mogące wpływać na właściwości mechaniczne. Przeprowadzono także analizę ekonomiczną wykonanych wytopów.

Na podstawie przeprowadzonych badań, obliczeń i analiz uzyskanych wyników stwierdzono, że w warunkach przegrzania powyżej 1605°C można uzyskać w żeliwie wydzielenia grafitu kulkowego o wysokim współczynniku kształtu. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem w namiarach wsadowych masy złomu stalowego rosną właściwości wytrzymałościowe, natomiast właściwości plastyczne maleją. Z uwagi na różnicę w kosztach zastosowanych namiarów wsadowych oraz ich wpływ na właściwości mechaniczne, opisane wyniki badań mogą mieć charakter aplikacyjny.

Całość pracy zamyka spis cytowanej literatury obejmujący 95 pozycji.

The influence of batch weights on the microstructure and selected properties of spheroidal cast iron at a given superheat temperature.

The paper presents issues related to the smelting of spheroidal cast iron at high temperature overheating above 1605°C and variable mixture charge. The main attention was paid to the possibility of shaping mechanical properties through the use of batch leads consisting of the appropriate proportions of: pig iron, steel scrap and circulation scrap.

The paper includes a review of literature which discusses the impact on selected mechanical properties of such factors as melting technology, chemical compositions, secondary metallurgy, casting cooling rate.

The research part describes the course of castings made in accordance with the assumed plan of the foundry experiment using different mixture charge, in conditions of overheating liquid iron above 1605°C. The results of metallographic examinations carried out on light microscopy and scanning electron microscopy, results of stereological tests, mechanical properties results and X-ray phase analysis were described. Computer simulation of the casting cooling and solidification process was also carried out. The results of this simulation were described, the main purpose of which was to determine the minimum time from flooding to breaking (discussed casts), after which there are no structural changes that may affect mechanical properties. An economic analysis of the rendered casts was also carried out.

Based on the conducted tests, calculations and analyzes of the obtained results, it is possible to obtain graphite separation of high-aspect graphite in the cast iron in overheated conditions above 1605°C. It was found that along with the increase in the weight of the steel scrap, the strength properties increase, while the plastic properties decrease. Due to the difference in the costs of the batch lead used and their impact on mechanical properties, the described test results may be of application nature.

The entire work is completed by a list of the referenced literature covering 95 items.