Utjecaj kemijskog sastava i cijepljenja na mikrostrukturne značajke i mehanička svojstva nodularnog lijeva

Voloder, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:115:633782

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-26**

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU METALURŠKI FAKULTET
UNIVERSITY OF ZAGREB FACULTY OF METALLURGY
SISAK

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb

zir.nsk.hr

dabar
DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Luka Voloder

DIPLOMSKI RAD

Sisak, rujan 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
METALURŠKI FAKULTET

Luka Voloder

UTJECAJ KEMIJSKOG SASTAVA I CIJEPLJENJA NA MIKROSTRUKTURNE ZNAČAJKE I MEHANIČKA SVOJSTVA NODULARNOG LIJEVA

DIPLOMSKI RAD

Mentor: izv.prof. dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu diplomskog rada:

Predsjednik: izv.prof.dr.sc Zoran Glavaš
Član: izv.prof.dr.sc Zdenka Zovko Brodarac
Član: prof.dr.sc. Ladislav Lazić
Zamjenski član: doc.dr.sc Martina Lovrenić-Jugović

Sisak, rujan 2016.

Zahvala

- *Veliku zahvalonst na samom početku želim izraziti svojoj mentorici izv.prof.dr.sc Zdenki Zovko Brodarac na sveukupnoj pomoći i stručnom vodstvu pri izradi rada. Bez njezinih savjeta i podrške ovaj rad jednostavno ne bi bio realiziran. Zahvaljujem se još na nevjerojatnoj dozi strpljenja i ustrajnosti koju je pokazala kroz svo ovo vrijeme kada sam i sam posustajao što kod mene zna biti čest slučaj. Njezina neopisiva volja, entuzijazam i upornost uvijek su mi davali motiv kada ga i sam nisam imao. Zahvaljujem se od svega srca u nadi da će nam se budući poslovni i životni putevi opet sresti jer ste bili puno više od samo mentorice,a to je prijatelj. Hvala Vam još jednom.*
- *Zahvaljujem svim ljudima iz Kovis livarne d.o.o. na svim uputama, savjetima i poslanim materijalim koji su mi trebali za izradu diplomskog rada. Velika zahvala dipl. ing. Branki Gošnjak, dipl. ing. Branku Dikiću, dipl.ing Sameru Al Jasimu koji su me uveli u rad ljevaonice i pojedinih postrojenja. Zahvaljujem se na svim poslanim materijalima kao i na trudu i želji da mi prenesu što više znanja i iskustva. Najveća im hvala na dozi ljudskosti i strpljenja koju su pokazali tijekom moga boravka u Sloveniji.*
- *Zahvaljujem se direktorici Kovis livarne d.o.o gospođi Jerici Vranc koja mi je omogućila uporabu podataka za izradu diplomskog premda možda i nisam to zaslužio. Zahvalio bih se i na predivnom iskustvu rada u Kovis livarni d.o.o koji bez njezina odobrenja ne bi bio moguć.*
- *Zahvaljujem se mag.ing.met. Gordani Gojsević Marić na nevjerojatnoj volji i strpljenju prilikom rada samnom. Zahvaljujem joj se na enormnoj pomoći oko literature i materijala koje smo koristili prilikom izrade diplomskog rada.*
- *Mr.sc. Katarini Terzić se zahvaljujem na pomoći, stručnom vodstvu prilikom pripreme uzoraka i njihovih mikrostrukturnih ispitivanja provedenih na svjetlosnom mikroskopu. Zahvaljujem joj se na svakoj toploj riječi i savjetu koji sam dobio.*
- *Iskazujem zahvalnost cijelom osoblju Kovis livarne d.o.o koje mi je pomoglo brojnim savjetima kako metalurškim tako i životnim.*
- *Zahvaljujem se svojoj djevojci koja je izdržala sve nedaće samnom i niti u jednom trenutku nije sumnjala u mene ili moje sposobnosti.*
- *I na kraju jedna velika zahvala roditeljima na debelim živcima, strpljenju i vjeri koju su pokazali tijekom svih ovih godina moga studiranja.*

UTJECAJ KEMIJSKOG SASTAVA I CIJEPLJENJA NA MIKROSTRUKTURNE ZNAČAJKE I MEHANIČKA SVOJSTVA NODULARNOG LIJEVA

Sažetak:

Nodularni ljev je pronašao široku primjenu u mnogim granama industrije zahvaljujući izvrsnim performansama. Svojstva nodularnog lijeva često su predodređena razvojem mikrostrukture na koju osim uvjeta skrućivanja utječu kemijski sastav i metalurška obrada taline. Metalurška obrada taline cijepljenjem predstavlja način kontrole strukture i mehaničkih svojstava željeznih lijevova putem minimalizacije pothlađenja i povećanja broja grafitnih nodula tijekom skrućivanja. U ovom radu ispitani su utjecaj kemijskog sastava te vrste i udjela cjepiva na mikrostrukturu i mehanička svojstva odljevaka od nodularnog lijeva kvalitete EN GJS 400–18–LT. Radi proučavanja utjecaja obrade taline i dobivenog kemijskog sastava pomno su odabrana cjepiva i nodulatori iz Elkemove palete proizvoda. Tako su primjenjene razne kombinacije cjepiva Barinoc, Top-seed, Alinoc te nodulatora Elmag 5800 i Lamet 5836 te u pojedinim slučajevima primjenjeno je alternativno cjepivo Ten-blok. Sve kombinacije povoljno su utjecale na razvoj grafita u obliku nodula i visokočvrste feritne metalne osnove. Prepoznate su najpovoljnije kombinacije cjepiva i nodulatora za razvoj mikrostrukture i svojstava odljevaka poput Elmag 5800 i Barinoc te Lamet 5836 i Top-seed.

Ključne riječi: nodularni ljev, obrada taline, mikrostruktura, mehanička svojstva

INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND INOCULATION ON MICROSTRUCTURAL FEATURES AND MECHANICAL PROPERTIES OF DUCTILE IRON

Summary:

Ductile cast iron has found wide application in many industries due to its excellent performance. The properties of ductile cast iron are often deterministic for the microstructure development. Beside solidification condition, chemical composition and metallurgical melt treatment directly influence on microstructure development. Melt treatment by inoculation represents the way of microstructure and mechanical properties control by minimizing undercooling and increasing the number of graphite nodules during solidification. In this study the effect of the chemical composition and inoculants types and its ratio on the microstructure and mechanical properties development of EN GJS 400-18 - LT quality ductile iron castings was investigated. In order to study the impact of melt treatment and resulting chemical composition, selected inoculants and nodulising agents from the Elkem range of products were choosen. Various particular combinations of inoculants Barinoc, Top-seed, Alinoc and nodulising agents Elmag 5800, and Lamet 5836, and in some cases, an alternative inoculant Ten-block were applied. All combinations favorably influenced on graphite development in the form of nodules and high-strength ferrite metal base. The best combination of microstructure and casting properties development has been recognized when combination of inoculants and nodulising agent ELMAG 5800 and Barinoc, as well as Lamet 5836 and Top-seed were applied.

Key words: ductile iron, melt treatment, microstructure, mechanical properties

SADRŽAJ:

POPIS SLIKA ..... **I**

POPIS TABLICA ..... **III**

POPIS OZNAKA ..... **IV**

1. UVOD **1**

2. TEORIJSKI DIO **3**

2.1 Nodularni ljev **4**

2.2 Klasifikacija nodularnog ljeva **5**

2.3 Skrućivanje nodularnog lijeva **7**

2.4 Utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na mehanička svojstva nodularnog lijeva **10**

2.4.1 Primarni elementi (C, Si, S, Mg, P, Mn) ***11***

2.4.2 Legirajući elementi (Cu, Mo, Cr, Ni, V, Sn, Sb) ***14***

2.4.3 Prateći elementi (Ce, Ti, Al, Pb, B,La, Bi, Cd) ***15***

2.5 Uložni materijali za proizvodnju bazne taline nodularnog lijeva **16**

2.5.1 Metalni uložak ***16***

2.5.1.1 Sivo sirovo željezo *16*

2.5.1.2 Povratni materijali *17*

2.5.1.3 Ferolegure *18*

2.5.2 Nemetalni uložak ***18***

2.5.2.1 Koks *18*

2.5.2.2 Talitelji *18*

2.5.2.3 Sredstva za naugljičenje *19*

2.6 Proizvodnja primarne taline **19**

2.6.1 Taljenje u kupolnoj peći ***19***

2.6.2 Taljenje u elektropeći ***20***

2.6.2.1 Elektrolučne peći *21*

2.6.2.2 Elektroindukcijske peći *21*

2.6.3 Mehanizmi nukleacije grafita ***21***

2.6.3.1 Grafitna teorija *21*

2.6.3.2 Teorija Si-karbida *21*

2.6.3.3 Teorija karbida sličnih solima *21*

2.6.3.4 Teorija sulfid/oksid *22*

2.6.3.5 Nukleacija grafita u talini visoke čistoće *22*

2.6.4 Mehanizam rasta grafita ... *22*
2.7 Klasifikacija uključaka u nodularnom lijevu ... **24**
2.7.1 Priroda uključaka u nodularnom lijevu ... *24*
2.8 Cijepljenje taline nodularnog lijeva ... **25**
2.8.1 Teorija heterogene nukleacije ... *26*
2.9 Reakcije u talini nodularnog lijeva tijekom cijepljenja ... **28**
2.9.1 Pretvorba ili transformacija austenita ... *29*
2.9.1.1 Stvaranje ferita ... *29*
2.9.1.2 Stvaranje perlita ... *30*
2.9.1.3 Utjecaj legirajućih elemenata na stvaranje ferita i perlita ... *31*
2.10 Osnovne reakcije pri proizvodnji nodularnog lijeva ... **32**
2.10.1 Izračunavanje potrebne količine predlegure za obradu taline ... *33*
2.10.2 Rezidualni magnezij i slabljenje djelovanja (gubitak) magnezija ... *34*
2.10.3 Problemi dodavanja magnezija u talinu lijevanog željeza ... *35*
2.10.4 Procesi tijekom obrade taline magnezijem ... *36*
2.10.5 Dodavanje FeSiMg predlegure ... *36*
2.11 Obrada primarne taline ... **37**
2.12 Pretvorba nodularnog lijeva u krutom stanju ... **38**
2.13 Utjecaj metalne osnove na mehanička svojstva nodularnog lijeva ... **40**
3. EKSPERIMENTALNI DIO ... **43**
3.1 Ispitivanje mikrostrukturnih značajki ... **44**
3.2 Ispitivanje mehaničkih svojstava ... **45**
4. REZULTATI I DISKUSIJA ... **47**
4.1 Pojava grešaka ... **47**
4.2 Kemijski sastavi baznih i metalurški obrađenih talina ... **49**
4.3 Mikrostrukturne značajke uzoraka ... **53**
4.4 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava ... **59**
4.5 Korelacija između rezultata mikrostrukturnih ispitivanja i ispitivanja mehaničkih svojstava ... **60**
5. ZAKLJUČAK ... **67**
6. LITERATURA ... **69**
ŽIVOTOPIS ... **V**

POPIS SLIKA

Slika 1. Proces lijevanja na ljevaoničkoj liniji [1]. 1
Slika 2. Kupolna peć u ljevaonici Kovis d.o.o. [1] 2
Slika 3. Proizvodnja nodularnog lijeva u svijetu [2]. 3
Slika 4. Mikrostruktura feritno-perlitnog nodularnog lijeva, nenagriženo stanje, povećanje 100X. 4
Slika 5. Klasifikacija oblika grafita u Fe-C ljevovima sukladno HRN EN 945-1:2009 [4]. 5
Slika 6. Normirane veličine grafitnih nodula [4]. 5
Slika 7. Ravnotežni dijagram stanja Fe-C s a) do 5%C, b) 2,5%Si [2]..... 8
Slika 8. Shematski prikaz idealne (crvena linija) i stvarne (plava linija) krivulje hlađenja podeutektičkog nodularnog lijeva [2]. 9
Slika 9. Utjecaj elemenata kemijskog sastava na temperaturu skrućivanja stabilnog eutektika [2]. 10
Slika 10. Utjecaj legirajućih elemenata na dubinu odbjela, pri sadržaju ugljika 3,0 do 3,3 % [2]. 11
Slika 11. Optimalno područje ugljika i silicija u proizvodnji nodularnog lijeva [2]. 11
Slika 12. Utjecaj silicija na: a) prijelaznu temperaturu žilavo/krhko, b) udarnu radnju loma pri različitim temperaturama za feritni nodularni lijev [2]. 12
Slika 13. Konvencionalna kupolna peć s obzidom od vatrostalne obloge (a). Vodom hlađena kupolna peć sa spremnikom za vodu ili s prskalicama (b i c) [10]. 19
Slika 14. Struktura kristala grafita [4]. 22
Slika 15. Rast grafitnog sferolita dobiven iz brojnih gusto-slaganih spirala rotiranih iz zajedničkog centra [24] 23
Slika 16. Zvjezdasto grananje grafitne nodule ili sferolita [25]. 23
Slika 17. Tipovi uključaka u nodularnom lijevu [26]. 24
Slika 18. Glavne faze u uključcima tipa A, B i C nakon nodularizacije, a) A tip uključaka, b) B tip uključaka i c) C tip uključaka [27]. 25
Slika 19. Shematski prikaz heterogene nukleacije [30]. 26
Slika 20. Pothlađenje u zavisnosti od plošnog odstupanja rešetke [29]. 28
Slika 21. Promjene površine A i B tipa uključaka nakon cijepljenja [26]. 28
Slika 22. Presjek ternarnog dijagrama stanja sistema Fe-C-2% Si [9]..... 29
Slika 23. TTT-dijagram nelegiranog nodularnog ljeva [2] 30
Slika 24. Nukleacija grafita na uključcima A tipa [10]..... 31
Slika 25. Odnos početnog S i sadržaj Mg u talini nakon obrade [31]. 34
Slika 26. Rezidualni Mg i slabljenje djelovanja Mg [31]. 35
Slika 27. Mikrostruktura FeSiMg s identificiranim fazama [32] 37
Slika 28. Sandwich postupak obrade taline [2]. 38
Slika 29.Trofazni ravnotežni dijagram Fe-C-Si. [2]..... 38
Slika 30. Rast ovojnice oko grafitne nodule prilikom nastajanja: (a) ferita i (b) perlita. [2] ... 39
Slika 31. Odnos vlačne čvrstoće, tvrdoće i izduženja nodularnog lijeva [2] 40
Slika 32. Utjecaj temperature na vlačna svojstva a) feritnog nodularnog lijeva, b) perlitnog nodularnog lijeva [2]. 41
Slika 33. Utjecaj sadržaja perlita, provedene toplinske obrade i udjela nodula na mehanička svojstva nodularnog ljeva [6]. 41
Slika 34. Ljevaonica Kovis d.o.o. [36]..... 43

Slika 35. Svjetlosni mikroskop tipa Olympus GX51 opremljen digitalnom kamerom Olympus DP70. 44
Slika 36. Metalografski pripremljen uzorak 45
Slika 37. Kidalica Zwick Z250 [37]. 45
Slika 38. Epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće a) prije ispitivanja i b) nakon ispitivanja. 46
Slika 39. Odljevak B1416 na kojem se pojavljuju greške. 47
Slika 40. Detalji greške na odljevku B1416. 47
Slika 41. Makrostruktura odljevka u blizini greške. 48
Slika 42. Mikrostruktura odljevka na području u blizini greške. 48
Slika 43. Cijepljenje u lonac [42]. 52
Slika 44. Nodulator Elmag 5800 [42]. 53
Slika 45. Mikrostruktura uzoraka u poliranom (nenangriženom) i nagriženom stanju 58
Slika 46. Utjecaj elemenata na CE: a) C, Si, P, S, b) Mn, P, Cr, Cu, Mg 61
Slika 47. Utjecaj udjela grafita, broja nodula i nodularnosti na ekvivalent ugljika 62
Slika 48. Utjecaj ekvivalenta ugljika na mehanička svojstva i vrijednosti udarnog rada loma 63
Slika 49. Utjecaj udjela grafita na mehanička svojstva i udarnu radnju loma 64
Slika 50. Utjecaj stupnja nodularnosti grafita na mehanička svojstva i udarnu radnju loma 65
Slika 51. Utjecaj vrste dodatka na vlačnu čvrstoću. 66

POPIS TABLICA

Tablica 1. Mehanička svojstva odvojeno lijevanih ispitinih uzoraka nodularnog ljeva [5]..... 6
Tablica 2. Orijentacijske vrijednosti fizikalnih svojstava nodularnog lijeva [5]. 6
Tablica 3. Klasifikacija štetnih elemenata [8]. 16
Tablica 4. Sastav sivog sirovog željeza za proizvodnju nodularnog lijeva [10]. 17
Tablica 5. Tipične količine pratećih elemenata u uložnom materijalu za proizvodnju nodularnog lijeva [6]. 17
Tablica 6. Kemijski sastavi baznih talina i obrađenih talina nodularnog lijeva..... 50
Tablica 7. Kemijski sastavi cjepiva i pokrova..... 52
Tablica 8. Kemijski sastavi nodulatora 53
Tablica 9. Rezultati ispitivanja mikrostrukture u uzorcima 58
Tablica 10. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava i udarnog rada loma. 59

POPIS OZNAKA

Oznaka	Veličina	Jedinica
A	istezljivost	%
R_m	vlačna čvrstoća	N/mm^2
$R_{p\ 0.2}$	konvencionalna granica razvlačenja	N/mm^2
T_E	temperatura eutektičkog pothlađenja	°C
T_{ER}	temperatura eutektičkog reakcije	°C
CE	Ekvivalent ugljika	/
T_{EP}	temperatura eutektičkog pothlađenja	°C
T_{ER}	temperatura eutektičke rekalescencije	°C
T_{ES}	temperatura početka eutektičkog skrućivanja	°C
T_L	likvidus temperatura	°C
T_S	temperatura solidusa	°C

1. UVOD

Proizvodnja metalnih odljevaka je postupak koji seže duboko u povijest ljudskog roda. Neki metalni premeti datiraju čak iz vremena od 5000 do 3000 godina prije nove ere. Kako su godine prolazile čovjek je kročio prema naprijed isto tako se razvijala i proizvodnja metalnih odljevaka i predmeta. U početku su to bile metode pokušaja i pogreške zbog slabog poznavanja procesa taljenja, lijevanja i skrućivanja odljevaka u kalupima. Poznato je da su povijesna razdoblja nazvana prema vrsti materijala koji se u tom vremenu lijevao i koristio za izradu oružja i oruđa koje je čovjek koristio u svakodnevnom životu (kameno, bakreno, brončano i željezno doba). Iako se principi lijevanja nisu kroz povijest značajno promijenili znanstvene spoznaje pojedinih procesa u ljevarstvu se neprekidno nadograđuju te su rezultirale velikim opusom materijala i postupaka koji nastaju lijevanjem. Lijevanje u suvremenom svijetu je jedna od najistraživanijih grana industrije. Lijevanje možemo definirati kao učinkovit i konkurentan proces proizvodnje metalnih predmeta različitih oblika, veličina i kompleksnosti geometrije čija kvaliteta mora udovoljavati suvremenim zahtjevima tržišta.

Slika 1. Proces lijevanja na ljevaoničkoj liniji [1].

Tehnologija lijevanja je jedan od najdjelotvornijih načina oblikovanja proizvoda. Odvija se ulijevanjem taline (rastaljenog metala) u kalup u kojem konačni proizvod – odljevak poprima željeni oblik. Iako danas postoje brojni konkurentni postupci proizvodnje, potražnja za odljevcima ne kopni već samo raste te će se to tako i nastaviti zbog jednostavnosti procesa proizvodnje. Pogodna je za serijsku proizvodnju zbog visoke produktivnosti i vrlo lake izrade replika. Najčešće su takva postrojenja i automatizirana zbog velike produktivnosti. Kod složenih odljevaka (odljevci sa brojnim šupljinama) te odljevaka velikih dimenzija lijevanjem je moguće dobiti proizvode konačnih dimenzija bez uporabe drugih tehnologija. Ukupni utrošak energije tijekom cjelokupnog postupka je značajan, budući da se metal treba dovesti u tekuće stanje u kojem se i provodi metalurška obrada taline dodatcima radi postizanja željenog kemijskog sastava i ponašanja tijekom skrućivanja. Povoljnije iskorištenje energije

se javlja kod složenijih odljevaka budući da utrošena energija ovisi o utrošenoj masi, a ne o složenosti oblika. Zato je lijevanje najvažnija tehnika pri proizvodnji složenih odljevaka.

Glavni zadatak ljevača je postizanje visoke kvalitete proizvedene taline uz minimalne troškove proizvodnje. Lijevanje metala je kompleksan proces pod koji spadaju niz različitih varijabli koje moraju biti strogo kontrolirane. Uložni materijal, brzina lijevanja, temperatura lijevanja, metalurška obrada taline cijepljenjem i modifikacijom, razrađeni tehnološki proces lijevanja, uljevni sustav i sustav napajanja, kvaliteta kalupa, itd. dio su velikog skupa varijabli koje utječu na konačnu kvalitetu i pojedina svojstva odljevaka.

Slika 2. Kupolna peć u ljevaonici Kovis d.o.o. [1]

2. TEORIJSKI DIO

Željezni ljevovi su namijenjeni oblikovanju metalnih proizvoda lijevanjem. Imaju relativno nisko talište i vrlo dobru livljivost te slijedom toga omogućavaju proizvodnju odljevaka visoke kvalitete. Željezni ljevovi mogu se lijevati u jednokratne ili u trajne kalupe. Svojstva odljevaka ovise o postignutoj mikrostrukturi, na koju izravno utječe kemijski sastav taline, uvjeti tijekom hlađenja i skrućivanja odljevka u kalupu te naknadnom toplinskom obradom.

Razlikuju se dvije osnovne skupine željeznih ljevova:

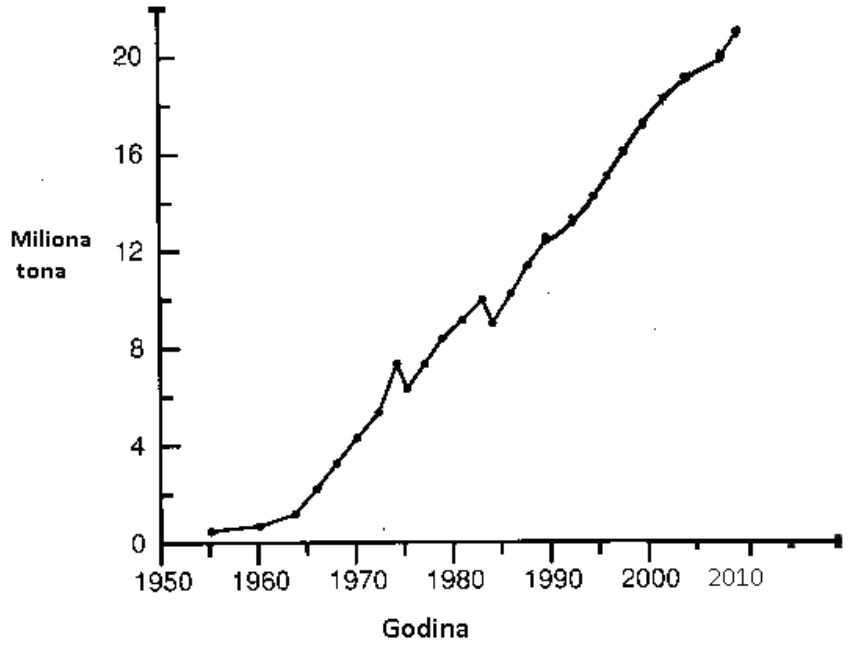
- željezni ljevovi s grafitom i
- željezni ljevovi bez grafita.

Kod željeznih ljevova s grafitom ugljik je izlučen u obliku slobodnog grafita. Pritom se govori o sivim željeznim ljevovima, zbog sive boje prijelomne površine odljevka uslijed izlučivanja ugljika u obliku grafita.

Željezni ljevovi bez grafita karakterizirani su izlučivanjem grafita u obliku slobodnih karbida – cementita (Fe_3C) ili nekog drugog miješanog karbida. Ti su ljevovi poznati pod nazivom bijeli željezni ljevovi, zbog bijele boje na prijelomnoj površini odljevaka koja potječe od izlučivanja ugljika u obliku karbida.

Željezne ljevove moguće je klasificirati prema metalnoj osnovi na feritne, perlitne, austenitne, martenzitne, bainitne i tzv. „ausferitne“ (izotermički poboljšane) željezne ljevove.

Proizvodnja nodularnog lijeva bilježi pozitivan trend rasta gotovo svake godine. Tijekom 2005. godine u svijetu je proizvedeno približno 20 mil. t nodularnog lijeva što je oko 28,16% od proizvedene ukupne količine odljevaka od željeznih lijevova što prikazuje slika 3. [2].



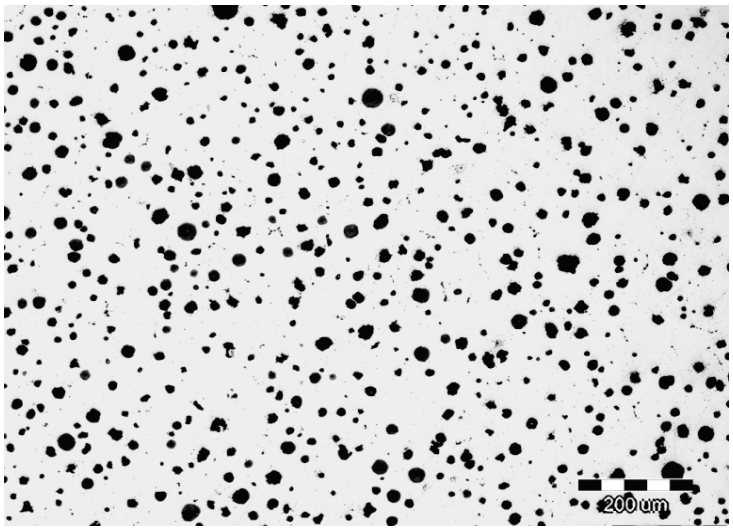
Slika 3. Proizvodnja nodularnog lijeva u svijetu [2].

Svjetska proizvodnja odljevaka od željeznih ljevova u 2012. godini iznosila je ~ 72,5 mil.t [3]. Od ukupne svjetske proizvodnje odljevaka u 2012. godini, čak ~ 72 % odnosi se na željezne ljevove. Ovaj pozitivan trend rasta je produkt najniže cijene po jedinici čvrstoće u odnosu na konkurentne materijale.

2.1 Nodularni ljev

Mayersberg je 1936. godine došao do zaključka da najbolja mehanička svojstva ima onaj željezni lijev kod kojeg je grafit izlučen u obliku kuglica (nodula) [2]. Nodularni lijev (engl. Spheroidal graphite cast iron; Ductile iron) pokazuje visoko istezanje, visoku granicu razvlačenja (u odnosu na sivi lijev), dobru žilavost, livljivost i strojna obradivost, te vlačnu čvrstoću blisku vrijednostima one od čeličnog lijeva (350 - >1500 MPa) i to ovisno o legiranju i primijenjenoj toplinskoj obradi. Povoljna kombinacija navedenih svojstava omogućila je da nodularni lijev u mnogim aplikacijama zamijeni sivi, čelični i temperni lijev [2].

Postoji nekoliko postupaka proizvodnje nodularnog lijeva, a sve ih karakterizira modifikacija osnovne ili bazne taline modifikatorima (predlegurama) pri čemu se dobiva kuglasti grafit. Kao modifikator najčešće se koristi magnezij u obliku raznih predlegura zbog najboljeg omjera cijene i kvalitete. Mogu se koristiti i neki drugi modifikatori kao što su: kalcij, cerij, lantan, litij, cink, barij, kalij, selen i telur, ali se oni rjeđe koriste [2]. Primjer tipične mikrostrukture nodularnog lijeva prikazan je na slici 4.

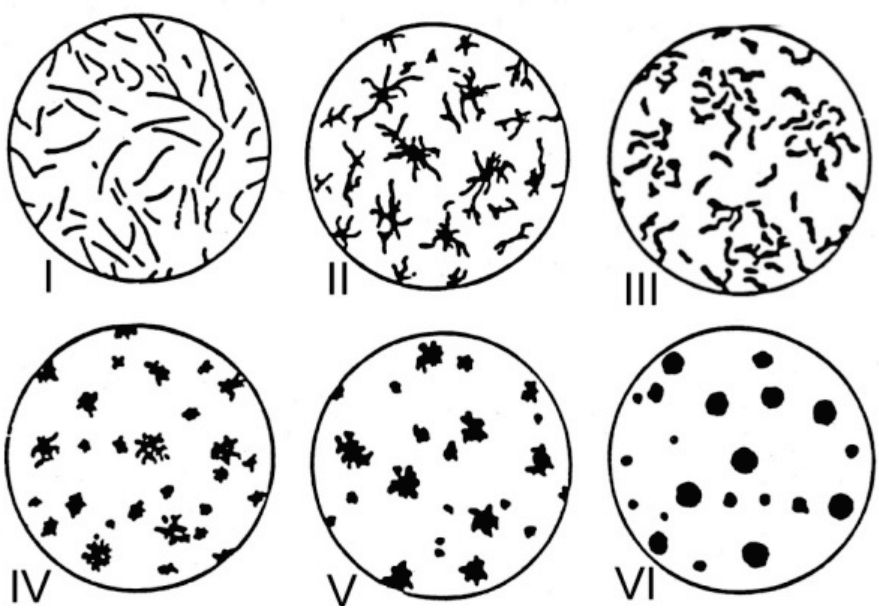


Slika 4. Mikrostruktura feritno-perlitnog nodularnog lijeva, nenagriženo stanje, povećanje 100X.

Više od 1/3 svjetske proizvodnje nodularnog lijeva odnosi se na izradu vodovodnih armatura (cijevi, ventili), ~ 1/3 primjenjuje se u industriji automobila i kamiona i 1/3 za razne konstrukcijske odljevke. Nodularni lijev je postigao najveći uspjeh u industriji automobila i kamiona, gdje postoji snažna konkurencija materijala obzirom na performanse i troškove. [2]. Danas se uspješno proizvode odljevci od nodularnog ljeva mase od nekoliko grama do preko 200 t, uz debljinu stjenki od nekoliko mm do veće od 500 mm.

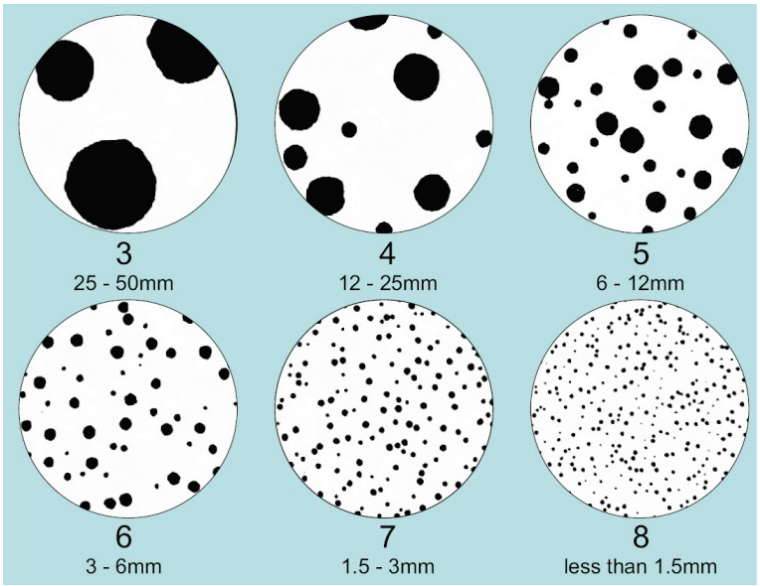
2.2 Klasifikacija nodularnog ljeva

Osnovna karakteristika nodularnog lijeva je izlučivanje grafita u obliku kuglica tzv. nodula. Nodularni lijev normiran je u Njemačkoj 1961. godine (DIN 1693). Kasnije, godine 1973. izdana je nova specifikacija DIN 1693-1, a 1977. godine pojavio se DIN 1693-2. U kolovozu 1997. godine uvedene su nove Europske norme: EN 1563 i EN 1564 koje se dalje nadopunjuju i normiraju svakih nekoliko godina s napredovanjem tehnologije. Označivanje ovog materijala (GJS) temelji se na HRN EN 1560:1997 (”Ljevarstvo – sustav označivanja željeznih ljevova”). Sukladno normi HRN EN ISO 945-1:2009 (Mikrostruktura željeznih ljevova – 1. dio: Razredba grafita vizualnom analizom) grafit se u nodularnom lijevu označava kao oblik VI.



Slika 5. Klasifikacija oblika grafita u Fe-C ljevovima sukladno HRN EN 945-1:2009 [4].

Nodularni ljev ima oblik VI. Ista norma propisuje normirane veličine grafitnih nodula (oblika VI) u nodularnom lijevu kao što je prikazano na slici 6.



Slika 6. Normirane veličine grafitnih nodula [4].

Oznaka nodularnog lijeva temelji se na normi Republike Hrvatske HRN EN 1560:2012 preuzetoj iz Europske norme EN 1563:2011. Prema toj normi (HRN EN 1563:2012) nodularni lijev se klasificira u više kvaliteta prema minimalnoj vrijednosti vlačne čvrstoće, granice razvlačenja i istezljivosti kako je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Mehanička svojstva odvojeno lijevanih ispitinih uzoraka nodularnog ljeva [5].

Označavanje materijala		**Vlačna čvrstoća, *R*m [MPa], min.**	**Konv. granica razvlačenja, $R_{p0,2}$ [MPa], min.**	**Istezanje pri lomu, *A* [%], min.**
Oznaka	**Broj**			
EN-GJS-350-22-LT[1)]	EN-JS1015	350	220	22
EN-GJS-350-22-RT[2)]	EN-JS1014	350	220	22
EN-GJS-350-22	EN-JS1010	350	220	22
EN-GJS-400-18-LT[1)]	EN-JS1025	400	240	18
EN-GJS-400-18-RT[2)]	EN-JS1024	400	250	18
EN-GJS-400-18	EN-JS1020	400	250	18
EN-GJS-400-15	EN-JS1030	400	250	15
EN-GJS-450-10	EN-JS1040	450	310	10
EN-GJS-500-7	EN-JS1050	500	320	7
EN-GJS-600-3	EN-JS1060	600	370	3
EN-GJS-700-2	EN-JS1070	700	420	2
EN-GJS-800-2	EN-JS1080	800	480	2
EN-GJS-900-2	EN-JS1090	900	600	2

* *1) LT= niske temperature , 2) RT= sobna temperatura*

Oznaka pojedine kvalitete nodularnog lijeva sastoji od kombinacije brojeva i slova. Npr. u oznaci EN-GJS-400-18, EN se odnosi na europsku normu, slovo G označava lijev, slovo J željezo, slovo S označava nodularni grafit, broj 400 predstavlja minimalnu vrijednost vlačne čvrstoće, a 18 predstavlja minimalnu vrijednost istezanja.

Osim mehaničkih svojstava za razumijevanje ponašanja nodularnog ljeva značajna su i fizikalna svojstva prikazana su Tablici 2.

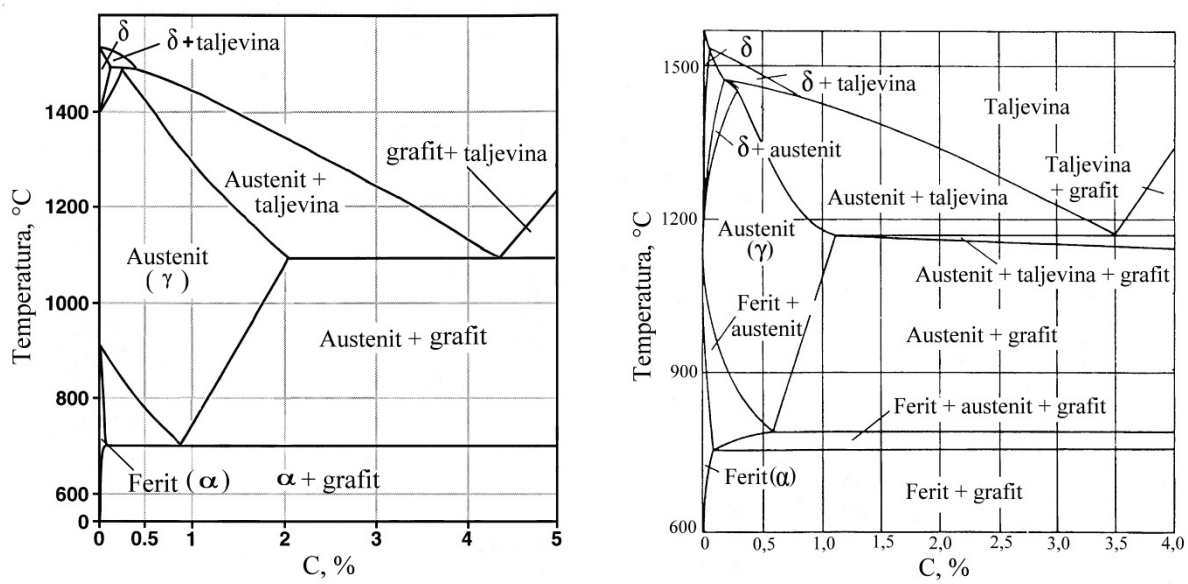
Tablica 2. Orijentacijske vrijednosti fizikalnih svojstava nodularnog lijeva [5].

Svojstvo	**SI-jed.**	**Kratka oznaka materijala EN-GJS- …**							
		350-22	**400-18**	**450-10**	**500-7**	**600-3**	**700-2**	**800-2**	**900-2**
Smicajna čvrstoća-τ_{aB}	[N/mm^2]	315	360	405	450	540	630	720	810
Torziona čvrstoća-τ_T	[N/mm^2]	315	360	405	450	540	630	720	810
Modul elastičnosti-E (vlak i tlak)	[GN/m^2]	169	169	169	169	174	176	176	176

Poissonov broj-u	/	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275	0,275
Trajna dinamička čvrstoća (probe bez zareza) G_{d0}	[N/mm^2]	180	195	210	224	248	280	304	317
Trajna dinamička čvrstoća (probe s zarezom) G_{d0}	[N/mm^2]	114	122	128	134	149	168	182	190
Tlačna čvrstoća-σ_{dB}	[N/mm^2]	-	700	700	800	870	1000	1150	-
Prelomna žilavost-K_{Ic}	[$MPa\sqrt{m}$]	31	30	23	25	20	15	14	14
Top. Vodljivost, specificirano prema EN 1563,pri 300 - l °C	[W/(K m)]	36,2	36,2	36,2	35,2	32,5	31,1	31,1	31,1
Spec. top. kapacit. između 20 i 500°C	[J/(kgK)]	515	515	515	515	515	515	515	515
Top. koef. istez. između 20 i 400°C	[µm/(mK)]	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Gustoća-ρ	[kg/dm^3]	7,1	7,1	7,1	7,1	7,2	7,2	7,2	7,2
Maksimalni permeabilitet	[µH/m]	2136	2136	2136	1596	866	501	501	501
Gubitci histerezom (B=1T)	[J/m^3]	600	600	600	1345	2248	2700	2700	2700
Spec. elekt. otpor ρ	[Ωmm^2/m]	0,50	0,50	0,50	0,51	0,53	0,54	0,54	0,54

2.3 Skrućivanje nodularnog lijeva

Nodularni je lijev legura približno eutektičkog sastava. Eutektik koji nastaje prilikom skrućivanja taline može biti stabilan ili metastabilan. Kod stabilne kristalizacije nastaju grafit i austenit, a kod metastabilne cementit (Fe_3C) i austenit (γ-Fe). Postoji također i treća mogućnost nastajanja miješane strukture austenita, grafita i cementita. Nakon metalografske pripreme, pod mikroskopom su vidljive izlučevine grafita. Oblik grafita određen je tijekom skrućivanja i na njega se ne može utjecati naknadnom toplinskom obradom. Sva specifična mehanička svojstva nodularnog lijeva posljedica su pojave grafita u obliku kuglica, koje su više ili manje pravilnog oblika. Osnovu za proučavanje skućivanja čini ravnotežni dijagram Fe-C (slika 7a) te ravnotežni dijagram Fe-C s obzirom na utjecaj silicija (slika 7b).



a) b)

Slika 7. Ravnotežni dijagram stanja Fe-C s a) do 5%C, b) 2,5%Si [2].

Usporedbom prikazanih dijagrama uočava se da će s povećanjem sadržaja silicija eutektik pomaknuti k nižim sadržajima ugljika. Utvrđeno je da 1,0 % silicija snižava eutektički sastav za 0,31 % ugljika. Slijedom uočenih ovisnosti, za određivanje približavanja eutektičkom sastavu, definiran je izraz ekvivalenta ugljika (CE) ili stupnja zasićenja (Sc):

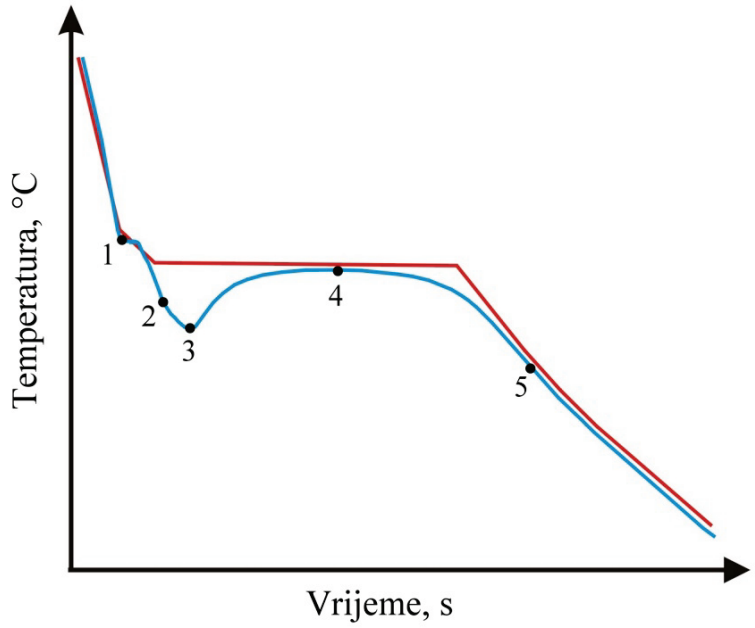
$$CE = \%C + \frac{\%Si + \%P}{3}$$

$$S_C = \frac{\%C}{4{,}26 - 1/3(\%Si + \%P)}$$

Izračunom navedenih jednadžbi o eutektičkom sastavu govorimo kada je CE = 4,3. Kada je CE < 4,3 radi se o podeutektičkom sastavu, pri čemu se tijekom skrućivanja prvo izlučuje austenit. Ukoliko je CE > 4,3 govorimo o nadeutektičkom sastavu, pri čemu skrućivanje započinje izlučivanjem primarnog grafita (krupne i grube nodule). Analogno navedenom, kada je Sc = 1 radi se o eutektičkom sastavu. Ukoliko je Sc < 1 govorimo o podeutektičkom sastavu, a u slučaju Sc > 1 o nadeutektičkom sastavu.

Ako je vrijednost CE previše niska smanjuje se potencijal grafitizacije, a ako je vrijednost CE iznad 4,66 može doći do flotacije nodula i njihove degeneracije, posebno kod debelostijenih odljevaka [6].

Tijekom skrućivanja nodularnog lijeva dolazi do niza promjena koje identificiramo na krivulji hlađenja tijekom toplinske analize. Krivulja hlađenja daje ovisnost promjene temperature s vremenom tijekom skrućivanja. Razlikujemo teorijsku (idealnu) krivulju hlađenja (crvena linija) i realnu (stvarnu) krivulju hlađenja (plava linija) podeutektičkog nodularnog lijeva, kako je prikazano na slici 8.



Oznake:

1 - T_L, likvidus temperatura
2 - T_{ES}, temperature početka eutektičkog skrućivanja
3 - T_{EP}, temperatura eutektičkog pothlađenja
4 - T_{ER}, temperatura eutektičke rekalescencije
5 - T_S, solidus temperatura

Slika 8. Shematski prikaz idealne (crvena linija) i stvarne (plava linija) krivulje hlađenja podeutektičkog nodularnog lijeva [2].

Skrućivanje taline podeutektičkog nodularnog ljeva odvija se prema točkama naznačenim na slici 8, kako slijedi:

1 - Talina nodularnog lijeva se po ulijevanju u kalup kontinuirano hladi sve do likvidus temperature T_L, pri kojoj nukleira primarni austenit, koji tijekom daljeg hlađenja raste u dendritnom obliku. Veličina dendrita određena je ekvivalentom ugljika, stupnjem zasićenja i brzinom skrućivanja. Niži ekvivalent ugljika rezultira većim dendritima, što je povezano sa širim intervalom skrućivanja. Bržim hlađenjem promovira se stvaranje finijih (sitnijih) dendrita. Tijekom izlučivanja primarnog austenita višak ugljika odbacuje se u talinu.

2 – Talina obogaćena ugljikom se dalje kontinuirano hladi sve do temperature početka eutektičkog skrućivanja T_{ES}, kada započinje nukleacija grafita i stvaranje eutektika u interdendritnim prostorima. Temperatura T_{ES} označava ujedno i eutektički sadržaj ugljika od 4,3 %. Pri eutektičkoj rekaciji tekuća faza – talina prelazi u 2 krute faze – jedna je eutektički austenit, a druga grafit. Umjesto grafita može nastati karbid Fe_3C, što ovisi o uvjetima pri skrućivanju. Karbidi imaju štetan utjecaj na svojstva i nastoji se izbjeći njihovo stvaranje. Međutim, zbog nedostatnog broja centara nukleacija ne transformira se sva talina pri toj temperaturi u austenit i grafit, već temperatura pada do temperature eutektičkog pothlađenja (T_{EP}).

3 – Pri temperaturi eutektičkog pothlađenja (T_{EP}) se uslijed stvaranja sve većeg broja centara nukleacije i brzina rasta eutektika nisu dovoljni da entalpija skrućivanja ne prijeđe brzinu odvođenja topline od strane kalupa. Pritom govorimo o pothlađenju taljevine, koje predstavlja pokretačku silu nukleacije. Pri toj temperaturi odvija se razdvojeni rast eutektika austenit-nodularni grafit. Kako skrućivanje napreduje, talina se osiromašuje na ugljiku. Budući da se eutektičko skrućivanje odvija u temperaturnom intervalu, s napredovanjem skrućivanja mijenja se sastav nastalog austenita i taline. Elementi prisutni u taljevini koji segregiraju u taljevinu, koncentriraju se tijekom skrućivanja u interćelijastim područjima koja posljednja skrućuju.

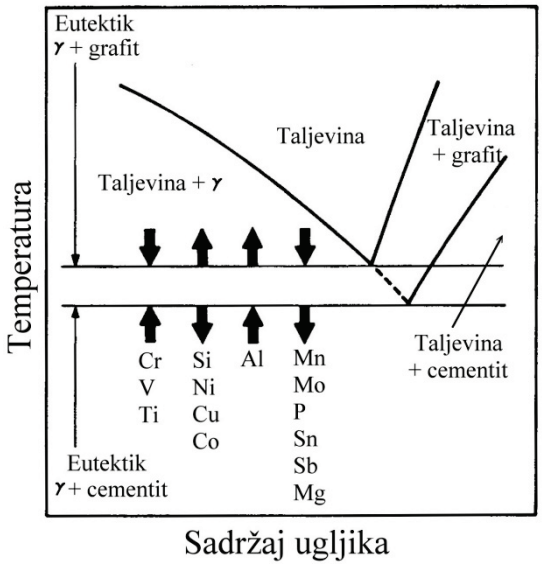
4 – Napredovanjem skrućivanja entalpija skrućivanja premašuje toplinu odvedenu od strane kalupa te dolazi do porasta temperature skrućivanja. Ova pojava naziva se rekalescencijom i odvija se pri temperaturi eutektičke rekalescencije (T_{ER}). Pri tom dolazi do završetka eutektičke reakcije.

5 – Daljnjim hlađenjem smanjuje se entalpija skrućivanja i ponovo dolazi do pada temperature. Eutektičko skrućivanje završava pri temperaturi solidusa T_S.

Skrućivanje nodularnog lijeva nadeutektičkog sastava odvija se na identičan način s razlikom da je prva faza koja se izlučuje grafit u nodularnom obliku. Kada se sadržaj ugljika u taljevini i temperatura dovoljno snize, preostala talina skrućuje u obliku eutektičkih ćelija.

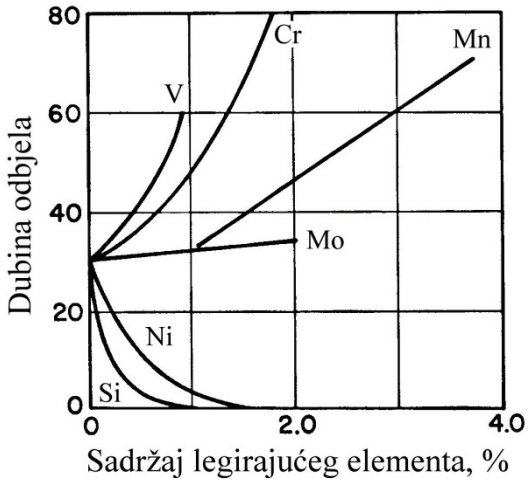
2.4 Utjecaj kemijskog sastava i mikrostrukture na mehanička svojstva nodularnog lijeva

Razmatranje kemijskog sastava nodularnog lijeva podrazumijeva podjelu kemijskih elemenata prema koncentraciji, važnosti, svrsi, interakciji s drugim elementima itd. Općeniti utjecaj elemenata na temperaturu skrućivanja stabilnog i metalstabilnog eutektika prikazan je slikom 9.



Slika 9. Utjecaj elemenata kemijskog sastava na temperaturu skrućivanja stabilnog eutektika [2].

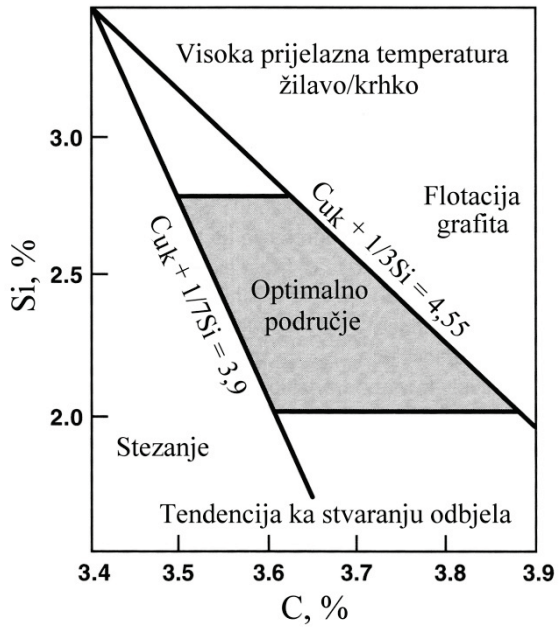
Elemente dijelimo na grafitizatore koji proširuju interval između eutektičkih temperatura i smanjuju opasnost od metastabilnog skrućivanja i stvaranja cementita (odbjela) i na karbidotvorce (Cr, V) koji potiču stvaranje cementita. Utjecaj kemijskih elemenata na dubinu odbjela prikazan je slikom 10.



Slika 10. Utjecaj legirajućih elemenata na dubinu odbjela, pri sadržaju ugljika 3,0 do 3,3 % [2].

2.4.1 Primarni elementi (C, Si, S, Mg, P, Mn)

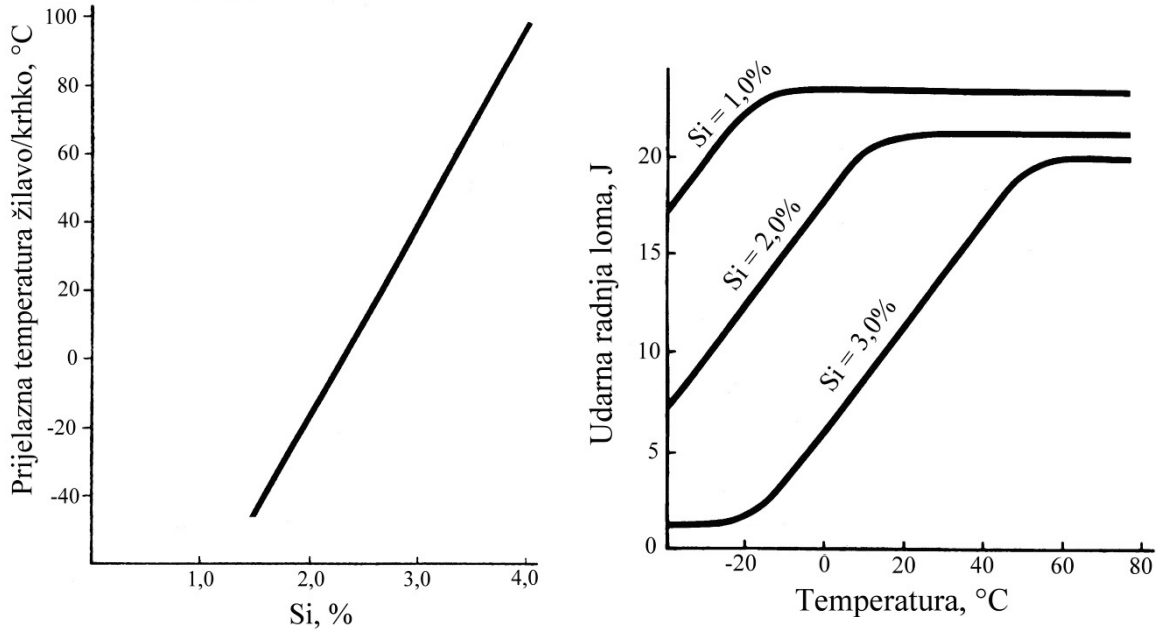
Ugljik (C) se uvodi taljenjem u elektro peći iz sirovog željeza, sredstava za naugljičenje i čeličnog otpada. Dok se taljenjem u kupolnoj peći ugljik dobiva iz uložnog ljevaoničkog koksa. Optimalno područje ovog elementa je 3,4 do 3.8%, ovisno o količini silicija [6]. Iznad te količine postoji opasnost flotacije grafita i povećane ekspanzije odljevka za vrijeme skrućivanja, što dovodi do grešaka u odljevcima, a kod vrlo niske količine ugljika mogu se pojaviti greške uslijed nedovoljnog napajanja te se mogu pojaviti karbidi u odljevku. Optimalni udio ugljika i silicija može se odrediti iz Handersonovog dijagrama prikazanog na slici 9 [6].



Slika 11. Optimalno područje ugljika i silicija u proizvodnji nodularnog lijeva [2].

Silicij (Si) smanjuje topljivost ugljika u čvrstoj i tekućoj fazi te povećava difuziju ugljika pri svim temperaturama i potiče stvaranje grafita (blokira stvaranje karbida). Dolazi iz uloška, uključujući ljevaonički povrat, sivog sirovog željeza i feroslitina, a u manjoj mjeri od

slitina koje sadrže silicij, a koje se koriste za cijepljenje. Preferirano područje je 2,0-2,8% Si [6]. Dodatkom silicija proširuje se i pomiče trofazno područje ferit (α) + austenit (γ) + grafit prema višim temperaturama. Stoga će na raspolaganju biti više vremena za difuziju ugljika, i promovirati će se stvaranje ferita. S porastom udjela ferita povećava se žilavost i izduženje nodularnog lijeva, a smanjuje vlačna čvrstoća i granica razvlačenja. Sadržaj silicija iznad potrebnog za stvaranje pretežno feritne metalne osnove rezultira smanjenjem žilavosti (slika 10). Niže količine silicija vode do visoke duktilnosti u toplinski obrađenim ljevovima i opasnosti od karbida u tankostijenim presjecima primarnog stanja, dok visok silicij ubrzava efekte mekog žarenja i pomaže izbjegavanju karbida u tanjim presjecima.



a) b)

Slika 12. Utjecaj silicija na: a) prijelaznu temperaturu žilavo/krhko, b) udarnu radnju loma pri različitim temperaturama za feritni nodularni lijev [2].

Silicij pospješuje stvaranje ferita koji je predefiniran kod kvaliteta koje moraju posjedovati visoku udarnu žilavost i duktilnost.

Sumpor (S) spriječava grafitizaciju. Kad je sadržaj sumpora u polaznoj talini vrlo nizak kao posljedica toga stvaraju se nepoželjni karbidi i s njima povezani problemi visoke tvrdoće, malog broja nodula, nepovoljnim degeneriranim oblicima grafita, povećanim stezanjem, te lošom obradivosti i krhosti. Nodularni lijev proizvodi se obradom primarne taljevine predlegurama na bazi magnezija. Magnezij ima visok afinitet prema sumporu, pa se sadržaj sumpora mora održavati niskim. Osim navedenog, dolazi do gubitka raspoložive količine magnezija za modifikaciju oblika grafita. Čestice magnezijeva sulfida predstavljaju mjesta za nukleaciju grafita, stoga je optimalni sadržaj sumpora od 0,008 do 0,015 % [6]. Da bi se kontrolirali i izbjegli problemi vezani uz sumpor u nodularnom lijevu neophodno je redovito analizirati sadržaj sumpor polazne taline prije nodularizacije.

Magnezij (Mg) se dodaje radi modifikacije oblika grafita, odnosno izlučivanja grafita u obliku nodula. Modifikacija se obradom primarne taline predlegurom na osnovi magnezija. Magnezij dodan u primarnu talinu najprije dezoksidira (MgO) i odsumporava (MgS) talinu. Raspoloživi magnezij za modifikaciju oblika grafita tako se smanjuje. Ako su sumpor i kisik u talini niski, tada je čak rezidualni magnezij od ~ 0,018 % dovoljan za stvaranje potpuno nodularne

strukture grafita. Rezidualni magnezij se u praksi kreće se od 0,035 – 0,045 % [6]. Magnezij ima značajan utjecaj na mikrostrukturu, a time i na mehanička svojstva nodularnog lijeva. Nizak rezidualni magnezij može utjecati na nedovoljnu modifikaciju grafita i pritom uzrokovati stvaranje stvaranje vermikularnog i listićavog grafita, odnosno smanjenom nodularnosti i brojem grafitnih nodula. To se odražava na pad svih mehaničkih svojstava nodularnog lijeva. Kada je rezidualni magnezij previsok (> 0,06 %) može doći do stvaranja karbida, poroznosti i povećanog udjela troske. Takvo stanje pojačava se s porastom brzine skrućivanja i smanjenjem broja nodula. Zbog toga je potrebno primijeniti adekvatno cijepljenje. Omjer Mg:S važan je za održavanje nodularnosti u nodularnom lijevu. Poželjno je da ovaj odnos bude iznad 3:0.

Mangan (Mn) nalazimo u čeličnom otpadu koji se koristi u ulošku. Mangan promovira stvaranje perlita i karbida jer snižava temperaturu skrućivanja stabilnog (Fe-C), ali i metastabilnog eutektika (Fe-Fe3C). Stabilizira austenit jer povećava topljivost ugljika u njemu. Brzina stvaranja ferita je sporija kod nižih temperatura, jer se sa sniženjem temperature smanjuje brzina difuzije ugljika. Time se uspostavlja povišen sadržaj ugljika u austenitu i promovira stvaranje perlita. Nužno ga je ograničiti s ciljem dobivanja maksimalne duktilnosti. U feritinim željezinim ljevovima u lijevanom stanju, trebalo bi ga biti manje od 0,2%, u željezenim ljevovima koja se toplinski obrađuju radi postizanja feritne metalne osnove njegov sadržaj se ograničava na manje od 0,5%, dok u željeznim ljevovima koji u primarnom stanju trebala biti perlitna može on biti prisutan i do 1% [6]. Mangan potiče nepoželjne mikrosegregacijame i nastanak karbida po granicama zrna, koji uvjetuju nisku duktilnost i stabilnost perlita.

Fosfor (P) je nepoželjan jer je teško topiv u željezu pri visokoj temperaturi i gotovo netopiv na sobnoj temperaturi. Kod visokog sadržaja fofora (0,3%), iznad granice topivosti, spaja se sa željezom stvarajući željezo–fosfid (Fe_3P, steadit) koji je dobro vidljiv pod mikroskopom. Ovisno o debljini odljevka, fosfor može segregirati u područja koja posljednja skrućuju, pri hlađenju uvjeti se dalje pogoršavaju. Budući se fosfor ne otapa u feritu, dolazi do njegova odbacivanja i ponovnog stvaranja željezo-fosfida (Fe_3P). Točka taljenja fosfidnog eutektika je niska i iznosi ~ 950 °C. Tijekom skrućivanja segregira po granicama eutektičkih ćelija kao tvrda i krhka faza. Svakih 0,01% fosfor stvara 0,064% željeznog – fosfida (Fe_3P). Povećanje sadržaja fosfora od 0,03% na 0,06% može prepoloviti vrijednost istezanja [2]. Kod većih sadržaja fosfora stvara se mreža fosfidnog eutektika po granicama eutektičkih ćelija. U tom slučaju, u tankim stjenkama, granice ćelija sadrže dvostruko više fosfora od prosječnog sadržaja, dok u debelim stjenkama (> 25,0 mm) čak i do 10 puta više od prosječnog sadržaja. Krhke granice eutektičkih ćelija pospješuju lako širenje pukotina tako da odljevak može puknuti pod umjerenim dinamičkim opterećenjem bilo kada. Najozbiljnija pojava je izazivanje pukotine u korijenu zavara što može proći nezapaženo i dovesti do ranog povlačenja odljevka iz upotrebe. Povećanje koncentracije fosfora može uzrokovati poroznost odljevka od nodularnog lijeva. Iako se šteta može ispraviti masivnijim pojilom ovo je vrlo skupo jer smanjuje iskorištenje taline.

Većina čeličnog otpada sadrži 0,03–0,04 % fosfora, a čelični odljevci još i više. Moguće je smanjenje koncentracije na siguran nivo od 0.03% upotrebom specijalnog sivog sirovog željeza. Sadržaj fosfora u specijalnim željezima je izuzetno nizak i konzistentan, iznosi oko 0,025 % što je vrlo dobro za nodularni lijev [7]. Fosfor snižava likvidus temperaturu te temperaturu skrućivanja stabilnog (Fe-C) i metastabilnog (Fe-Fe_3C) eutektika. Pored stvaranja fosfidnog eutektika, fosfor stabilizira perlit. Udio perlita u mikrostrukturi nodularnog lijeva raste s porastom sadržaja fosfora.

2.4.2 Legirajući elementi (Cu, Mo, Cr, Ni, V, Sn, Sb)

Bakar (Cu) ubrzava difuziju ugljika pospješujući tako stvaranje perlita, te usitnjava perlitnu strukturu. Bakar je grafitizator i može se koristiti kao djelomična zamjena za silicij pri tendenciji stvaranja manje količine odbjela. Bakar u feritnom nodularnom željezu povećava vlačnu čvrstoću i granicu razvlačenja. U feritnom nodularnom lijevu sadržaj bakra mora biti što manji. Puno je efikasniji u stvaranju perlitne strukture od mangana i to čak 5-10 puta. Udarna svojstva mu ostaju nepromijenjena bez obzira na strukturu [8].

Molibden (Mo) je element koji osigurava prokaljivost sinergijskim učinkom zajedno s kromom, bakrom i niklom. Povoljno utječe na vlačnu čvrstoću pri sobnoj i povišenim temperaturama, granicu razvlačenja te otpornost na lom, puzanje i toplinski umor nodularnog lijeva. Negativno utječe na izduženje i udarnu žilavost. Potiče stvaranje karbida, ali u znatno manjoj mjeri od kroma. Njegov se sadržaj ograničava na 0,01-0,075% [8]. Ometa stvaranje perlita i tako osigurava stvaranje ferita u odljevcima debljih stjenki. Molibden se obično koristi u kombinaciji s elementima bakrom, kositrom i kromom kada se zahtjeva potpuno perlitna mikrostruktura [9].

Krom (Cr) djeluje perlitizirajuće, budući da povisuje topivost ugljika u austenitu i tako ometa stvaranje klica ferita. Krom je isto vrlo jaki karbidotvorac, koji pospješuje bijelo skrućivanje. Za smanjenje odbjela djelotvoran je dodatak silicija i cijepljenje taline, koje nije prikladno ili djelotvorno za izbjegavanje nastanka karbida po granicama zrna [2]. Obzirom na povećanje čvrstoće putem usitnjavanja perlita krom djeluje dosta slabo. U nodularnom lijevu količina kroma treba biti što niža zbog njegovih štetnih djelovanja. Krom ima i pozitivnih djelovanja u nodularnom lijevu kao što su povećanje prokaljivosti, veća tvrdoća i povećanje otpornosti prema trošenju nodularnog lijeva [9].

Nikal (Ni) dodavanjem u talinu poboljšava mehanička svojstva odljevaka. Dodatak nikla podiže temperaturu skrućivanja stabilnog (Fe-C) i snižava temperaturu skrućivanja metastabilnog eutektika (Fe-Fe3C), slijedom čega proširuje interval između navedenih temperatura i smanjuje sklonost ka stvaranju odbjela (karbida). Snižava eutektoidnu temperaturu i blago promovira stvaranje perlita. U feritnom nodularnom željezu povećava granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću, a pri tom ne utječe štetno na udarna svojstva. Nikal je grafitizirajući element koji povisuje prokaljivost (dodatak od 0,5 – 4,0 %) [2], poboljšava svojstva feritnog nodularnog lijeva pri niskim temperaturama, poboljšava vlačnu čvrstoću nodularnog lijeva s niskim sadržajem silicija. U feritnom nodularnom lijevu povećava granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću bez štetnog utjecaja na udarnu žilavost. Zbog toga se primjenjuje kao supstitucija za silicij u onim kvalitetama gdje se zahtijeva visoka čvrstoća i udarna žilavost. Austenitna struktura metalne osnove postiže se dodatkom 20% nikla ili više kad se zahtijeva otpornost na toplinu, koroziju ili oksidaciju. Nikal se dodaje u količini do 36% pri proizvodnji željeznog ljeva kontroliranog nisko-ekspanzijskog svojstva koji se koristi u automobilskoj industriji [8].

Vanadij (V) je element koji povisuje prokaljivost. Ima visoku sklonost ka stvaranju interćelijastih karbida i odbjela, jer snižava temperaturu skrućivanja stabilnog eutektika (Fe-C) i povisuje temperaturu skrućivanja metastabilnog eutektika (Fe-Fe_3C). Vanadij ima slabo perlitizirajuće djelovanje.U količini ispod 0,3% njegov se utjecaj može lako kontrolirati, te se često dodaje za povećanje čvrstoće putem usitnjavanja grafita i perlita. Njegov utjecaj na stvaranje slobodnog ferita nije temeljito istražen. Vanadij je jedan od najjačih karbidotvoraca.

Vanadij pozitivno djeluje na vlačnu čvrstoću i granicu razvlačenja te isto tako djeluje na smanjenje izduženja i udarnu žilavost u feritnom nodularnom lijevu [9].

Kositar i antimon, (Sn) i (Sb) su izvanredni tvorci perlita. Većinom se primjenjuje dodatak od 0,04 do 0,1% kositra odnosno 0.03% antimona [2]. Oba elementa djeluju kao barijera difuziji ugljika, jer se koncentriraju po graničnim površinama austenit-grafit. Dodavanjem kositra i antimona potrebna je pouzdana kontrola sastava, osim toga mora se imati na umu da se prednost ovih legirajućih elemenata sastoji u sprječavanju nastajanja ferita. Treba paziti da se doda samo toliko koliko je potrebno za sigurno postizanje potpuno perlitne strukture jer ovi elementi znaju u većim količinama imati štetna svojstva [9].

2.4.3 Pratећi elementi (Ce, Ti, Al, Pb, B,La, Bi, Cd)

Nazivaju se još i subverzivni elementi. Učinak vrlo malih količina pratećih elemenata može biti značajan za ljevače nodularnog lijeva [2]. U mnogim slučajevima analiza tih elemenata je nemoguća bez specijalne opreme, ali na osnovu prirode problema koje oni mogu prouzročiti koncentracija bi se trebala kontrolirati i u laboratoriju izvan ljevaonice.

Cerij (Ce)-potreban za neutraliziranje štetnog učinka ovisiti će o učinkovitosti cerija i sumi svih prisutnih pratećih elemenata [2]. Prekomjerne količine cerija (rijetkih zemalja) mogu uzrokovati degeneraciju grafita i karbida kada je prisutno malo ili ništa pratećih elemenata.

Titan (Ti) pospješuje stvaranje vermikularnog grafita i sužava područje između temperature skrućivanja stabilnog i metastabilnog eutektika [2]. Negativan utjecaj ima na odljevke sa debelim stjenkama, stoga je sadržaj titana potrebno ograničiti na <0,035 %. Titan uglavnom oksidira i prelazi u trosku.

Aluminij (Al)- maksimalni sadržaj aluminija u nodularnom lijevu mora biti <0,03 % jer pospješuje stvaranje listićavog i vermikularnog grafita te utječe na stvaranje mikroporoznosti u odljevku [2].

Olovo (Pb)-već pri sadržaju od 0,002% može uzrokovati nastanak listićavog grafita. Ovaj efekt je izraženiji kod debelostjenih odljevaka. Dodatkom cerija se rješava problem štetnog djelovanja olova [2].

Bor (B)- je jedan od najsnažnijih karbidotvoraca. Već pri stvaranje i sadržaju od 0.002% može prouzročit stvaranje interćelijastih karbida, te dolazi do opadnja mehaničkih svojstava [2].

Lantan (La)- se preferira više od cerija u FeSiMg legurama. Dodatak lantana u predlegurama utječe na poboljšanje mehanička svojstva nodularnog lijeva (veći broj nodula, viša nodularnost, manji udio perlita) [2].

Bizmut (Bi)- u malim količinama kod nodularnog lijeva može znatno povećati broj nodula dok pri većim udjlima uzrokuje stvaranje listićavog grafita. Veći broj nodula je bitan u proizvodnj tankostjenih odljevaka [2].

Kadmij (Cd)- potiče stvaranje listićavog grafita. Treba ga se ograničiti <0,002 %. Ovaj efekt se sprječava dodatkom FeSiMg legure koja sadrži cerij [2].

Tablica 3. Klasifikacija štetnih elemenata [8].

Tip	**Element**	**Mehanizam štetnog djelovanja**
konzumirajući	S, O, Se, Te	1. Reagiraju s Mg i troše ga 2. Imaju štetno djelovanje sami po sebi
segregirajući	Ti, Al, B, As, Sn, Sb	1. Talože se na graničnoj površini talina/grafit, narušavaju uvjete za rast nodula grafita 2. Segregiraju po granicama austenita, snizuju temperaturu tališta austenita oko nodule
mješoviti	Pb, Bi	1. Reagiraju s Mg, Ce i Y,te troše nodulatore 2. Segregiraju po granicama austenita, snizuju temperaturu tališta austenita, razaraju austenitnu ovojnicu

2.5 Uložni materijali za proizvodnju bazne taline nodularnog lijeva

Uložni materijali za proizvodnju taline nodularnog lijeva sastoje se od metalnog uloška koji podrazumijeva sivo sirovo željezo, povratne materijale (željezni ljevovi, čelični otpad), ferolegure te nemetalni uložak koji se sastoji od koksa, talitelja te sredstava za naugljičenje.

2.5.1 Metalni uložak

Metalni uložak nužan je za proizvodnju nodularnog lijeva željenih mehaničkih svojstava (čvrstoća i žilavost) odabire se kao materijal sa što nižom koncentracijom štetnih pratećih elemenata (sumpor, olovo, antimon, titan, mangan, aluminij, itd) [2].

Nodularni oblik grafita koji karakterizira nodularni lijev postiže se dodatkom magnezija od 0,04 do 0,06%. Magnezij je modifikator i vrlo je reaktivan element na temperaturi rastaljenog željeza, koji se lako i brzo spaja sa kisikom i sumporom. Zbog ekonomičnosti upotrebe magnezija i čistoće metala potrebno je da količina sumpora u metalu koji treba obrađivati bude niska (pretežno ispod 0,02%), a to se najčešće postiže proizvodnjom taline u elektropeći koristeći čelični otpad ili sirovo željezo visoke kvalitete, kao i povrat nodularnog lijeva. Niska količina sumpora može se također postići taljenjem uloška u bazno obzidanoj kupolnoj peći. Suvremene kupolne peći mogu taliti širok spektar uložnih materijala, a to su najčešće materijali otpadnog lijevanog željeza i čelika. Uporabom otpadnih materijala ljevačka industrija pridonosi zaštiti okoliša, te štednji i obnovi prirodnih resursa [2].

2.5.1.1 Sivo sirovo željezo

Sivo sirovo željezo smatra se najkvalitetnijim uložnim materijalom zbog ujednačenosti sastava i odsutnosti štetnih elemenata u tragovima. Lijevano željezo se u prošlosti koristilo kao najvažnija komponenta uloška radi dobivanje kvalitetnog sirovog željeza s dovoljnim udjelom ugljika i s minimumom pratećih štetnih elemenata. Iz ekonomskih razloga danas se sve više se koristi željezni otpad kao uložni materijal, a sve manje lijevano željezo. Sirovo željezo i dalje je ostalo najbolji materijal za vraćanje kvalitete željeznom lijevu kad god se pojavi višak štetnih elemenata. Internacionalni standard ISO/DIS 9147 specificira dvije vrste sivog sirovog željeza za proizvodnju nodularnog lijeva. Vrsta 3.1 (Nodularno SSŽ osnovno) i Vrsta 3.2 (Nodularno SSŽ, s višim manganom). Sastavi tih vrsta su prikazani u tablici 4.

Tablica 4. Sastav sivog sirovog željeza za proizvodnju nodularnog lijeva [10].

Vrsta	***% C***	***% Si***	***% Mn***	***% P***	***% S***
3.1	*3,5-4,6*	*< 3,0*	*< 0,1*	*< 0,08*	*max. 0,03*
3.2	*3,5-4,6*	*<4,0*	*< 0,1-0,4*	*< 0,08*	*max. 0,03*

2.5.1.2 Povratni materijali

Povratni materijali kao što su pojila, uljevni sistemi te škartni odljevci obično čine 30-50% mase uložnog materijala.

Otpad željeznog lijeva koristi se sve više i više, pošto brza spektrometrijska analiza osigurava kontrolu kemijskog sastava te su se tu spoznale i odredile karakteristike različitog tipa otpada. Prema sakupljačima otpada i njihovim trgovinskim organizacijama, otpad sirovog željeza se dijeli i prodaje u 10-15 tipova otpada od koji su svaki specifičnog sastava i određenih kvaliteta [10].

Čelični otpad je otpadna industrija klasificirala u 15-20 kategorija kako bi se kompenzirao učinak veličine, debljine, specifične površine na različite reakcije u kupolnoj peći [9]. S proširenjem upotrebe nodularnog lijeva, koji zahtjeva najniži mogući sadržaj fosfora, čelični otpad postaje atraktivni uložni materijal za smanjenje troškova. Velik raspon metalnog otpada može se taliti u kupolnoj peći. Međutim, neki oblici metalnog otpada nisu praktični za upotrebu, primjerice tanki čelični lim, ostatci od strojne obrade željeznih ljevova i dr. Vrste nodularnog lijeva više čvrstoće proizvode se iz raznih vrsta otpada konstrukcijskog čelika, sivog sirovog željeza (SSŽ) i ljevaoničkog povrata, ali elemente kao olovo, antimon i titan je potrebno držati na što je moguće nižim količinama kako bi dobili što kvalitetniju strukturu grafita. Njihov nepoželjni utjecaj može se umanjiti dodatkom vrlo malih količina cerija, da se dobije količina rezidualnog cerija od 0,003 do 0,01%. Važno je iz uloška isključiti aluminij, koji može pospješiti greške u obliku troske (površinski izlučeni metalni oksidi). Tablica 5 daje pregled količina pratećih elemenata u tri materijala koji služe kao uložak za proizvodnju nodularnog lijeva [6].

Tablica 5. Tipične količine pratećih elemenata u uložnom materijalu za proizvodnju nodularnog lijeva [6].

	Prateći elementi, %											
Sirovina	**Mn**	**S**	**P**	**Ni**	**Cr**	**Cu**	**Mo**	**Al**	**Sn**	**As**	**B**	**V**
Čisto sirovo željezo	0,04	0,015	0,013	0,06	0,01	0,02	0,01	<0,005	<0,01	<0,01	0,0005	<0,01
Čelik za duboko izvlačenje.	0,26	0,015	0,016	0,01	0,01	0,02	0,01	<0,005	<0,01	<0,01	0,0006	0,01
Konstrukcijski čelik	0,4-0,9	0,023	0,015	0,08	0,2	0,08	0,02	<0,005	0,02-0,04	0,01-0,04	0,0008	0,02

Korištenje različitog miješanog otpada povećava mogućnost ulaska pratećih i nepoželjnih elemenata u talinu željeznog lijeva. Ti elementi mogu biti legirajući elementi u nekim dijelovima otpada ili mogu biti prisutni u bojama i lakovima [6].

2.5.1.3 Ferolegure

Ferolegure se mogu dodavati prilikom obrade taline u loncu ili direktnim dodavanjem u peć. Najčešće su to ferolegure silicija i mangana.

Si se dodaje u sljedećim oblicima zbog gubitka pri oksidaciji kako bi se zadovoljio sadržaj Si:

- komadi ferosilicija: 50 ili 75% Si
- sirovi silicij: 16 – 20% Si
- briketi silicija: približno 40% Si u briketima poznate mase silicija koji se može izbrojiti prije nego mjeriti
- silicij karbid: osigurava dezoksidacijski učinak kao i dodatak čvrstog Si

Mn se dodaje u slijedećim oblicima kako bi se zadovoljio željeni konačni sadržaj mangana:

- zrcalovina: 20% Mn
- feromangan: obično 80% Mn
- briketi mangana

2.5.2 Nemetalni uložak

U nemetalni uložak spadaju svi nemetalni dijelovi uložnih materijala u peć. Tu spadaju koks, talitelji i sredstva za naugljičenje.

2.5.2.1 Koks

Koks je glavno gorivo i najvažniji uložni materijal. Visokokvalitetni ljevački koks je prijeko potreban za kvalitetan rad kupolne peći. Koks mora biti čvrst i dovoljno otporan na udarce, kako bi zadržao adekvatnu veličinu komada te kako bi propusnost bila dobra, za prodiranje vjetra i dovoljno zraka u centru većih kupolnih peći. Koks treba imati nizak sadržaj pepela (<10%) te kemijsku strukturu koja pruža maksimalno naugljičenje i dobru efikasnost izgaranja. Da bi se izbjegle prevelike količine sumpora u talini zahtjeva se nizak sadržaj sumpora u koksu (<0,70% S). Volatili bi trebali biti manji od 1.0%, a fiksni ugljik iznad 90%. U današnje vrijeme teži se ekonomičnijoj upotrebi odgovarajućih zamjena za određenu kvalitetu koksa, koje su u ograničenim količinama i jeftiniji (briketirani sitni koks).

2.5.2.2 Talitelji

Talitelji se koriste kako bi troska postala tekuća. Talitelji sadrže vapnenac ili dolomit čijim dodatkom u količini od 2–5%, stvara se dovoljno bazičnih spojeva poput kalcij-oksida i magnezij-oksida koji osiguravaju dovoljnu tečljivost troske kroz međuprostor koksa u gnijezdo kupolke te dalje niz žljebasti odvajač troske. Povremeno se koristi nekoliko specijalnih ili dodatnih talitelja koji daju određenu kvalitetu, a to su:

- *Soda (Na_2CO_3)* koja je snažno sredstvo za održavanje tekuće troske. Koristi se u briketima kao nadomjestak za vapnenac.
- *Fluorit (CaF_2)* koji je snažno fluidizacijsko sredstvo koji se koristi za čišćenje kupole od grumena pretjerano kisele troske. U visoko bazičnoj troski CaF_2 je potreban za održavanje tečljivosti. Međutim, prevelike količine fluorita mogu uzrokovati ekološke probleme.
- *Kalcij karbid (CaC_2)* koji ima višestruku ulogu služi za dezoksidaciju, povećanje sadržaja C, povećanje temperature te pospješuje stvaranje vrlo jakog talitelja CaO.

2.5.2.3 Sredstva za naugljičenje

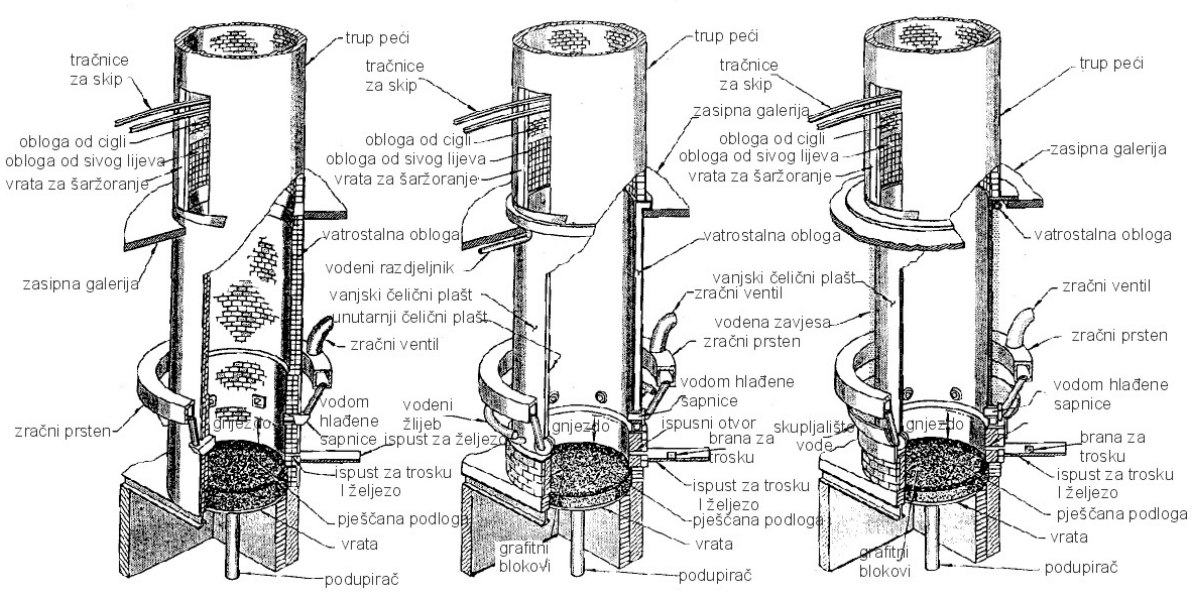
Sredstva za naugljičenje se dodaju s ciljem postizanja odgovarajućeg sadržaja ugljika u talini. Iskorištenje i topljivost ugljika ovisi o veličini čestica (manje čestice → brža topivost), temperaturi taline (viša temperatura → bolja topivost), vremenu (duže vrijeme → više otopljenog ugljika), udjelu pepela (višak pepela uzrokuje stvaranje troske koja onemogućuje otapanje grafitnih čestica u talini i o ekvalentu ugljika (što je niži ekvivalent ugljika i niža količina ugljika u talini bolja je i njegova topivost). Najčešće korištena sredstva za naugljičenje su grafitne elektrode, visokokvalitetni petrol koks i niskokvaliteni petrol koks.

2.6 Proizvodnja primarne taline

Uobičajeni postupak proizvodnje odljevaka od nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-18-LT sastoji se od proizvodnje primarne taline u kupolnoj peći hlađenoj vodom. Potom se talina dalje obrađuje i korigira u elektroindukcijskoj peći kako bi se postigla tražena kvaliteta. Slijedi odsuporavanje u loncu i metalurška obrada taline nodulatorom radi postizanja nodularnog oblika grafita te cijepljenje taline.

2.6.1 Taljenje u kupolnoj peći

Kupolne peći mogu taliti veliki raspon uložnih materijala, uglavnom otpadnog lijevanog željeza i čelika. Dijele se na konvencionalne i vodom hlađene kupolne peći. Korištenjem otpadnih materijala ljevačka industrija pridonosi zaštiti okoliša i ostvaruje veliku štednju prirodnih resursa. Kupolne peći su vertikalne cilindrične peći koje su opremljene žlijebom za izlijevanje taline na dnu. Na slici 13 prikazani su osnovni dijelovi konvencionalnih i vodom hlađenih kupolnih peći.



a) b) c)

Slika 13. Konvencionalna kupolna peć s obzidom od vatrostalne obloge (a). Vodom hlađena kupolna peć sa spremnikom za vodu ili s prskalicama (b i c) [10].

Kupolna peć hlađena vodom bez obloge ima dodatak obloge u zoni sapnica kako bi se zadovoljila odgovarajuća debljina obloge gnijezda kupolne peći direktno ispod sapnica.

Slika 13a) prikazuje tradicionalnu oblogu konvencionalne kupolne peći dok slika 13b) prikazuje ranije konstrukcije kupolne peći hlađene vodom. Voda koja ulazi u spremnik mora biti pod odgovarajućim tlakom da bi imala određenu brzinu i smjer kako bi došlo do pravilnog hlađenja te kako ne bi došlo do stvaranja velikih količina pare i brojnih vrućih mjesta. Ugrađeni spremnici ograničavaju pristup kod pojave vrućih mjesta [10].

Najčešće se koristi sistem hlađenja koji se sastoji od otvorenih vanjskih prskalica ili kaskadnog hlađenja (slika 13c). U samom vrhu kupolne peći bez obloge formira se na plaštu vodena zavjesa, koja se najčešće postiže pomoću prstenova za prskanje koji okružuju kupolnu peć. Ta vodena zavjesa hladi plašt i skuplja se u žljebu.

Kupolne peći hlađene vodom produžile su vrijeme rada peći, te znatno smanjile trošak remonta što je posebno izraženo kod bazičnih vodom hlađenih kupolnih peći. Gubici topline vodom hlađenog plašta iniciraju potrebu za većom količinom koksa da bi se održala tražena temperatura i kvalitetni uvjeti taljenja.

Moderne ljevaonice koriste tanku vatrostalnu oblogu unutar plašta hlađenog vodom. Ta tanka obloga omogućava određenu izolaciju koja sprječava gubitak topline i osigurava bolje iskorištenje koksa. Ovakva kombinacija tanke obloge i hlađenja vodom sve se više prihvaća u industriji.

Taljenje se odvija kroz nekoliko zona u koje je peć podijeljena. Zona neposredno uz sapnice je oksidacijska sve dok postoji višak kisika. Najtoplija zona gdje prevladava visok sadržaj ugljikova dioksida je blago oksidacijska. Redukcijska zona se najčešće nalazi u gornjem dijelu zone taljenja i zoni predgrijavanja gdje prevladavaju koks i ugljikov monoksid. Zone kupolne peći dijele se prema funkciji:

- zona predgrijavanja u gornjem dijelu kupolne peći u kojoj se uložni materijal predgrijava uz pomoć vrućih plinova dok se metal spušta u zonu taljenja,
- zona taljenja je uglavnom smještena od 508 mm do 1270 mm iznad sapnica, gdje se stvara maksimalna temperatura i tali metalni uložak,
- zona gnijezda kupolne peći skuplja rastaljeni metal i trosku dok kapaju kroz koks, akumuliraju u gnijezdu i otječu kroz ispusni otvor.

Kada se metalni uložak spušta, on prolazi kroz različite zone, kombinaciju redukcijskih, neutralnih i oksidacijskih zona te se raspada i polagano tali. Učinak atmosfere u kojoj se uložak nalazi je blago oksidacijski, ali varira ovisno o udjelu i reaktivnosti koksa te volumenu i brzini upuhanog zraka. Iako je kontrola kupolne peći složena, razumijevanje različitih kemijskih interakcija, točni podaci i precizna usporedba mogu pružiti dobru kontrolu, kvalitetu i efikasnost. Tako nastaje primarna talina koja se daljnjim tretiranjem odgovarajućim postupcima koji uključuju i dodavanje predlegura prelazi u odgovarajuću kvalitetu željeznog lijeva koju zahtjeva konačni proizvod – odljevak. Kupolne peći karakterizira visoka učinkovitost i ekonomičnost i namijenjena je serijskoj proizvodnji [10].

2.6.2 Taljenje u elektropeći

Toplina koja je dostatna za odvijanje procesa u elektropeći dobiva se pretvorbom električne energije pomoću elektroda ili pomoću struja koje su inducirane u metalnom ulošku. Elektropeći se dijele na elekrolučne i elektroindukcijske peći.

2.6.2.1 Elektrolučne peći

Elektrolučne peći su svojim karakteristikama nepovoljne za proizvodnju željeznog lijeva, posebice iz 100% čeličnog uloška.

2.6.2.2 Elektroindukcijske peći

Indukcijska peć je transformator. Protokom struje kroz glavnu (primarnu) zavojnicu inducira struju u sekundarnoj. Sekundarna zavojnica sastoji se od manjeg broj namotaja koji su postavljeni tako da se nalaze direktno uz kupku. Toplina nastala iz sekundarne struje se neposredno prenosi na okolinu, tj. zagrijava uložni materijal. Zbog sekundarne struje peći dijelimo na nisko, srednje i visoko frekventne. Niskofrekventivne peći imaju frekvenciju od 15 do 25 kHz, a obilježava ih transformator opremljen sa željeznom jezgrom. Frekvencija srednje i visokofrekventnih peći iznosi 400 do 10.000 kHz, bez prisutnosti željezne jezgre kod visokofrekventnih peći [11]. Kod srednjefrekventnih peći primarna zavojnica omotana je na jezgru od mekog željeza, dok sekundarni namotaj ima samo jedan zavoj koji okružuje kupku u obliku oluka. Primarni namotaj visokofrekventnih peći nema željeznu jezgru. Kao sekundarni namotaj ovdje služi sama kupka u kojoj se induciraju vrtložne struje i naglo joj povećavaju temperaturu.

2.6.3 Mehanizmi nukleacije grafita

Predlegura FeSi je danas najprimjenjivanije cjepivo za lijevana željeza, no čisti silicij i čiste FeSi legure su nedjelotvorne kao cjepiva te je bitna prisutnost pratećih elemente o kojima ovisi njihov potencijal nukleacije. Prateći elementi su uglavnom Ca, Al, Zr, Ba, Sr i Ti. Do danas uloga tih pratećih elemenata nije potpuno razjašnjena. U literaturi je tijekom godina prezentiran čitav niz teorija nukleacije grafita, od kojih su neke sažeto prikazane u nastavku.

2.6.3.1 Grafitna teorija

Eash je krenuo od pretpostavke da se nukleacija grafita pojavljuje epitelno s druge grafitne čestice zadržane u talini i proširio je na cjepiva bazirana na silicij [12]. Kasnije su Feest & ostali pokazali da ta teorija nije korektna i zbog toga su modificirali Esch-ov model pretpostavljajući da će zameci kristala biti sačuvani u talini sve do eutektičke temperature [13], osiguravajući da su stroncij i barij prisutni u dovoljnoj količini da spriječe ponovno otapanje grafita [14].

2.6.3.2 Teorija Si-karbida

Wang i Fredіksson zapazili su da se u talini u blizini otopljenih čestica FeSi formiraju kristali Si-karbida i grafitne čestice [15]. Postoje nehomogene raspodjele, tzv. lokalno prezasićenje, ugljika i silicija u talini nakon otapanja silicijevog karbida (SiC), što osigurava potrebnu pokretačku silu za homogenu nukleaciju grafita. Utjecaj slabljenja djelovanja cjepiva objašnjava se tako homogenizacijom taline s obzirom na silicij i ugljik preko konvekcije i difuzije [16].

2.6.3.3 Teorija karbida sličnih solima

Lux razmatra homogenu i heterogenu nukleaciju grafita i zaključuje da elementi kalcij, stroncij i barij stvaraju u talini tekućeg željeza karbide slične solima, tipa CaC_2. Pretpostavlja

se da je moguć direktni površinski ("epitaxial") prijelaz s CaC_2 rešetke na rešetku grafita bez većih promjena dimenzija rešetke. Pod tim uvjetima energija granične površine između nukleusa i podloge dovoljno je niska da dopusti ekstenzivnu nukleaciju grafita tijekom skrućivanja [17].

2.6.3.4 Teorija sulfid/oksid

Nekoliko istraživača sugeriralo je da se nukleacija grafita pojavljuje na česticama sulfida, oksida ili nitrida koje su nastale nakon dodatka cjepiva [18,19]. Lalich i Hitchings potvrđuju tu pretpostavku demonstrirajući važnost nemetalnih uključaka. Pronašli su da spojevi magnezij i kalcij sulfida djeluju kao mjesta nukleacije grafitnih nodula u žilavom lijevu obrađenom slitinama FeSiMg. Zaključili su da je većina nodula i rast grafita u žilavom lijevu povezana s nemetalnim uključcima njihovim oblikom i raspodjelom [20,21,22].

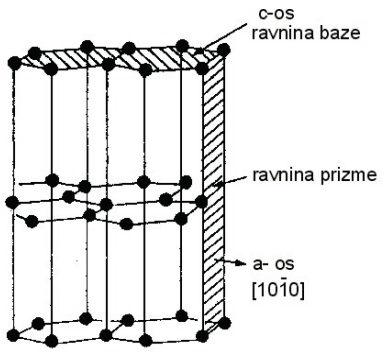
Pomoću elektronske difrakcije i rendgenske (X-ray) mikroanalize utvrđen je identitet katalitičkih čestica. Jacobsa & ostali posvetili su se određivanju prirode nukleusa i otkrivanju mogućih promjena u njihovom kemijskom sastavu i kristalnoj strukturi nakon obrade [23].

2.6.3.5 Nukleacija grafita u talini visoke čistoće

Dhindaw i Verhoeven proučavali su pod vakumom taljenu Fe-C-Si slitinu visoke čistoće, proizvedenu od ultračistog željeza [19]. Ekstenzivnim istraživanjima primjenom pretražne elektronske mikroskopije (SEM) i korištenjem nedisperzivne rendgenske analize pronašli su da atomi nečistoće nisu nikad detektirani u centru nodula, što sugerira da nukleacija grafita nije povezana s uključcima sulfida. Glavni učinak FeSi cjepiva baziranog na kalciju u komercijalnim željezima, je da pospješi heterogenu nukleaciju grafita stvaranjem metastabilnih karbida (CaC_2), dok je odgovarajuća funkcija nodulatora da djeluje kao čistač sumpora i kisika i da pospješi nodularnu morfologiju rasta grafita.

2.6.4 Mehanizam rasta grafita

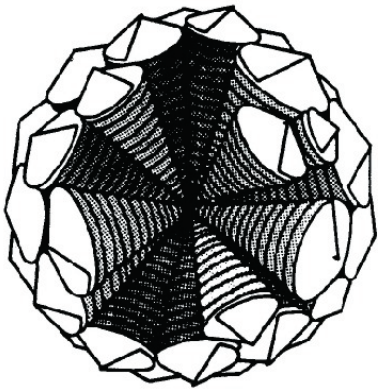
Grafit je prva faza koja nastaje u nadeutektičkim lijevanim željezima tijekom skrućivanja. On posjeduje visoku entropiju taljenja, a njegov je rast određen brzinom kojom različite strukture granične površine kruto-tekuće mogu inkorporirati atome ugljika. Rezultirajuća heksagonalna struktura okružena je sa šest prizmatičnih ravnina i dvije gusto slagane bazne ravnine, kako je prikazano slikom 14.



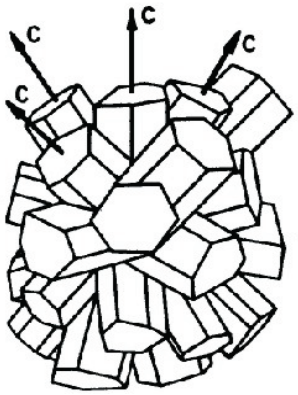
Slika 14. Struktura kristala grafita [4].

Pretpostavka je da se kod visoko čistih talina taljenih pod vakuumom, rast normalno pojavljuje duž osi ravnine s najnižom energijom granične površine u kontaktu s talinom. Što znači da normalni smjer rasta grafita u odsutnosti površinsko aktivnih elemenata treba ležati duž c-osi ravnine baze, rezultirajući tako nodularnim oblikom grafita.

U odsustvu površinski aktivnih elemenata, atomi ugljika dodaju se preferirano na ravnine baze. Taj rast u smjeru c-osi pojavljuje se od stepenice zavojne dislokacije koja presijeca graničnu površinu. Stepenica zavojne dislokacije postaje spiralna tijekom rasta kao što je prikazano na slici 15. Atomi se pridružuju na stepenicu spiralne dislokacije, a rezultirajuća rotacija proizvodi po okretaju rast za jednu stepenicu više. Nisko-energetska ravnina baze napreduje duž njene osi i proizvodi najnižu konfiguraciju slobodne energije talina-grafit.



Slika 15. Rast grafitnog sferolita dobiven iz brojnih gusto-slaganih spirala rotiranih iz zajedničkog centra [24]



Slika 16. Zvjezdasto grananje grafitne nodule ili sferolita [25].

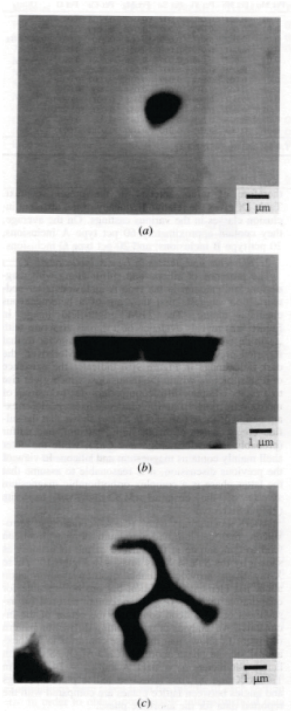
U prisustvu površinski aktivnih elemenata, poput primjerice kisika i sumpora, dolazi do njihove preferirane apsorpcije na visoko energetske ravnine prizme, reducirajući tako energiju granične površine tih ploha. To rezultira promjenom pravca rasta u smjeru ravnina s najnižom energijom granične površine tj. ravninom prizme.

Površinski aktivni elementi mogu biti apsorbirani na visoko energetskim ravninama prizme radi reduciranja energija granične površine u talini do onih vrijednosti ispod ravnine baze. Kad se to dogodi, brzina rasta duž osi prizme prelazi onu u smjeru baze, rezultirajući tako s rastom lističavog grafita.

Funkcija nodularizirajućih elemenata (npr. Mg, Ce itd.) je neutralizacija površinski aktivnih elemenata sposobnih za preferiranu apsorpciju na prizmatičnu ravninu grafita. Lista subverzivnih elemenata uključuje kisik, sumpor, olovo, telur i moguće još neke.

2.7 Klasifikacija uključaka u nodularnom lijevu

Uključci u nodularnom lijevu su podijeljeni u tri glavne kategorije što nam prikazuje slika 17.



Tip A uključaka, koji sadrže magnezij, kalcij, sumpor i silicij kao glavne konstituirajuće elemente.

Tip B uključaka, koji sadrže magnezij i silicij kao glavne konstituirajuće elemente.

Tip C uključaka, koji sadrže magnezij, fosfor i elemente rijetkih zemlje (cerij, lantan) kao glavne konstituirajuće elemente.

Slika 17. Tipovi uključaka u nodularnom lijevu [26].

Tip A uključaka, koji sadrže magnezij, kalcij, sumpor i silicij kao glavne konstituirajuće elemente su uključci uglavnom uglate ili fasetirane čestice smještene u centru grafitnih noduli u željeznoj metalnoj osnovi. Uključci tipa B su pravokutne čestice koje se također pojavljuju uglavnom u željeznoj osnovi. Konačno, uključci tipa C su uglavnom nepravilno oblikovane čestice smještene u interdendritnim područjima lijevanog željeza. U ispitanim odljevcima učestalost različitih vrsta uključaka približno sadrži 60 % tipa A uključaka, 20 % tipa B i 20 % tipa C. Nakon nodularizacije mogu nastati magnezij i kalcij sulfidi i silikati. Indikacije su da oksidna faza (npr. $MgO \times SiO_2$) može sadržavati značajnu količinu aluminij-oksida ($Al_2O_{3)}$ u krutoj otopini. Uz to nešto aluminija može ući u kompleksne produkte dezoksidacije oblikujući kompleksnije faze zajedno s magnezijem i silicijem (npr. $MgO \times Al_2O_3$ ili $MgO \times Al_2O_3 \times SiO_2$). Nakon cijepljenja s predlegurom fero-silicija koja sadrži kalcij, barij ili stroncij, A tip i B tip uključaka će neznatno promijeniti njihov kemijski sastav zbog stvaranja novih produkata reakcije na površini uključka [26].

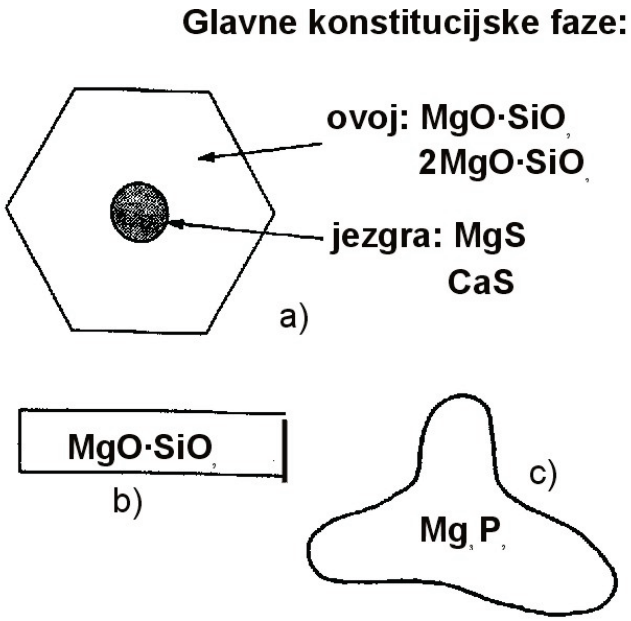
2.7.1 Priroda uključaka u nodularnom lijevu

Magnezij i kalcij silikati i sulfidi mogu nastati poslije nodularizacije. Oksidna faza (npr.$MgO \times SiO_2$) može imati određenu količinu Al_2O_3 u krutoj otopini. Iz čega proizlazi da

određene količine aluminija ulaze u kompleksne produkte dezoksidacije stvarajući još složenije faze sa magnezijem i silicijem ($MgO \times Al_2O_3$ ili $MgO \times Al_2O_3 \times SiO_2$).

Dupleks struktura tipa A uključaka (sa sulfidnom jezgrom i oksidnim ovojem) indicira da su u talini željeznog lijeva oksidi su puno nestabilniji od sulfida, te se tako pospješuje izlučivanje sulfida prije stvaranja oksida. Magnezij i kalcij jedni su od najjačih promotora sulfida u željeznom lijevu. Čestice sulfida imaju naknadno djelovanje kao mjesta heterogene nukleacije za okside, dajući tako karakterističnu dupleks strukturu uključaka. postojanje podstrukture unutar oksidnog ovoja daje nam do znanja da A tip uključaka sadrži različite faze. Ovisno o binarnom MgO-SiO_2 faznom dijagramu, enstatit ($MgO \times SiO_2$) može koegzistirati i biti postojan s forsteritom ($2MgO \times SiO_2$) preko vrlo širokog područja sastava. Zajedno s MgS i CaS poznati su po tome da tvore fasetirane kristale zato su ti oksidi glavne konstituirajuće faze u A tipu uključaka [26].

B tip uključaka su jednofazne čestice enstatita ($MgO \times SiO_2$). Ti oksidi se talože tijekom primarnog stupnja dezoksidacije zbog manjka količine moćnih MgS i CaS katalizatorskih čestica u talini. Nastajanje i rast stabilnih nukleusa odvija se fasetiranim načinom zbog anizotropije u brzini rasta između različitih kristalografskih ravnina. Slika 18. prikazuje tri tipa uključaka koji nastaju u žilavom lijevu nakon obrade magnezijem.



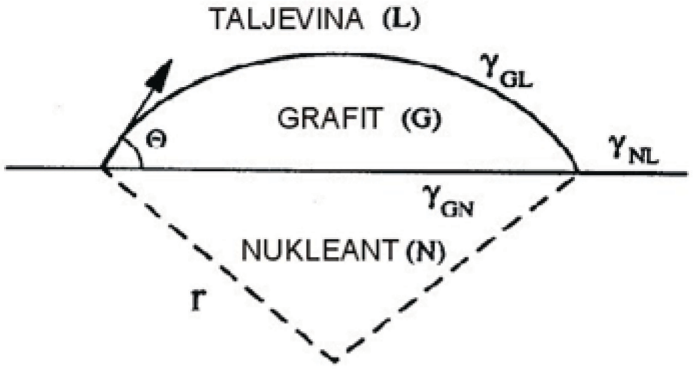
Slika 18. Glavne faze u uključcima tipa A, B i C nakon nodularizacije, a) A tip uključaka, b) B tip uključaka i c) C tip uključaka [27].

2.8 Cijepljenje taline nodularnog lijeva

Cijepljenje predstavlja način kontrole strukture i svojstava lijevanog željeza putem minimalizacije pothlađenja i povećanja broja grafitnih nodula tijekom skrućivanja [28]. Cjepivo se dodaje u tekuće željezo prije lijevanja, te osigurava prikladne faze za nukleaciju grafitnih nodula tijekom naknadnog hlađenja. Prijašnja cjepiva bila su bazirana na grafitu, leguri FeSi ili kalcijevom silicidu, no danas su najpopularnija cjepiva legure FeSi koje sadrže male količine elemenata kao što su Ca, Al, Zr, Ba, Sr i Ti [29].

2.8.1 Teorija heterogene nukleacije

Heterogena nukleacija grafita važan je aspekt metalurgije lijevanih željeza. Klasičan model za heterogenu nukleaciju prikazan je shematski na slici 19.



Slika 19. Shematski prikaz heterogene nukleacije [30].

Ovdje grafitna faza (G) raste s nukleantima (N), a oblik grafitne faze je segment kugle polumjera (r) i kuta dodira (q). Energije graničnih površina između triju faza, grafita (G), nukleanta (N) i taline (L) su g_{GN}, g_{GL} i g_{NL}. Između energija graničnih površina postoji sljedeći odnos:

$$g_{GL}\cos q + g_{GN} = g_{NL}$$

Promjena slobodne energije (DG), povezana je s nastankom grafitnog nukleusa. Ta konfiguracija dana je pomoću izraza:

$$DG = -V_G\,DG_V + A_{GL}g_{GL} + A_{GN}g_{GN} - A_{GN}g_{NL} = f(q)\,(-4/3p\,r^3 DG_V + 4p\,r^2\,g_{GL})$$

gdje su:
V_G - volumen grafita,
DG_V - slobodna energija nastanka grafita,
A_{GL} i A_{GN} (A akomodacijski faktor) - područja graničnih površina grafit-talina i grafit-nukleant,
$f(q)$ - takozvani faktor oblika koji je definiran kao:

$$f(q) = \frac{(2+\cos q)(1-\cos q)^2}{4}$$

r* - kritični polumjer stabilnog nukleusa, koji se dobije deriviranjem jednadžbe s obzirom na r i izjednačavanje s nulom:

$$r^* = -\frac{2g_{GL}\sin q}{DG_V}$$

Odgovarajuća vrijednost kritične barijere slobodne energije, ΔG^*, dana je tada kao:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma_{GL}^3}{3\Delta G_V^2} f(\theta) = \frac{C_1}{(\Delta T)^2} f(\theta)$$

gdje je ΔT je pothlađenje i C_1 je kinetička konstanta, koja je karakteristika sustava koji se razmatra.

Kada je kut dodira $\theta = 0$, grafitni nukleus će potpuno močiti podlogu, što znači da ne postoji energetska barijera te nukleacije. Brzina nukleacije (N - broj nastalih grafitnih nukleusa po jedinici vremena i volumenu) je u pravilu povezana s kritičnom barijerom slobodne energije (ΔG^*) preko sljedeće jednadžbe:

$$N = nN_V \exp\left[-\frac{(\Delta G_D + \Delta G^*)}{kT}\right]$$

gdje su:
n - faktor učestalosti (frekvencije),
N_V - ukupni broj mjesta heterogene nukleacije po jedinici volumena i
ΔG_D - energija aktivacije difuzije atoma kroz graničnu površinu nukleusa.

Budući je u talini ΔG_D zanemariva u usporedbi s ΔG^*, brzina nukleacije grafita određena je s ΔG^*.Vrijednost ΔG^* (ili ΔT) u pravilu ovisi o kristalografskom neslaganju odnosno odstupanju između podloge (supstrata) i nukleirane krutine. Odstupanje se može definirati kao:

$$\delta = \Delta a_0 / a_0$$

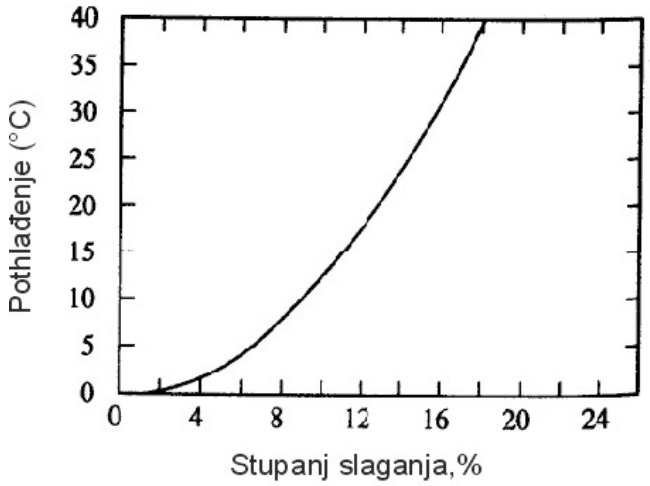
gdje su:

Δa_0 - razlika između parametara rešetke podloge i nukleirane krutine za nisko indeksne ravnine,
a_0 - parametar rešetke nukleirajuće faze.

Srednja vrijednost faktora koji predstavlja plošno odstupanje može se izračunati na slijedeći način:

$$\delta(5) = \frac{\delta_1 + \delta_2 + \delta_3}{3} x100$$

gdje su δ_1, δ_2, i δ_3 odstupanja izračunata duž tri smjera najnižih indeksa unutar 90 stupnjeva kvadranta ravnina nukleirane krutine i podloge. U praksi, pothlađenje ΔT, tijekom skrućivanja žilavog lijeva varira obično od 2 do 10°C, ovisno o debljini stjenke i raste jednolično s porastom vrijednosti odstupanja plohe rešetke (δ), kao što je prikazano na slici 15. Rezultat na slici pokazuje da je plošno odstupanje rešetke između cjepiva i grafita reda veličine 3 do 10 %, a tako niske vrijednosti karakteristične su za koherentne i semikoherentne granične površine.



Slika 20. Pothlađenje u zavisnosti od plošnog odstupanja rešetke [29].

2.9 Reakcije u talini nodularnog lijeva tijekom cijepljenja

Cijepljenje legurom FeSi koja u sebi sadrži Ca, Ba ili Sr, A tip i B tip uključaka će gotovo neznatno promijeniti kemijski sastav radi nastanka novih produkata reakcije na površini uključka. Kompleksni silikati mogu se pojaviti kao posljedica reakcije između Ca, Sr ili Ba i otopljenog kisika i silicija u talini željeznog lijeva ili prilikom reakcije zamjene s magnezijem:

$$MgO \cdot SiO_2\ (s) + X \rightarrow XO \cdot SiO_2\ (s) + Mg$$
$$2(2MgO \cdot SiO_2) + X + 2Al \rightarrow XO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 4Mg$$

gdje *X označava Ca, Sr ili Ba.

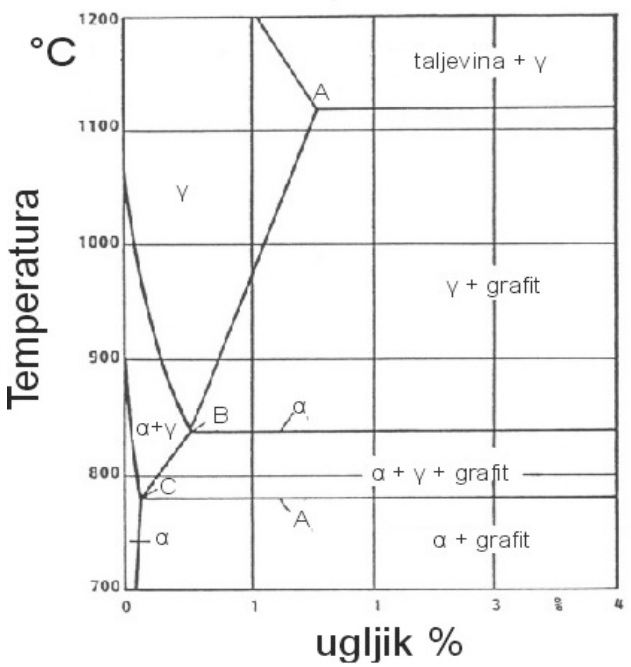
Na slici 21 prikazano je da se $XO \cdot SiO_2$ faza može pojaviti na površini A i B tipa uključaka. Pritom se Ca, Sr i Ba cijepljenjem dodaju u dovoljnim količinama. Stvaranje $XO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ je uglavnom vezano uz A tipom uključaka i zavisi najčešće od postojanosti slobodnog aluminija u talini. Imajući u vidu činjenicu da se različiti silikati Ca, Sr i Ba; tipa $XO \cdot SiO_2$ i $XO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ su faze koje pospješuju stvaranje grafita tijekom skrućivanja. Stoga ne iznenađuje da većina suvremenih komercijalnih cjepiva za nodularni lijev sadrži malu količinu aluminija (uobičajena koncentracija 0,5 i 1,0 mas. % Al).

Slika 21. Promjene površine A i B tipa uključaka nakon cijepljenja [26].

2.9.1 Pretvorba ili transformacija austenita

Osnovna zadaća legiranja je djelovanje na pretvorbu austenita. Legirajući elementi mogu se podijeliti na one koji pri pretvorbi austenita pospješuju stvaranje slobodnog ferita, takozvani feritizirajući elementi, one koji pospješuju nastajanje perlita, takozvani perlitizirajući elementi, te one koji svojim utjecajem na usitnjavanje perlita doprinose povećanju čvrstoće.

Djelovanje legirajućih elemenata najbolje se može objasniti na dijagramu stanja. Na slici 22 prikazan je presjek ternarnog dijagrama stanja temperatura-koncentracija, sistema Fe-C-Si kod 2% Si. Ono što je posebno u tom dijagramu je područje ferit (a) + austenit (g) + grafit, ono dijeli austenitno polje od feritnog. Granice faza označene su temperaturom a_T, za početak pretvorbe austenita u ferit + grafit, i A_1 kao eutektoidnom temperaturom. Ovo trofazno područje naziva se "perlitni interval", premda se taj naziv može smatrati krivim, jer se perlit u tom intervalu ne stvara. To trofazno područje, koje ne postoji u binarnom sistemu Fe-C, pojavljuje se dodatkom silicija, kao trećeg elementa. Važno je za primijetiti da dodatak silicija u ternarnom sistemu ne dozvoljava stvaranje željeznog karbida (cementita – Fe_3C) kao jedne od faza binarnog sistema Fe-C.



Slika 22. Presjek ternarnog dijagrama stanja sistema Fe-C-2% Si [9].

2.9.1.1 Stvaranje ferita

Djelovanja legirajućih dodataka može se najbolje vidjeti iz razmatranja postupka pretvorbe pri hlađenju od solidus temperature. Pri solidus temperaturi sastoji se mikrostruktura od austenita i grafita, pri čemu austenit sadrži otprilike 1,5% C (točka A na slici 22).

Daljnjim hlađenjem smanjuje se topljivost ugljika u austenitu, što se može zaključiti iz zakošenog toka fazne granice g/ (g + grafit), na slici 22. Prema tome, nailazimo pri hlađenju sa solidus temperature na a_T temperaturu na značajnu grafitizaciju, koja kao rezultat ima zadebljanje grafitnih lamela/listića. To izdvajanje ili dezintegracija oko 1% ugljika iz austenita slijedi liniju A-B na slici 22.

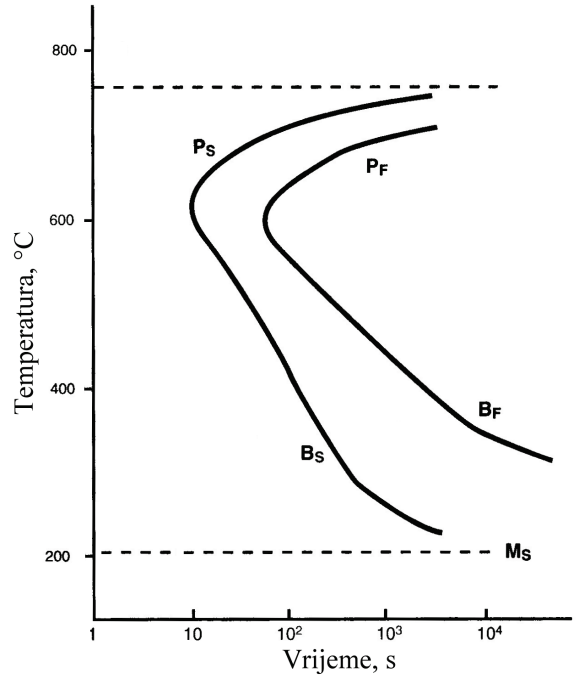
Pri hlađenju ispod a_T temperature dolazi do daljnje grafitizacije, pri čemu se austenit transformira u ferit + grafit, sve dok se ne dostigne temperatura A_1 i dok se sav austenit ne raspadne u ferit + grafit (točka C na slici 22). Time se pri hlađenju pod ravnotežnim uvjetima dobiva potpuno feritna mikrostruktura, što ujedno objašnjava zašto su debelostijeni odljevci, koji se polagano hlade, više feritni od tankostijenih.

2.9.1.2 Stvaranje perlita

Ferit i grafit su doduše pod ravnotežnim uvjetima produkti transformacije austenita, premda se austenit može također transformirati putem eutektoidne pretvorbe ispod A_1 temperature. Perlit se stvara samo pod neravnotežnim uvjetima, kad po dostizanju A_1 temperature postoji još zaostalog austenita. No, to ne znači da se ispod A_1 temperature neće dalje stvarati ferit, što se može u potpunosti postići polaganijim hlađenjem.

Postojanje zaostalog austenita određeno je u velikoj mjeri sadržajem ugljika u austenitu. Svako djelovanje, koje sprječava difuziju ugljika, odnosno grafitizaciju, pri hlađenju sa solidus temperature do područja pretvorbe u perlit (hlađenje ispod A_1 temperature), povećava spremnost ka zaostajanju zaostalog austenita. Zbog toga brzo hlađenje i grubi raspored grafita pogoduje stvaranju perlitne mikrostrukture.

Utjecaj brzine hlađenja na raspad austenita posebno je uočljiv iz tzv. TTT-dijagrama kontinuiranog hlađenja, slika 23. S bržim hlađenjem kroz područje pretvorbe (lijeva krivulja na slici 23.) izbjegava se slobodni ferit i dobiva potpuno perlitna struktura. S polaganijim hlađenjem (desna linija) stvara se nešto ferita prije dostizanja A_1 temperature, a nakon završene pretvorbe mikrostruktura metalne osnove se sastoji od mješavine ferita i perlita.



Slika 23. TTT-dijagram nelegiranog nodularnog ljeva [2]

Oznake na TTT-dijagramu su :
P_S – početak stvaranja perlita, P_F – završetak stvaranja perlita, B_S – početak stvaranja bainita, B_F – završetak stvaranja bainita, M_s – temperatura početka stvaranja martenzita.

2.9.1.3 Utjecaj legirajućih elemenata na stvaranje ferita i perlita

Silicij doprinosi stvaranju ferita pomoću trofaznog područja u kojem postoje jedan uz drugog ferit i austenit. Osim toga silicij smanjuje topivost ugljika u austenitu što povećava brzinu rasta slobodnog ferita, jer manje ugljika mora napustiti austenit, da bi se omogućio rast ferita. Dodatak silicija pomiče trofazno područje u smjeru viših temperatura i proširuje interval između a_T i A_1 temperature, tako da za danu brzinu hlađenja stoji na raspolaganju više vremena za difuziju ugljika.

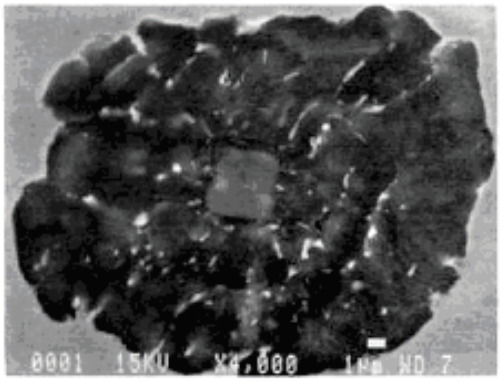
Legiranje najočitije djeluje na kinetiku austenitne pretvorbe u perlit, bainit ili martenzit - koja se također označava kao prokaljivost. Pri kontinuiranom hlađenju postiže se povećana prokaljivost pomicanjem početka austenitne pretvorbe prema dužim vremenima i nižim temperaturama. Perlit, stvoren pri nižim temperaturama je sitniji i zbog toga čvršći, tvrđi, otporniji na trošenje. Slično usitnjavanje perlita i očvršćivanje perlita postiže se vrućim istresanjem kalupa i ubrzanim hlađenjem.

Legirajući elementi imaju odgovarajuća svojstva, koja dolaze do izražaja za vrijeme skrućivanja i hlađenja. Također je važno da svaki element pod određenim okolnostima može imati i negativni utjecaj, koji poništava prednosti dodatka tog elementa. Drugi legirajući elementi mogu se upotrijebiti da s djelovanjem suprotnim od silicija postignu potpuno perlitnu strukturu [2].

Legirajući elementi utječu na stabilnost austenita na dva načina: mijenjajući fazne granice koje djeluju na stabilnost austenita te putem povećanja topljivosti ugljika u njemu. Pojedini elementi, kao kositar, antimon, arsen i bakar, koncentriraju se na graničnim površinama austenit-grafit stvarajući tako barijeru migraciji ugljika i izdvajanje grafita. Ovime se sprječava grafitizacija, odnosno zaustavlja se ugljik u krutoj otopini austenita i time pospješuje perlitizacija.

Tako mangan, kao i nikal, proširuju austenitno područje snizujući a_T i A_1 temperature. Brzina stvaranja ferita sporija je kod nižih temperatura, jer brzina difuzije ugljika opada s opadanjem temperature.

Pojedini elementi (karbidotvorci) pospješuju stabilnost austenita putem povećanja topljivosti ugljika u njemu. Tako mangan i krom smanjuju aktivitet ugljika u austenitu i time povećavaju topljivost ugljika. Na osnovu njihovog visokog kemijskog afiniteta prema ugljiku, koji je prisutan i pri hlađenju s a_T temperature u krutoj otopini, sprječava se grafitizacija i stvaranje slobodnog ferita.



Slika 24. Nukleacija grafita na uključcima A tipa [10]

Drugi tzv. karbidotvorni elementi, kao npr. molibden, imaju samo manji učinak na stabilnost austenita, premda izrazito doprinose jačanju perlita putem efekta usitnjavanja perlita. Pojedini elementi jaki su u sprječavanju stvaranja slobodnog ferita, dok su drugi djelotvorniji u sprječavanju stvaranja perlita. Dodatak perlitizirajućih elemenata, poput kositra, arsena i antimona nemaju gotovo nikakav utjecaj na usitnjavanje perlita. Drugi poput kroma, bakra i nikla, zahtijevaju velike dodatke ako se želi postići evidentno povećanje čvrstoće putem usitnjavanja perlita. Mangan, po svojem djelovanju na prokaljivost leži između tih elemenata, premda je njegova primjena često ograničena na osnovno uspostavljanje ravnoteže Mn-S. Vanadij i molibden imaju daleko najveći utjecaj na prokaljivost i zato su potrebni samo manji dodaci tih elemenata da se postigne evidentan učinak očvršćivanja preko usitnjavanja perlita [2].

2.10 Osnovne reakcije pri proizvodnji nodularnog lijeva

Reakcije koje se odvijaju u talini lijevanog željeza tijekom obrade magnezijem, opisane su kao reakcije odsumporavanja i dezoksidacije. Tijekom obrade s magnezijem otopljeni sumpor i kisik vežu za nodularizirajuće elemente stvarajući sulfidne i oksidne spojeve [31].

Istraživanja su pokazala da mali sadržaji otopljenog sumpora i kisika mogu uzrokovati smanjenje nodularnosti grafita te ih se zbog toga mora djelotvorno ukloniti iz otopine. Uklanjanje se vrši dodatkom elemenata s velikim afinitetom prema sumporu i kisiku, kao što je primjerice magnezij [15]. Magnezij sa sumporom u talini tvori sulfide, a reakcija je sljedeća:

$$Mg + S = MgS_{(s)}$$

Nastali magnezijev sulfid (MgS) je stabilni sulfidni spoj sa slobodnom energijom stvaranja DG=-232 kJ i točkom taljenja od 2000°C. Prema tome, vrlo će malo ostati otopljenog sumpora u talini nakon pravilnog dodatka magnezija. Izlučivanje i raspodjela ovakvih sulfidnih spojeva ovisit će isključivo o tipu primijenjenog sredstva za obradu i postupku obrade. Osim magnezija, u kontroliranim količinama dodaju se također kalcij i cerij da bi vezali dio raspoloživog sumpora [31].

U svim baznim talinama lijevanog željeza prisutan je otopljeni kisik koji se također mora ukloniti kako bi se dobila uspješna nodularizacija grafitne faze. Količina otopljenog kisika može varirati, što ovisi o procesu taljenja i primjenjenom metalnom ulošku, a ovisno o tome varira i količina nodularizirajućeg elemenata potrebnog za vezanje kisika.

Dodatkom magnezija u talinu nastaju oksidni i silikatni spojevi prema sljedećim reakcijama [31]:

$$\left.\begin{array}{l} Mg + O = MgO_{(s)} \\ Mg + Si + 3O = MgSiO_{3(s)} \\ 2Mg + Si + 4O = Mg_2SiO_{4(s)} \end{array}\right\}$$

Produkti reakcije ovise o nodularizirajućem sredstvu i postupku obrade. Čisti magnezijev oksid (MgO) je prevladavajući produkt pri dodatku Mg-metala, dok su pri dodatku FeSiMg legure koja sadrži oko 45% silicija, prevladavajući produkti silikati enstatit i forsterit.

Silikati i magnezijev oksid su najstabilniji poznati oksidni spojevi, što znači da će male količine kisika ostati otopljene u talini nakon odgovarajućeg dodatka magnezija.

Njihova stabilnost, odnosno slobodna energija stvaranja, DG i točke taljenja su sljedeće [31]:

MgO	DG= -401 kJ	T_m=2830°C	-magnezij oksid
$MgSiO_3$	DG= -1060 kJ	T_m=1580°C	-enstatit
Mg_2SiO_4	DG= -1490 kJ	T_m=1900°C	-forsterit

2.10.1 Izračunavanje potrebne količine predlegure za obradu taline

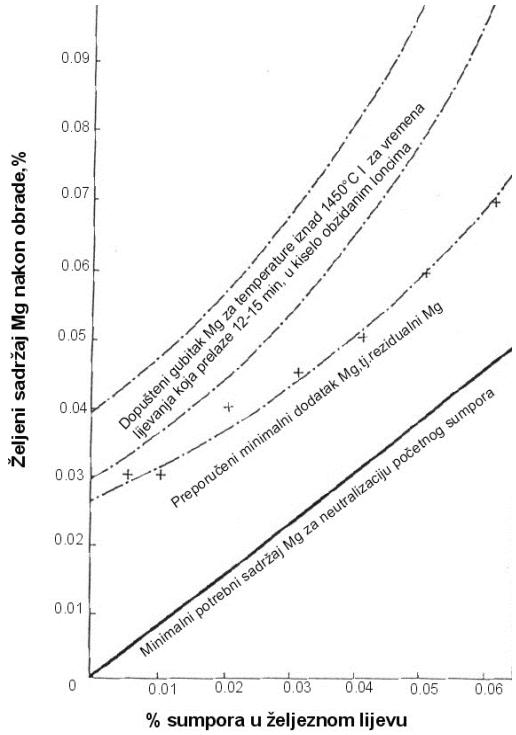
Za izračunavanje potrebne količine magnezija za postizanje djelotvorne nodularizacije, potrebno je računati količinu otopljenog magnezija, magnezija potrebnog za reakcije dezoksidacije i odsumporavanja te gubitak magnezija zbog isparavanja. S obzirom da je postotak kisika nepoznat i vrlo nizak, mala je potreba za dezoksidacijom te se prema tome koristi sljedeća jednadžba za izračunavanje potrebnog magnezija:

$$Mg_{predslitina} = \frac{\%S \times 0.76 + Mg_{(GGG)} \times 10^4}{Mg_{(iskorišteni)} \times Mg_{(predslitine)}}$$

gdje su:

Mg predslitine - količina Mg u % predslitine
S - sadržaj sumpora u osnovnoj talini, %
Mg (GGG) - potrebna količina Mg u odljevku, %
Mg iskorišten - iskorišteni Mg nakon obrade taline, %
Mg predslitine - količina Mg u predslitini, %.

U vrlo čistim legurama željezo-ugljik-silicij mogu se razviti strukture sa sferoidnim grafitom uz manje od 0,01% rezidualnog magnezija. Međutim, pod praktičnim uvjetima u ljevaonici sumpor je prisutan u značajnijem nivou i bitno je, uz zadržavanje stvarnog sadržaja magnezija, napraviti toleranciju za neutralizaciju neke količine sumpora prisutne u talini. U praksi je uobičajeno dopustiti 0,02% viška magnezija + iznos magnezija za neutralizaciju sumpora. Uobičajeni prihvaćeni sadržaj rezidualnog magnezija u nodularnom lijevu je 0.03-0,06%. Na slici 25 prikazan je dijagram za određivanje minimalnog sadržaja magnezija obzirom na sumpor u polaznoj ili osnovnoj talini.



Slika 25. Odnos početnog S i sadržaj Mg u talini nakon obrade [31].

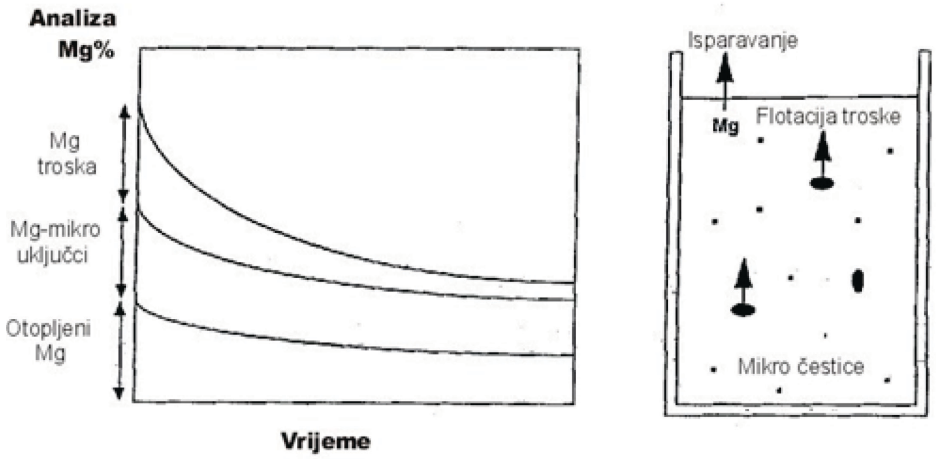
2.10.2 Rezidualni magnezij i slabljenje djelovanja (gubitak) magnezija

Rezidualni sadržaj magnezija se u većini ljevaonica nodularnog lijeva određuje spektografima ili spektrometre. U svakoj ljevaonici utvrđuje se donja granica magnezija koja osigurava traženi stupanj nodularnosti u odljevcima. Granice mogu varirati ovisno o ljevaonicama, prema iskustvu jedne ljevaonice moguće je postizanje izvanredne nodularnosti s 0,025% magnezija, dok druga može trebati 0,06% magnezija [31].

Ukupni rezidualni sadržaj magnezija u nodularnom lijevu sastoji se od otopljenog magnezija, mikročestica koje sadrže magnezij te povremenih čestica troske ili oksida magnezija koje variraju zbog različitih uvjeta obrade što rezultira razlikama rezidualnog magnezija. Zbog nemogućnosti razdvajanja ovih doprinosa, analize magnezija daju i otopljeni i vezani magnezij.

Primijenjena tehnika uzorkovanja drugi je važan faktor koji djeluje na vrijednosti rezidualnog magnezija. Ako se uzorak uzme s vrha lonca i iz posljednjeg ostatka taline koja se treba lijevati utvrditi će se različiti nivoi magnezija. Mikročestice i čestice troske isplivati će iz taline sukladno Stockes-ovom zakonu, veće čestice isplivati će mnogo brže nego manje. Tijekom vremena to će rezultirati nehomogenošću nemetalnih uključaka u lijevu te će varirati i rezidualni magnezij kao funkcija vremena i mjesta uzimanja uzorka.

Na slici 26. prikazan je rezidualni magnezij te slabljenje djelovanja magnezija u talini.



Slika 26. Rezidualni Mg i slabljenje djelovanja Mg [31].

Slabljenje djelovanja, gubitak ili odgor magnezija dobro je poznat fenomen koji se pojavljuje u nodularnom lijevu tijekom držanja obrađenog metala. Slabljenje djelovanja magnezija karakterizirano je kontinuiranim smanjenjem analitičkog ili rezidualnog nivoa magnezija tijekom vremena.

Flotacija čestica objašnjava slabljenje djelovanja magnezija, a ako čestice troske isplivaju na površinu rezidualni magnezij u željezu nesumnjivo će pasti. Manje mikročestice neće mnogo doprinijeti slabljenju budući one isplivavaju vrlo malim brzinama. Slabljenje djelovanja magnezija će također dati pozitivan doprinos čišćenju taline budući ono predstavlja uklanjanje troske i oksida na površini.

2.10.3 Problemi dodavanja magnezija u talinu lijevanog željeza

Dodatak magnezija i njegovih legura u talinu lijevanog željeza izaziva niz problema, koji još uvijek nisu prevladani sa do sada razvijenim postupcima obrade odnosno modificiranja taline.

Niska topivost - magnezij je samo neznatno topiv u tekućem i krutom lijevanom željezu, tako da je uporaba legura baziranih na željezu onemogućena.

Nisko vrelište - vrelište magnezija je na 1107°C, što je značajno niže od temperature rastaljenog željeza koje se obrađuje. Ta činjenica, uz visoki tlak para magnezija pri temperaturi obrade taline, sprječava polagano otapanje magnezija, a rezultira žestokim gibanjem, pa čak i burnim reakcijama prilikom dodavanja magnezija u rastaljeno željezo.

Niska relativna gustoća - relativna gustoća ili "specifična težina" magnezija je samo 1,74 g/cm^3, u usporedbi s vrijednošću za rastaljeno lijevano željezo s više od 7 g/cm^3. Flotacija odnosno isplivavanje magnezija ili njegovih slitina rezultira površinskim isparavanjem i oksidacijom, smanjujući tako učinak obrade taline.

Dim - bilo koji gubitak magnezija u atmosferu rezultira stvaranjem velike količine dima u obliku magnezijevog oksida. Premda dim u normalnim okolnostima nije toksičan, rezultira

nepovoljnim radnim uvjetima ako se ne instalira adekvatna oprema za izvlačenje tj. odsisavanje dima.

Stvaranje troske (dross*)* - tijekom obrade taline magnezijem, stvaraju se sulfidi i oksidi koji mogu ostati suspendirani u talini stvarajući greške u obliku uključaka troske u proizvedenim odljevcima. Uz to, magnezijem bogat oksidni površinski film koji se konstantno stvara na površini obrađenog metala može rezultirati uključcima u odljevku.

2.10.4 Procesi tijekom obrade taline magnezijem

a) Otapanje magnezija (slitine ili čistog magnezija) [32];

$$Mg_{(s)} \rightarrow Mg_{(l)} \rightarrow Mg_{(g)} \rightarrow [Mg]$$

b) Reakcije magnezija;
- u talini:

$$[Mg] + [O] \rightarrow (MgO)$$
$$[Mg] + [S] \rightarrow (MgS\ [Mg] + 2/3[N] \rightarrow 1/3(Mg_3N_2)$$

- s atmosferom:

$$[Mg] + O_{2\ (zrak)} \rightarrow (MgO)\ [Mg] + N_{(zrak)} \rightarrow (Mg_3N_2)$$

- s vatrostalnom oblogom::

$$[Mg] + ½(SiO_2) \rightarrow (MgO) + ½[Si9]$$

c) Gubitak i nastanak topline;
   1. hlađenje lonca za obradu taline (gubitak topline kroz stjenke lonca, površine taline, zagrijavanja uređaja za potapanje),
   2. gubitak topline zbog plinova koji se oslobađaju (Mg-para),
   3. topline taljenja, uparavanja, otapanja, kao i topline reakcije.

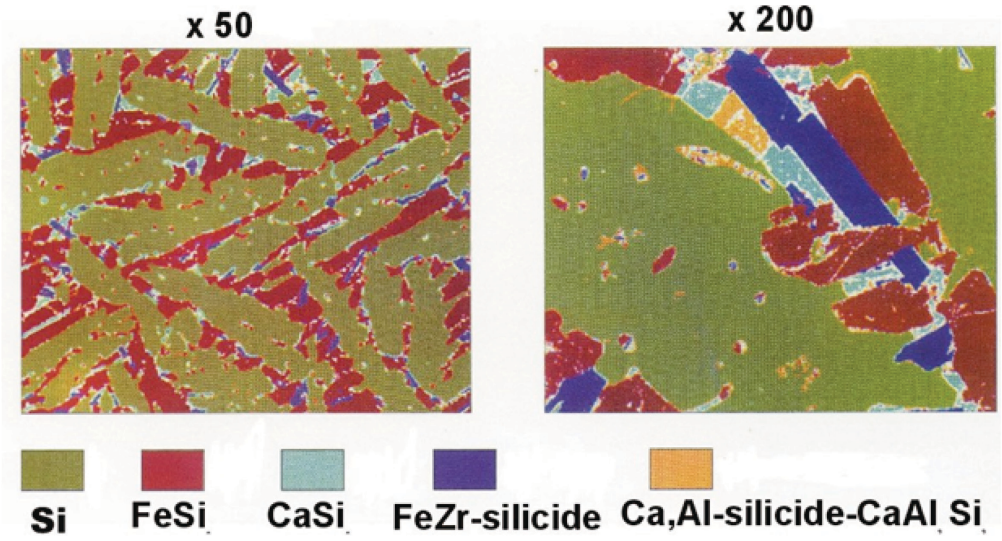
d) Izlučivanje i raspodjela produkata reakcije;
   Primjerice MgS, MgO, Mg_3N_2 te Mg i Si.

2.10.5 Dodavanje FeSiMg predlegure

Predlegura FeSiMg je prilično kompleksan materijal koji obuhvaća niz različitih faza. Tijekom taljenja takve legure u talini željeznog lijeva svaka faza djelovat će individualno s različitom reaktivnošću i brzinom otapanja. Na slici 27 prikazana je mikrostruktura FeSiMg s različito obojenim fazama.

Faza Mg_2Si je reaktivan spoj u talini željeznog ljeva, premda je njena reaktivnost relativno niska u usporedbi s čistim magnezijem u kontaktu s talinom. Otapa se tijekom oslobađanja određenog broja mjehurića magnezijevih para. Međutim, većina magnezija će zbog lokalno visoke koncentracije silicija, difundirati do najbližih atoma sumpora i kisika stvarajući sulfide i okside. Zbog reaktivnosti ove faze, dodaje se kalcij s ciljem snižavanja ukupne reaktivnosti legure. Stvorena Ca-Mg-Si faza je stabilniji spoj te će tijekom proizvodnje FeSiMg predlegure povećati ukupno iskorištenje magnezija [31].

Faze ferosilicija (FeSi i $FeSi_2$) otapaju se bez burne reakcije i omogućavaju da se talina u blizini otopljenih čestica FeSiMg legure lokalno obogati silicijem. Slobodna silicijeva faza u mikrostrukturi upućuje na suvišak silicija.

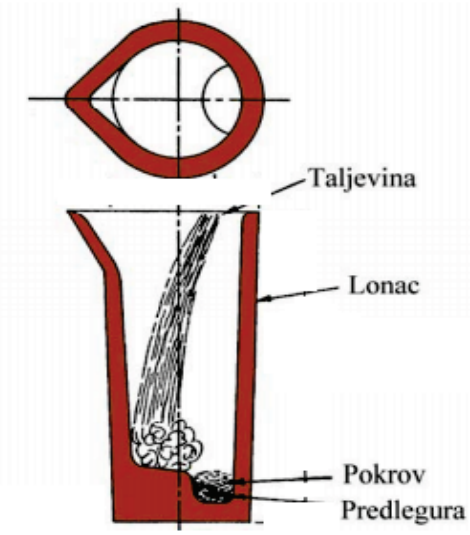


Slika 27. Mikrostruktura FeSiMg s identificiranim fazama [32]

2.11 Obrada primarne taline

Primarna talina mora na daljnu obradu kako bi se dobila određena kvaliteta taline koja se zahtjeva. Postupci obrade primarne taline se odvijaju najčešće u loncu npr. Sandwich postupkom, koji je jedan od najčešće primjenjivanih postupaka.

Sandwich postupak obrade taline je postupak u kojem se predlegura dodaje u džep na dnu lonca te se prekrije s čeličnom strugotinom koja iznosi od 2-3 % mase taline. Zadatak pokrova je da onemogući preburnu i svijetlu reakciju taline i predlegure te omogućuje postepenu reakciju magnezija i taline. Magnezij djeluje na talinu kao dezoksidator i desulfurizator. Produkt dezoksidacije je magnezijev oksid (MgO) koji se nakuplja na vrhu lonca u talini. Produkt desulfurizacije je magnezijev sulfid (MgS) koji se također skuplja na vrhu taline te prelazi u trosku. Magnezij se bolje iskorištava kada se u loncu već nalazi određena količina taline. Pritom iskoristivost magnezija iznosi oko 60% što zadovoljava zahtjeve proizvodnje nodularnog lijeva. Ovaj postupak se koristi zbog jednostavnosti postupka, niske cijene, konzistentnosti postupka i njegove fleksibilnosti. Nedostatci ovog postupka su velika količina dima i prašine što može rezultirati manjom iskoristivošću magnezija u usporedbi s ostalim sličnim postupcima [31].



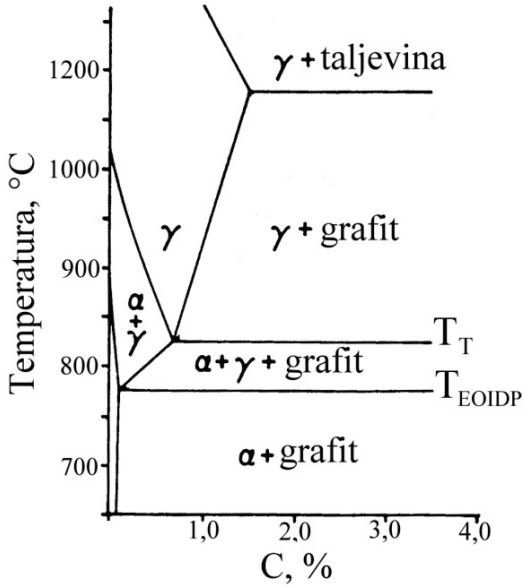
Slika 28. Sandwich postupak obrade taline [2].

Od ostalih postupaka valjalo bi spomenuti postupak obrade u loncu sa poklopcem (Tundish Cover postupak), postupak obrade u loncu propuhivanjem sa inertnim plinom (Osmose postupak), postupak obrade s punjenom žicom (Cored Wire postupak), postupak obrade u kalupu (In Mould postupak) te postupak protjecanja (Flotret postupak).

2.12 Pretvorba nodularnog lijeva u krutom stanju

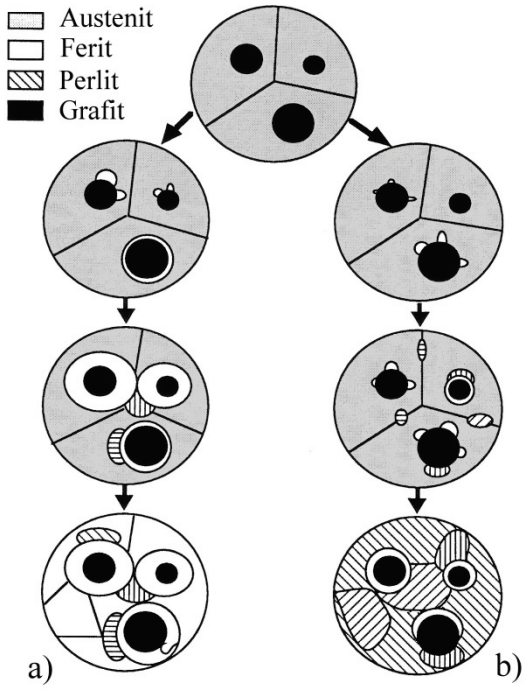
Nodularni lijev primjer je materijala gdje postignuta svojstva ovise o karakteristikama mikrostrukture. Ta je mikrostruktura određena djelomično tijekom skrućivanja, a djelomično tijekom hlađenja u području austenita (g) i austenit + ferit (g+a) [33, 34, 35]. U većini slučajeva grafitne nodule okružene su feritom, dok je ostatak metalne osnove perlit.

Na slici 29 prikazano je područje ravnotežnog faznog dijagrama Fe-C-Si sa sadržajem silicija od 2,0 %. Topivost ugljika u austenitu (g) smanjuje snižavanjem temperature.



Slika 29.Trofazni ravnotežni dijagram Fe-C-Si. [2]

Eutektoidna pretvorba je difuzijski kontroliran proces koji djelimo u dvije faze: stvaranje ferita (stabilna faza), odnosno stvaranje perlita (metastabilna faza) iz austenita. Pri sporom hlađenju taline nodularnog lijeva (ravnotežno skrućivanje) nastaje nastati ferit i kuglasti grafit. Snižavanjem temperature nastavlja se rast nodula zbog odbacivanja ugljika od strane prezasićenog austenita. Ugljik prelazi na postojeće grafitne nodule pa austenitno područje ostaje osiromašeno ugljikom. Broj nodula određen je tijekom skrućivanja i ne mijenja se tijekom eutektoidne pretvorbe. Feritna ovojnica raste pri difuziji ugljika od granične površine ferit/austenit kroz ferit do grafitnih nodula. Broj grafitnih nodula značajno utječe na udio ferita u nodularnom lijevu. Kako feritna ovojnica raste oko grafitne nodule stvara se ugljikom obogaćena zona na graničnoj površini ferit/austenit, što omogućuje rast perlita. Slika 30 prikazuje rast ovojnica pojedinih faza.



Slika 30. Rast ovojnice oko grafitne nodule prilikom nastajanja: (a) ferita i (b) perlita. [2]

Za željezni lijev brzina hlađenja koja se uspostavi tijekom skrućivanja i naknadnog hlađenja značajan je faktor razvoja mikrostrukture. Utjecaji brzine hlađenja su poprilično kompleksni s obzirom na to da ovaj parametar djeluje na morfologiju grafita i model segregacije legirajućih elemenata unutar austenita te mijenja kinetiku naknadne transformacije austenita u ferit. Međutim, povećane brzine hlađenja pri skrućivanju općenito povećavaju broj grafitnih nodula i stupanj nodularizacije grafita u nodularnom lijevu zbog povezanog povećanja brzine nukleacije.

Sadržaj ferita u metalnoj osnovi nodularnog lijeva općenito ovisi o kemijskom sastavu željeznog lijeva, brzini hlađenja preko područja eutektoidne transformacije i volumnom udjelu i broju grafitnih nodula.

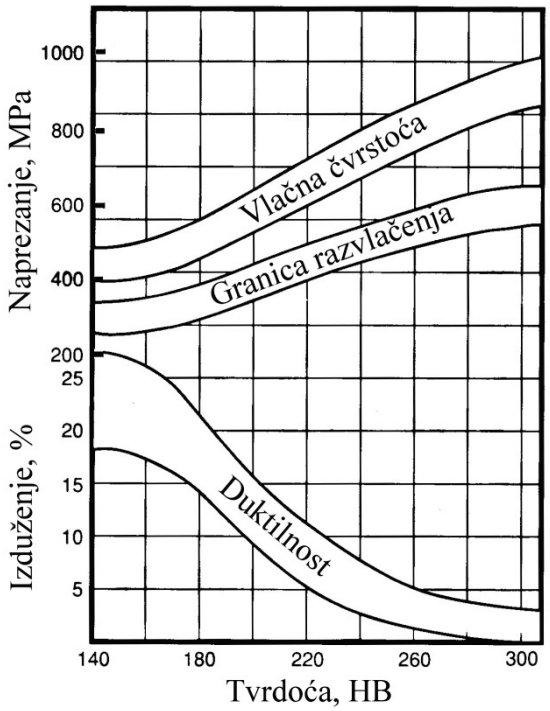
Legirajući elementi i brzina hlađenja također utječu na stvaranje ferita i perlita tako što snižavaju ili povećavaju temperaturu eutektodine pretvorbe. Bakar, krom i mangan snižavaju temperaturuu eutektoidne pretvorbe. Kositar i antimon mogu u potpunosti spriječiti stvaranje

ferita bez obzira na brzinu hlađenja gdje oni djeluju kao difuzijska barijera. Mangan, nikal i bakar snižavaju T_T i T_{EODIP} te smanjuju brzinu stvaranja ferita i pospješuju stvaranje perlita.

Brzina hlađenja djeluje na eutektoidnu pretvorbu tako da njezinim povećanjem dolazi do smanjenja feritnog i povećanja perlitnog udijela u mikrostrukturi.

2.13 Utjecaj metalne osnove na mehanička svojstva nodularnog lijeva

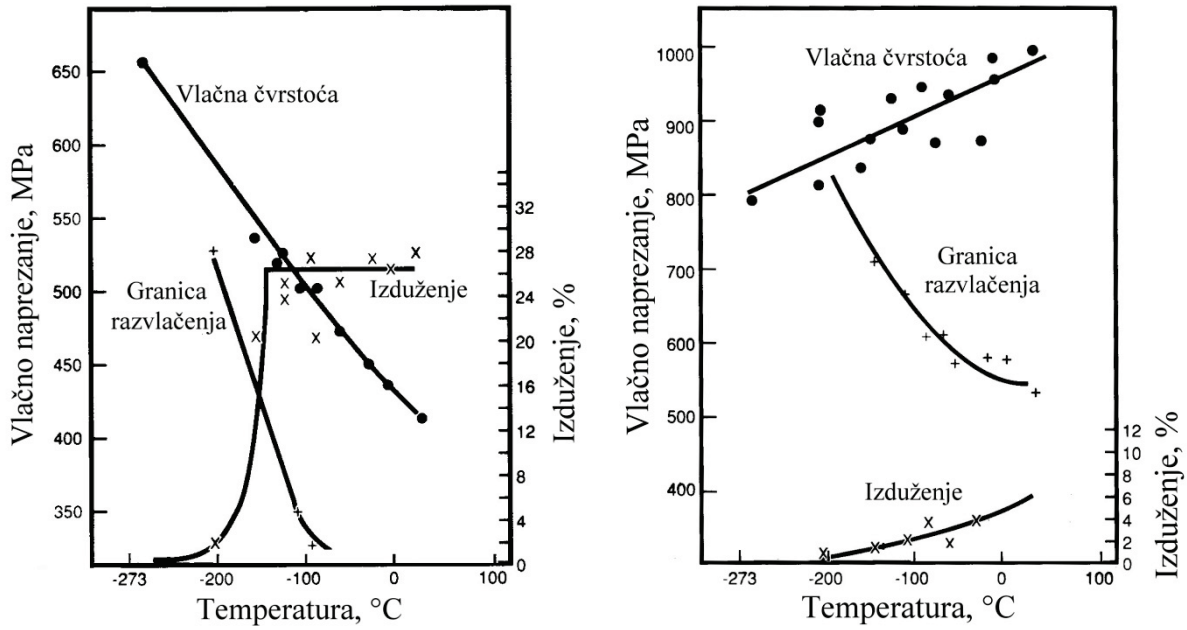
Mehanička svojstva nodularnog lijeva ovise o kemijskom sastavu i mikrostrukturi. Osim toga na razvoj svojstava utječu i uvjeti pri skrućivanju te hlađenju nakon skrućivanja ili naknadna toplinske obrada. Odnos mehaničkih svojstava nodularnog ljeva prikazan je slikom 31.



Slika 31. Odnos vlačne čvrstoće, tvrdoće i izduženja nodularnog lijeva [2]

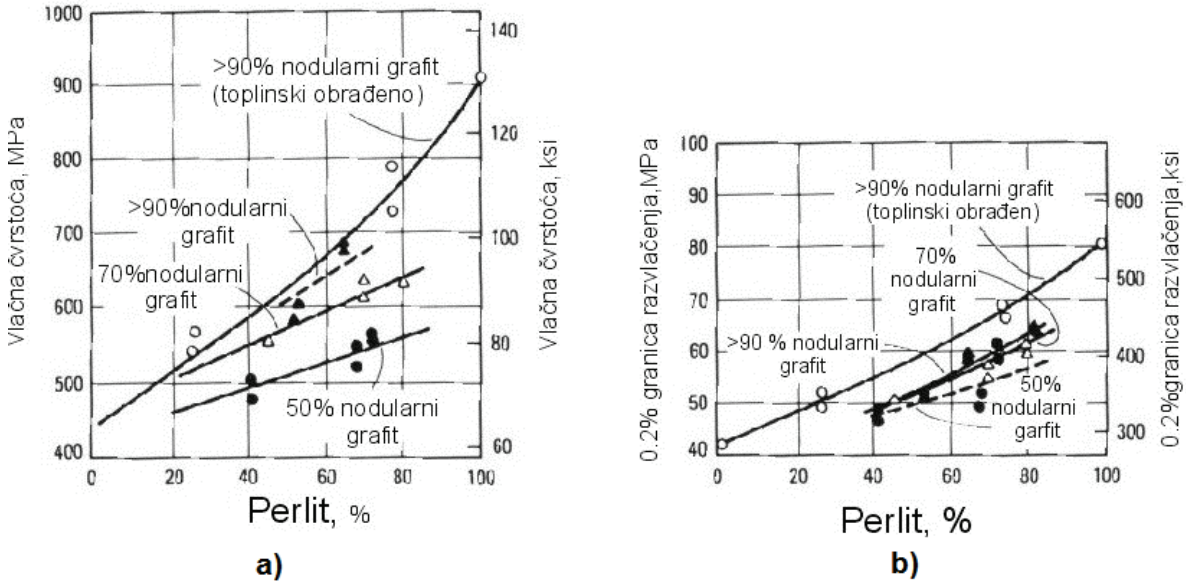
Vrijednosti vlačne čvrstoće perlitnog nodularnog lijeva mogu doseći i 900 MPa, dok se specijalnim postupcima toplinske obrade mogu postići vlačne čvrstoće i iznad 1000 MPa. Broj nodula i nodularnost imaju značajan utjecaj na svojstva nodularnog lijeva. Niska nodularnost i prisustvo degeneriranih oblika grafita negativno utječe na mehanička svojstva nodularnog lijeva. Feritni nodularni ljevovi imaju visoko izduženje i relativno nisku vlačnu čvrstoću te tvrdoću, dok je kod perlitnih nodularnih ljevova situacija obrnuta. S porastom vlačne čvrstoće raste granica razvlačenja i tvrdoća nodularnog lijeva, a smanjuje se izduženje i žilavost.

Feritni nodularni ljevovi posjeduju superiornu duktilnost pri niskim temperaturama u odnosu na perlitni nodularni lijev. S padom temperature raste vlačna čvrstoća i granica razvlačenja feritnog nodularnog lijeva. Vrijednosti ostaju konstantne do vrlo niskih temperatura, nakon čega slijedi oštar pad (slika 32a). Granica razvlačenja perlitnog nodularnog lijeva raste s padom temperature, uz istovremeni pad vlačne čvrstoće i izduženja (slika 32b).



Slika 32. Utjecaj temperature na vlačna svojstva a) feritnog nodularnog lijeva, b) perlitnog nodularnog lijeva [2].

Struktura metalne osnove (materice) može se mijenjati toplinskom obradom. Najčešće se provodi meko žarenje, da se proizvede potpuno feritna metalna osnova i normalizacija da se dobije potpuno perlitna metalna osnova. Općenito se mekim žarenjem proizvodi mnogo duktilnija metalna osnova s nižom prijelaznom temperaturom nego što je to slučaj u feritnim željeznim lijevaovima. Normalizacijom se dobivaju više vrijednosti vlačne čvrstoće i izduženja nego što se je to slučaj kod potpuno perlitne metalne osnove u lijevanom stanju. Na slici 33 prikazano je kako količina perlita utječe na vlačnu čvrstoću i granicu razvlačenja.



Slika 33. Utjecaj sadržaja perlita, provedene toplinske obrade i udjela nodula na mehanička svojstva nodularnog ljeva [6].

a) vlačna čvrstoća u zavisnosti od količine perlita u ljevu s različitim stupnjevima nodularnosti; b) 0.2% granica razvlačenja u zavisnosti od količine perlita u lijevu s različitim stupnjevima nodularnosti.

Osim utjecaja udjela perlita sinergijski je prikazan utjecaj toplinske obrade i nodularnosti na mehanička svojstva. Uočava se da niža nodularnost snižava čvrstoću kod istog sadržaja perlita [6].

Struktura grafita, odnosno njegova raspodjela u metalnoj osnovi, može utjecati na strukturu metalne osnove. Povećanje broja nodula, postignuto boljim cijepljenjem, nastojat će povisiti količinu ferita u lijevanom stanju i dovesti do mnogo bržeg mekog žarenja s manje preostalog perlita nakon odgovarajućeg vremena žarenja.

Prisustvo karbida smanjuje duktilnost, povećava tvrdoću i pospješuje prijevremeni lom pri vlačnom naprezanju, zamoru i udaru. Potrebna je specijalna pažnja da se izbjegnu karbidi jer se oni teško identificiraju ispitivanjem bez razaranja.

Vezano uz stvaranje karbida, javljaju se greške koje rezultiraju tvrdim mjestima i otežavaju ili onemogućavaju strojnu obradu. U tom slučaju zahtjeva se toplinska obrada, što povisuje troškove, a može dovesti i do iskrivljenosti odljevaka. Visok potencijal grafitizacije taline i djelotvorno cijepljenje smanjuju opasnost od pojave odbjela odnosno primarnih karbida. Prihvaćena je potreba za postizanje minimum CE od najmanje 4,3, kao uvjet za strukturu bez karbida i dobru kvalitetu nodula [6].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog rada bio je povezati mikrostrukturne značajke nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-18-LT s varijacijama u kemijskom sastavu i vrsti primjenjenog cjepiva i nodulatora te korelirati ih s postignutim rezultatima vlačnih mehaničkih ispitivanja i udarnog rada loma.

Odljevci i priljevni ispitni uzorci proizvedeni u ljevaonici Kovis d.o.o., Štore, Slovenija. Pogon ljevaonice je tehnološki zaokružena cjelina koja posjeduje odobrenje proizvođača za sivi i nodularni lijev od svih važnih certifikacijskih kuća. Ljevaonica Kovis d.o.o proizvodi odljevke za glavne i pomoćne motore, odljevke za kompresore, kobilice, kućišta reduktora, diskove kočnica za vlak i brojne druge proizvode ovisno o naručitelju. Količina proizvoda se odvija u rasponu od izrade pojedinačnog odljevka do srednjih serija ovisno o težini, složenosti odljevka i mogućnosti zadovoljenja traženog roka isporuke.

Slika 34. Ljevaonica Kovis d.o.o. [36].

Primarna talina proizvedena je taljenjem u kupolnoj peći hlađenoj vodom. Uložak se sastojao od nosivog sloja koksa u udjelu od 10-11%, metalnog uloška (30% čelik, 20-40% sivo sirovo željezo, 35% povratni materijal) te 5-6% $CaCO_3$ radi odsumporavanja. Dobivena talina se potom prelijeva elektroindukcijsku peć radi korekcije kemijskog sastava taline. Nakon postizanja odgovarajućeg kemijskog sastava i temperature Sandwich postupkom se provodi metalurška obrada cijepljenjem i noduliranjem različitim kombinacijama dodataka. Nakon obrade pristupa se lijevanju odljevaka i ispitnih uzoraka. Provedeni su brojni postupci kontrole kvalitete koja obuhvaća kontrolu taline i kontrolu konačnog proizvoda – odljevka. Neki od tih postupaka su sljedeći: mjerenje sadržaja kisika u talini željeznog lijeva, jednostavna toplinska analiza, računalom potpomognuta analiza krivulje hlađenja (CA-CCA), spektrometrija, mehanička ispitivanja, ispitivanja bez razaranja (ultrazvuk).

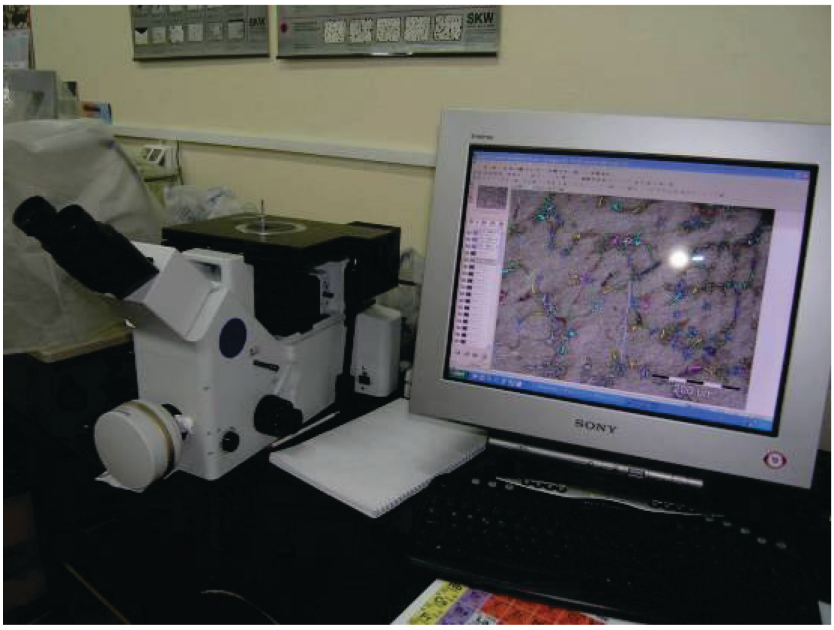
Mehanička vlačna ispitivanja i ispitivanja udarnog rada loma provedena su na istovremeno lijevanim ispitnim uzorcima iz priljevnih proba u ljevaonici Kovis d.o.o., dok su metalografska ispitivanja provedena u Laboratoriju za željezo, čelik i ljevarstvo Zavoda za procesnu metalurgiju Metalurškog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

3.1 Ispitivanje mikrostrukturnih značajki

Zbog neprozirnosti metala i legura metalografska ispitivanja provode se pomoću svjetlosnog mikroskopa čija je osnova reflektirano svjetlo (metalurški mikroskop). Mehaničkim djelovanjem na materijal brušenjem i naknadnim poliranjem priprema se izbrusak ravne površine i visokog metalnog sjaja za ovakvu vrstu karakterizacije legura.

Pomoću svjetlosnog mikroskopa mogu se postići povećanja do 1000 puta što omogućuje analizu faza koje nastaju izlučivanjem ili transformacijom tijekom skrućivanja. Ispitivanja su provedena pomoću svjetlosnog metalografskog mikroskopa s digitalnom kamerom (Olympus GX51) opremljenog digitalnom kamerom Olympus DP70 i sustava za automatsku obradu slike (Analysis Materials Research Lab) uz povećanja od 50 do 1000 puta.

Svjetlosnim mikroskopom moguće je uočiti i greške makro- i mikrostrukture, kao što su malokutne i velikokutne granice kristala, granice faza, granice kristala dvojnika, mikroporoznost, fizikalne nečistoće itd.



Slika 35. Svjetlosni mikroskop tipa Olympus GX51 opremljen digitalnom kamerom Olympus DP70.

Metalografska ispitivanja provedena su na uzorcima nakon provedenih mehaničkih ispitivanja.

Priprema za metalografsku analizu se sastoji od:

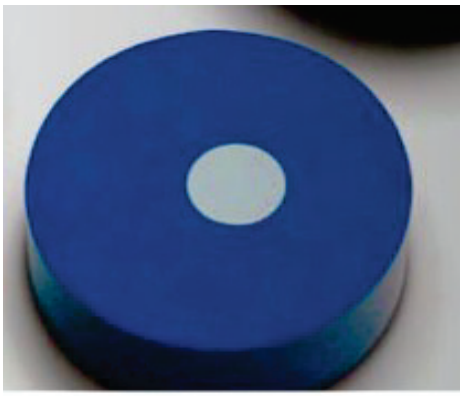
- uzimanje (izrezivanje) reprezentativnog uzorka iz osnovnog materijala
- umetanja uzorka u polimernu smolu
- brušenja i poliranja površine uzorka
- odmašćivanja, ispiranja i sušenja površine uzorka
- nagrizanja površine uzorka
- ispiranja i sušenja površine uzorka

Prva operacija pripreme uzoraka za mikroskopsku analizu je brušenje. Najčešće se upotrebljavaju brusni papiri gradacije 120, 240, 400 i 600. Nakon brušenja slijedi operacija

poliranja. Kao sredstvo za poliranje koriste se najčešće vodene otopine glinice (Al_2O_3) ili magnezijeva oksida (MgO). Čišćenje izbrusaka poslije poliranja provodi se pod mlazom vode, ispiranjem alkoholom te sušenjem u struji toplog zraka.

Uzorci se snimaju u nenagriženom stanju radi proučavanja izlučenog grafita i određivanja njegovih značajki. Analiza izlučenog grafita rezultira udjelom grafita, brojem i klasificiranjem izlučenih nodula te njihovom nodularnošću.

Uzorci se snimaju i u nagriženom stanju radi određivanja mikrostrukture metalne osnove. Nagrizanjem se naglašavaju granice zrna u ovisnosti od orijentacije kristalnih ravnina u odnosu na površinu izbruska, ali i faze koje nastaju transformacijama tijekom skrućivanja. Analiza metalne osnove rezultira udjelom ferita i perlita. Za nagrizanje željeznih lijevova koristi se nital. Nital je spoj dušične kiseline i alkohola. Uzorak se nagriza u nitalu u trajanju od 3-7 sekundi.



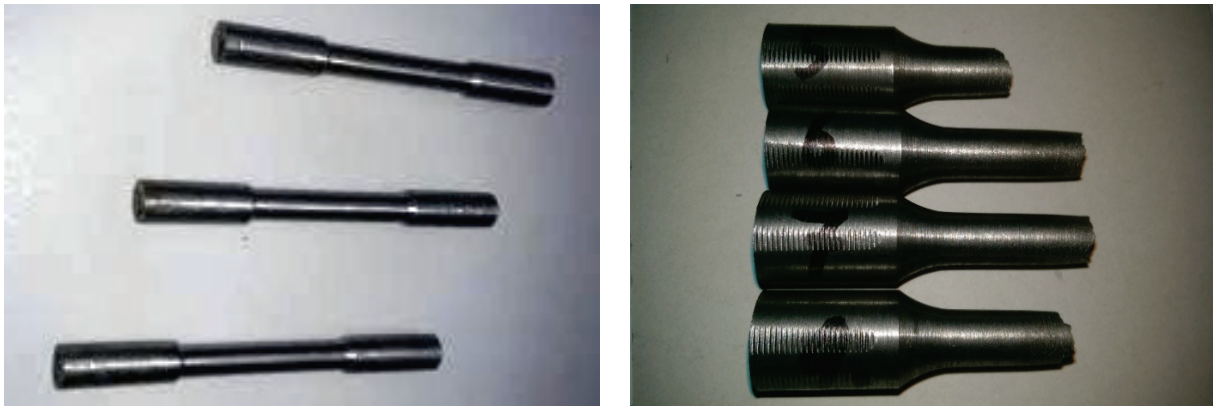
Slika 36. Metalografski pripremljen uzorak

3.2 Ispitivanje mehaničkih svojstava

Vlačno ispitivanje je način ispitivanja materijala na univerzalnoj kidalici koji omogućava procjenu glavnih karakteristika mehaničke otpornosti materijala, ali i njihovu deformabilnost. Mehanička ispitivanja provedena su na kidalici Zwick Z250 Red.

Slika 37. Kidalica Zwick Z250 [37].

Vlačna čvrstoća je jedno od osnovnih mehaničkih svojstava materijala na osnovu kojeg se materijali vrednuju prema njihovoj mehaničkoj otpornosti na naprezanje. Vlačna čvrstoća predstavlja omjer maksimalne postignute sile pri vlačnom ispitivanju na kidalici i površine početnog presjeka ispitnog uzorka ili epruvete. Ispitivanja mehaničkih svojstava na odvojeno lijevanim ispitnim uzorcima provedena su prema normi HRN EN 1563:2011 (Ljevarstvo – Nodularni lijevovi), dok su ispitni uzorci promjera f 10mm i ispitne mjerne duljine 100 mm, pripremljeni prema EN 10002-1:2001 (Metalni materijali - Vlačno ispitivanje – Dio 1: Metoda ispitivanja pri sobnoj temperaturi).



a) b)

Slika 38. Epruvete za ispitivanje vlačne čvrstoće a) prije ispitivanja i b) nakon ispitivanja.

Ispitni uzorak postavlja se i fiksira u čeljust kidalice. Radi praćenja izduženja postavlja se ekstenziometar. Ispitivanjem se uzorak razvlači konstantnom silom do loma. Analizom dobivenih vrijednosti sila i pripadajućih površina uzoraka te razlike u duljini prije opterećenja i nakon loma izračunavaju se granica razvlačenja, vlačna čvrstoća i izduženje.

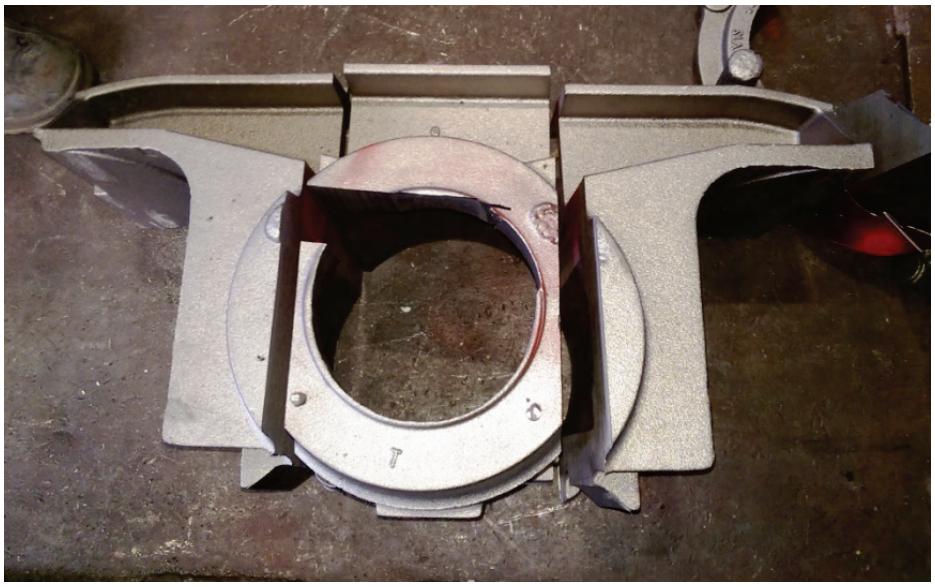
Osim mehaničkih svojstava na odvojeno lijevanim ispitinim uzorcima ispitana je udarni rad loma pri sobnoj temperaturi. Ispitivanje udarnog rada loma provodi se prema normi EN 10045-1 (Metalni materijali - Ispitivanje udarnog rada loma Charpyjevim batom -- 1. dio: Metoda ispitivanja (ISO 148-1:2009; EN ISO 148-1:2010)) na ispitnom uzorku četvrtastog poprečnog presjeka sa zarezom u sredini na Charpyjevu batu Wolpert.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

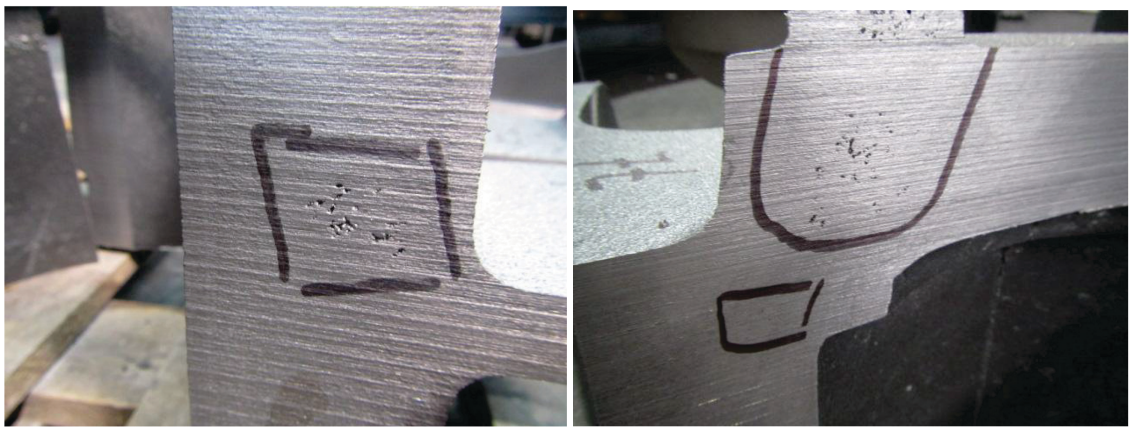
U realnim uvjetima skućivanja često se pojavljuju grešake poput pukotina ili poroznosti. Takve pogreške mogu biti posljedica neadekvatnog vođenja procesa taljenja i lijevanja, ulaska nečistoća u talinu ili neodgovarajuće tehnološke razrade procesa lijevanja i skrućivanja. Uz pretpostavku ispravne tehnološkog procesa lijevanja, pravilno dimenzioniranih sustava ulijevanja i napajanja te osiguravanja usmjerenog hlađenja postavljanjem hladila u kritičnim presjecima odljevaka, u nekim slučajevima moguće je korekcijom kemijskog sastava ii odgovarajućom kombinacijom dodataka za obradu taline (cjepiva i nodulatora) utjecati na eliminaciju pojave grešaka.

4.1 Pojava grešaka

Istraživanja su provedena na odljevku B1416 kvalitete EN-GJS-400-18-LT. Slike 37. i 38. prikazuju odljevak na kojem se pojavljuju greške.

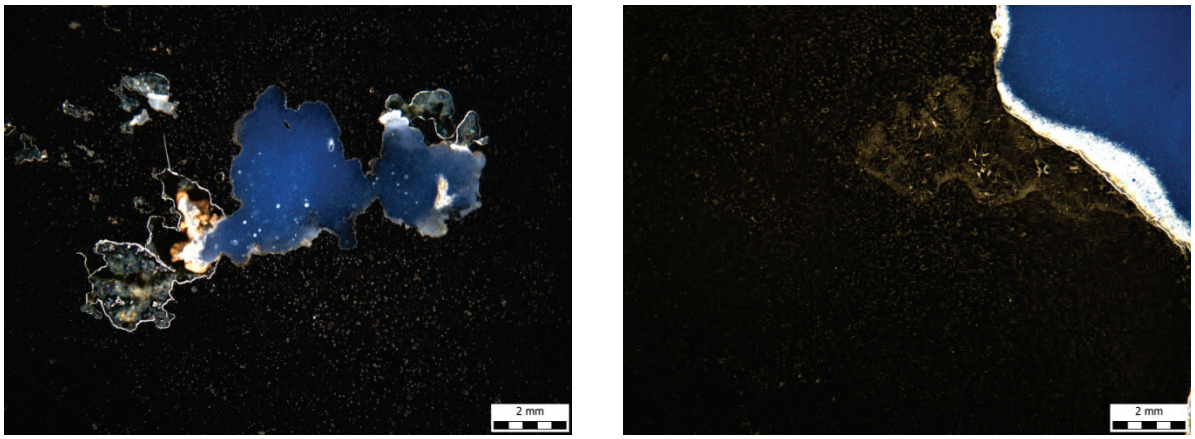


Slika 39. Odljevak B1416 na kojem se pojavljuju greške.



Slika 40. Detalji greške na odljevku B1416.

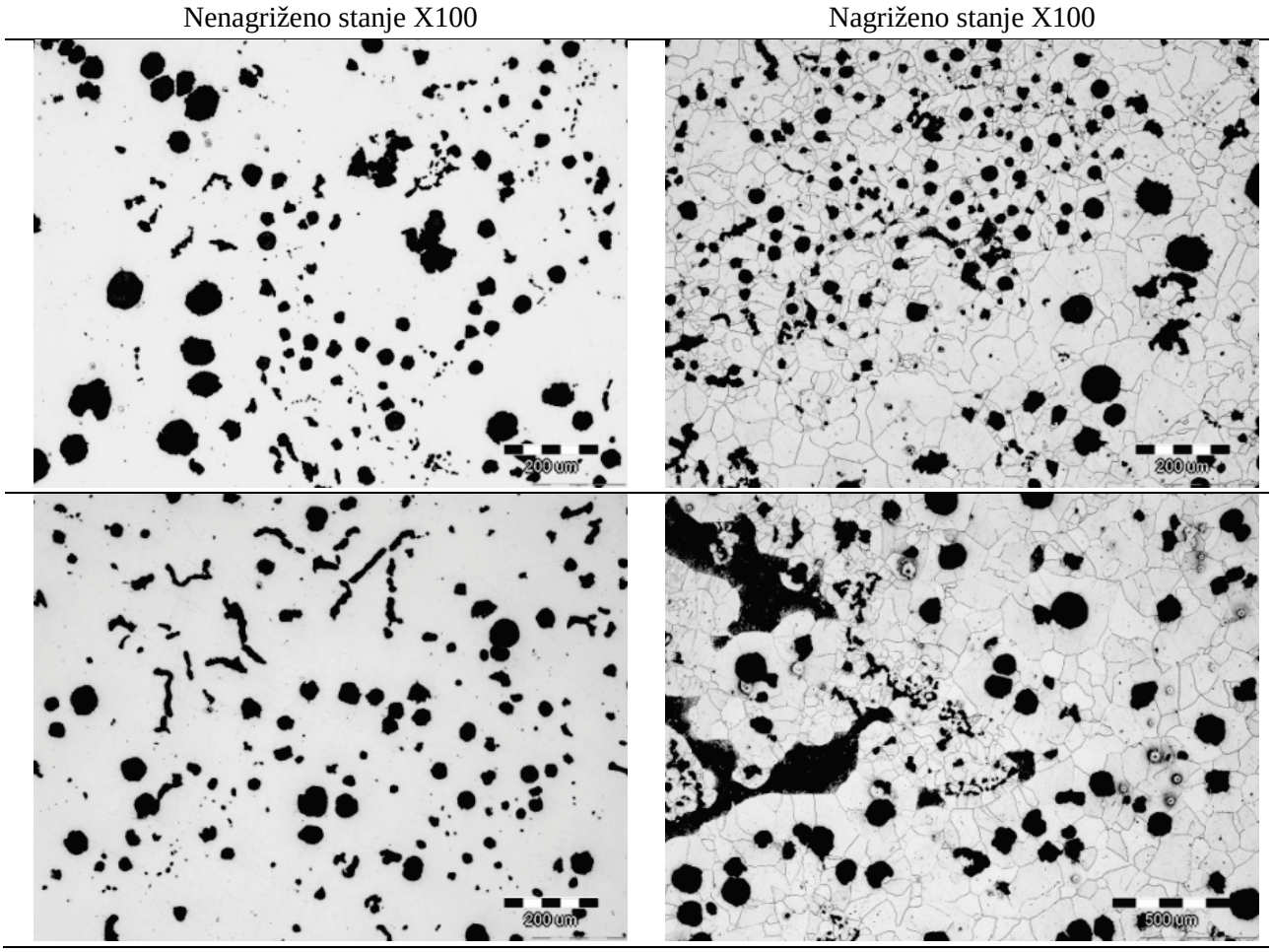
Slika 39. prikazuje makrostrukturu odljevka u blizini greške pri povećanju od 10X.



a) b)

Slika 41. Makrostruktura odljevka u blizini greške.

Preliminarna ispitivanja obuhvatila su ispitivanje mikrostrukture odljevka u blizini greške, kako je to prikazano slikom 40.



Slika 42. Mikrostruktura odljevka na području u blizini greške.

Preliminarni pregled mikrostrukture u nagriženom stanju ukazuje na feritnu metalnu osnovu s neujednačenim i nepravilnim nodulama te pojavom degeneriranih oblika, posebice u blizini greške. Navedeno ukazuje na neravnotežne uvjete hlađenja. Izbjegavanje ovakvog tipa greške

moguće je usmjeravanjem skrućivanja ili dodatnim intervencijama u kemijskom sastavu i metalurškog obradi taline cijepljenjem i modifikacijom. Budući da se radi o sigurnosno-kritičnim odljevcima, zahtjevi su osim ispravnosti i nepropusnosti podrazumijevali i visoka mehanička svojstva. Stoga se u ovom radu pokušalo proizvesti ispravan odljevak s poboljšanim svojstvima pomoću različitih kombinacija sredstava za cijepljenje i nodularizaciju taline.

4.2 Kemijski sastavi baznih i metalurški obrađenih talina

U svrhu eksperimentiranja praćeni su kemijski sastavi talina počevši od polazne/bazne taline uključujući odgovarajuće količine cjepiva i nodulatora. U tablici 6. prikazani su egzaktni kemijski sastavi pojedinih uzoraka kvalitete EN-GJS-400-18-LT uzetih po podešavanju kemijskog sastava i provedenoj metalurškoj obradi. Radi utvrđivanja najpovoljnijeg cjepiva i nodulatora varirani su različiti proizvodi u točno odgovarajućoj količini. Navedeni dodatci i količine također su prikazani u istoj tablici 6.

Taline su pripremane prema zahtjevu lijevanja pozicije B1416 periodično. Pritom su praćeni svi parametri kemijskog sastava bazne taline prije obrade taline i nakon dodavanja odgovarajuće kombinacije cjepiva i nodulatora. Izračunat je i ekvivalent ugljika koji je pokrio sva područja od podeutektičkog, eutektičkog do nadeutektičkog sastava. Pomno su praćeni parametri dodataka, kao i temperatura lijevanja. Eksperiment je osmišljen tako da pokrije moguće kombinacije kemijskog sastava i ekvivalentna ugljika uslijed dodavanja odgovarajućih cjepiva i nodulatora.

Tablica 6. Kemijski sastavi baznih talina i obrađenih talina nodularnog lijeva

Datum	Uzorak	C	S	Si	Mn	P	Cr	Cu	Mg	CE	T-lijevanja/°C	Nodulator, dodatak u kg		Cjepivo i pokrov / dodatak u kg			
												Elmag (5800)	Lamet (5836)	Alinoc	Barinoc	Ten-blok	Top-seed
29.7.2015	Bazna	3,64	0,0065	0,9	0,073	0,031	0,017	0,049	0,00011	3,95	/	/	/	/	/	/	/
	1 (+1t)*	3,17	0,0078	2,28	0,135	0,031	0,017	0,11	0,049	3,94	1360	+0,012% (12kg)	-	-	+0,003% (3kg)	+	-
	2 (+2t)*	3,71	0,008	2,24	0,131	0,028	0,018	0,11	0,039	4,47	1367	-	+0,010% (10kg)	-	-	+	+0,007% (7kg)
	3	3,5	0,0069	2,27	0,131	0,029	0,018	0,11	0,04	4,27	1359	+0,010% (10kg)	-	-	-	-	+0,007% (7kg)
	4	3,43	0,007	2,25	0,135	0,03	0,018	0,11	0,043	4,19	1360	-	+ 0,012% (12kg)	-	+0,003% (3kg)	-	-
5.10.2015	1.	3,38	0.005	2,19	0,13	0,025	0,034	0,1	0,041	3,43	/	/	/	/	/	/	/
	1k.	3,55	0.005	2,18	0,13	0,025	0,034	0,1	0,035	3,60	1364	+0,011% (11kg)	-	-	-	-	+0,006% (6kg)
	2.	3,59	0.0049	2,22	0.13	0,025	0,035	0,1	0,044	3,63	/	/	/	/	/	/	/
	2k.	3,39	0,0068	2,17	0,13	0,024	0.034	0,1	0,04	3,43	1369	-	+0,011% (11kg)	-	-	-	+0,006% (6kg)
	3.	3,58	0,0059	2,15	0,13	0,024	0,034	0,1	0,045	3,62	/	/	/	/	/	/	/
	3k.	3,48	0,0056	2,15	0,13	0,023	0,034	0,1	0,042	3,52	1364	+ 0,011% (11kg)	-	-	-	+	+0,005% (5kg)
	4.	3,33	0,0069	2,06	0,13	0,023	0,033	0,1	0,041	3,37	/	/	/	/	/	/	/
	4k.	3,44	0,0055	2,07	0,13	0,024	0,034	0,1	0,039	3,49	1359	+0,011% (11kg)	-	-	+ 0,003% (3kg)	+	-

*Kod uzoraka 1 i 2 paralelno su lijevani uzorci bez dodatka Ten-bloka (oznake 1 i 2) i s dodatkom Ten bloka (oznake 1t, 2t)

Tablica 6. Kemijski sastavi baznih talina i obrađenih talina nodularnog lijeva (nastavak)

Datum	Uzorak	C	S	Si	Mn	P	Cr	Cu	Mg	CE	T-lijevanja/ °C	Nodulator, dodatak u kg		Cjepivo i pokrov / dodatak u kg			
												Elmag (5800)	Lamet (5836)	Alinoc	Barinoc	Ten-blok	Top-seed
13.10.2015	Bazna	3,81	0.006	1,43	0,13	0,039	0,03	0,1	/	4,30	/	/	/	/	/	/	/
	1f	3,8	0.0066	2,17	0,14	0,034	0,03	0,1	0,049	4,53	1358	+0,011% (11kg)	-	-	-	-	+ 0,005% (5kg)
	2f	3,82	0.0059	2,23	0,14	0,035	0,03	0,1	0,053	4,58	1355	-	+ 0,011% (11kg)	-	-	-	+0,005% (5kg)
	3f	3,82	0.006	2,25	0,14	0,034	0,029	0,1	0,043	4,58	1340	-	+ 0.011% (11kg)	-	+0.003% (3kg)	-	-
	4f	3,67	0.0059	2,47	0,14	0,034	0,03	0,1	0,061	4,50	1342	+ 0,011% (11kg)	-	-	+0.003% (3kg)	-	-
14.12.2015	Bazna	3,75	0,01	1,5	0,1	0,028	0,031	0,11	0,00027	4,26	/	/	/	/	/	/	/
	1sp	3,59	0,008	2,12	0,11	0,027	0,031	0,12	0,041	4,31	1358	+ 0,010% (10kg)	-	-	-	-	+ 0,005% (5kg)
	2sp	3,62	0,009	2,14	0,11	0,027	0,032	0,11	0,046	4,34	1361	+0,010% (10kg)	-	-	-	-	+0,005% (5kg)
	3sp	3.38	0,008	2,18	0,11	0,026	0,032	0,11	0,044	4,12	1357	+0,010% (10kg)	-	+ 0,001% (1kg)	-	-	+0,005% (5kg)
	4sp	3.43	0,01	2,19	0,11	0,026	0,032	0,11	0,04	4,17	1359	+0,010% (10kg)	-	+ 0,001% (1kg)	-	-	+0,005% (5kg)

Tablicom 7 prikazani su kemijski sastavi cjepiva i pokrova.

Tablica 7. Kemijski sastavi cjepiva i pokrova

Cjepivo	Si (%)	Ca (%)	Ba (%)	Sr (%)	Zr (%)	Mg (%)	Ce (%)	Mn (%)	Al (%)
Barinoc	64 - 70	1.0 - 2.0	2.0 - 3.0	-	-	-	-	-	0.8 - 1.5
Top-seed	46 - 50	0.1 max	-	0.6 - 1.0	-	-	-	-	0.5 max
Ten-blok	66,24	0,94	-	-	-	1,09	-	-	4,49
Alinoc	64 - 70	0.5 - 1.5	-	-	-	-	-	-	3.5 - 4.5

Alinoc je vrlo učinkovito cjepivo za željezne lijevove i posebno se preporučuje pri proizvodnji feritnih i mješovitih feritno-perlitnih klasa željeznih lijevova. U usporedbi sa standardnim cjepivima obično se dodaje manjom brzinom od ostalih cjepiva. U slučajevima kada se primjenjuju dva stupnja cijepljenja Alinoc se može upotrijebiti u obje faze, uz izvrsne rezultate. Najčešće se koristi kao predobrada taline ovisno o početnom sadržaju Al u baznoj talini željeza.

Barinoc se najčešće koristi za srednje i teške sekcije odljevaka, iako je odlično cjepivo i za manje odljevke. Barinoc je dokazano učinkovito cjepivo za legure s niskim sadržajem sumpora. Barinoc se dodaje zajedno s nodulizatorom. Vrlo je učinkovit za cijepljenje sivog i nodularnog lijevu. Koristi se kao prvi korak cjepljenja i dodaje se u rasponu od 0.1 - 0.5%.

Top-seed je pokrov od legure s 50% Si kao temeljna ferolegura s točno definiranim razinama barija i kalcija. Utvrđeno je da ima maksimalnu iskoristivost kada se dodaje u obliku pokrova legure u loncu. Postavlja se na MgFeSi leguru pri cijepljenju u lonac kao zamjena za čelični pokrov. Legura ima četiri glavne prednosti: povećava oporavak magnezija, bolja je kvaliteta troske, povećan je broj nukleusa i poboljšana je stabilnost procesa. Top-seed je najjeftiniji tretman kako bi se povećao oporavak magnezija, dok u isto vrijeme pruža povećanu razinu nukleacije u željeznim lijevovima.

Slika 43. Cijepljenje u lonac [42].

Ten blok je cjepivo na bazi Si koje sadrži 66.24% Si, 1,09% Mg, 4,49%Al i 0,94% Ca.

Kemijski sastav nodulatora prikazani su tablicom 8.

Tablica 8. Kemijski sastavi nodulatora

Nodulator	Si (%)	Mg (%)	Ca (%)	RE [1)] (%)	Al (%)
Elmag® 5800	44 - 48	5.55 - 6.15	0.80 - 1.20	0.85 - 1.15	0.4 - 1.0
Lamet® 5836	44 - 48	5.55 - 6.15	0.80 - 1.20	0.35 - 0.55	0.4 - 1.0

Lamet je nodulizator koje sadrži lantan. Lamet je legura koja sadrži 50% Si. Ostali prisutni elementi su Mg, La, Ca i Al s točno definiranim udjelom. Dodatak Lamet nodulizatora može se svesti na minimum dok se istovremeno njegova produktivnost i kvaliteta ne mijenjaju. Korištenjem posebnih proizvodnih metoda osigurava proizvodnja taline s niskim sadržajem oksida i pratećih elemenata koji mogu ugroziti kvalitetu nodularnog žilavog lijeva. Jedan od često korištenih nodulizatora je Lamet 5836.

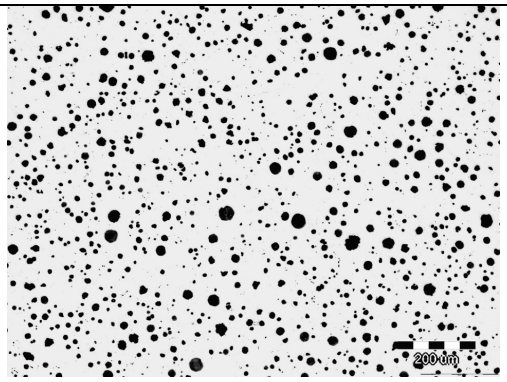
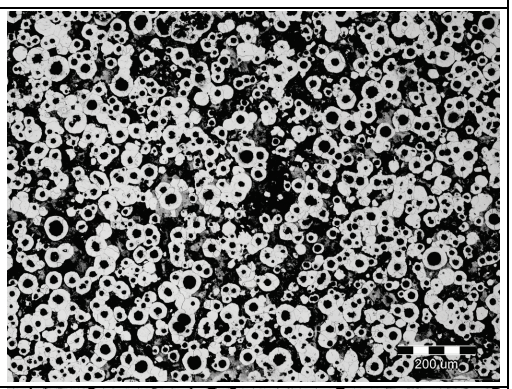
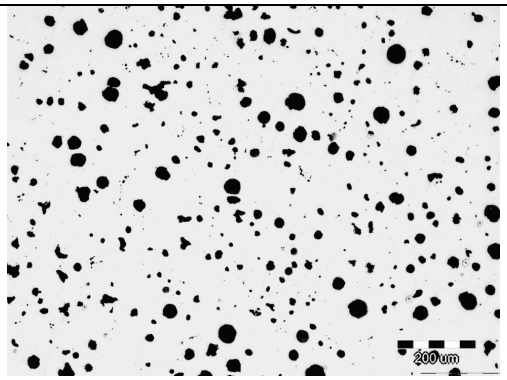
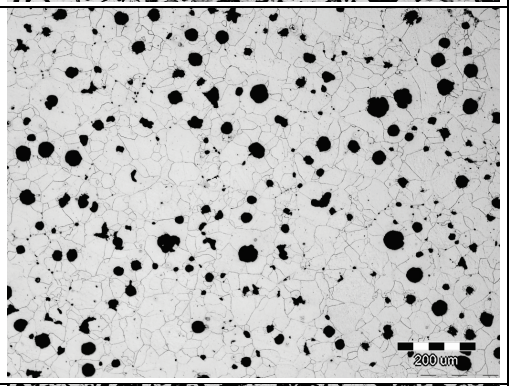
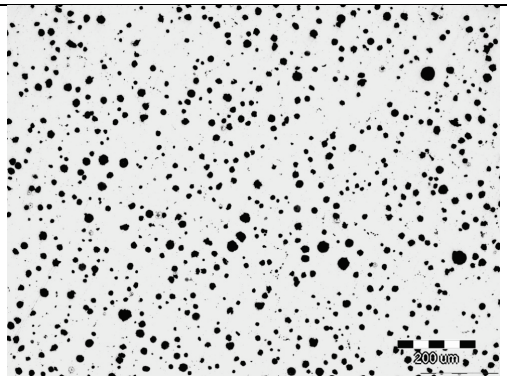
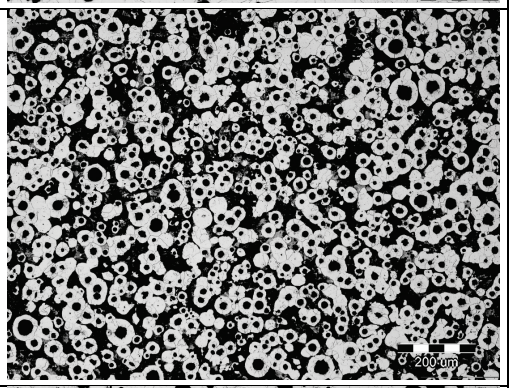
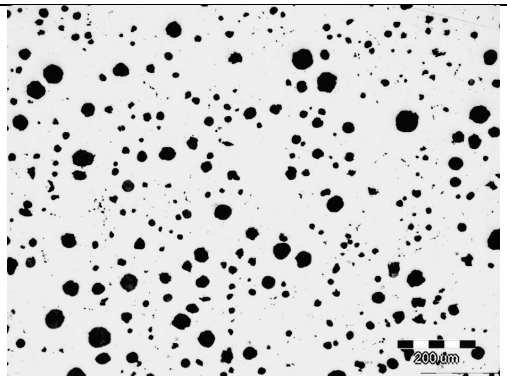
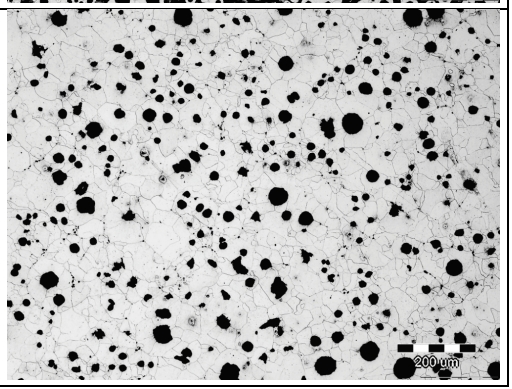
Elmag (MgFeSi) je jedan od najspecifičnijih nodulatora koji se danas koriste u modernim ljevaonicama. Proizvedi se s uskim specifikacija kemijskog sastava specifičnim za pojedinačne zahtjeve obrade u ljevaonicama. Karakterizira ga brz oporavak magnezija i konzistentnost procesa obrade. Elmag sadrži 50% Si s točno definiranim razinama magnezija, kalcija, rijetkih zemalja i aluminija. Navedeni nodulator je prikazan na slici 44.

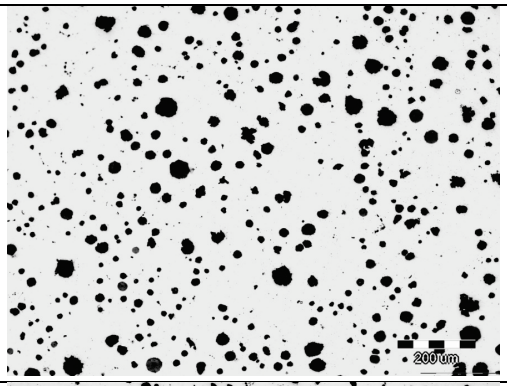
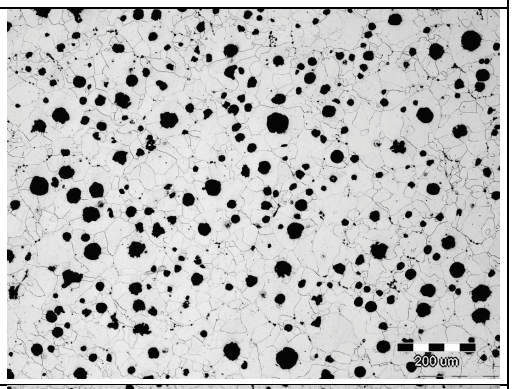
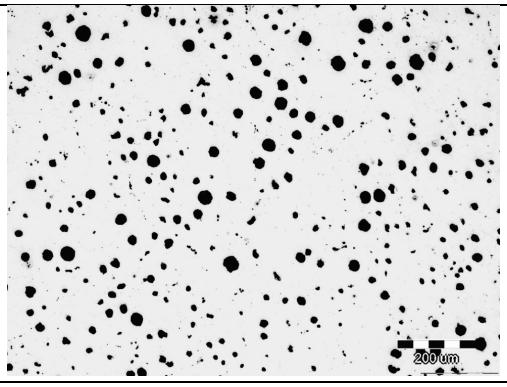
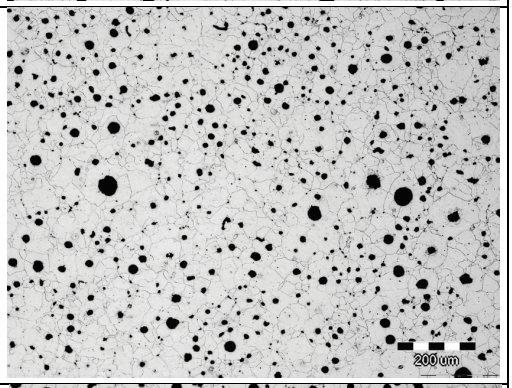
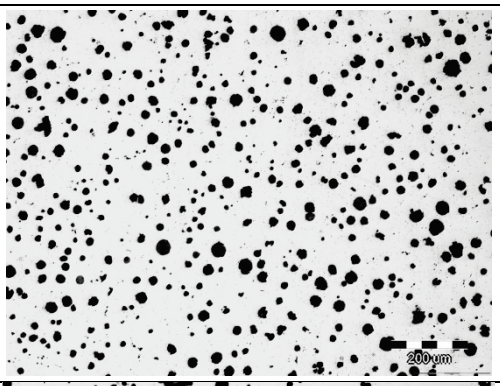
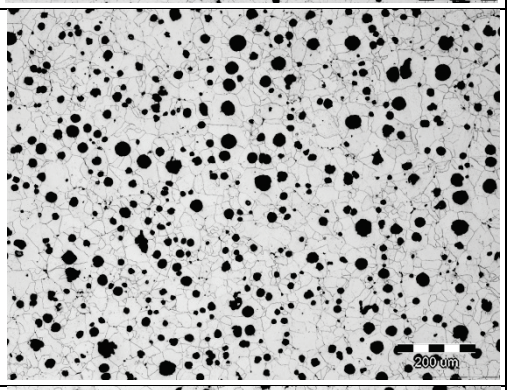
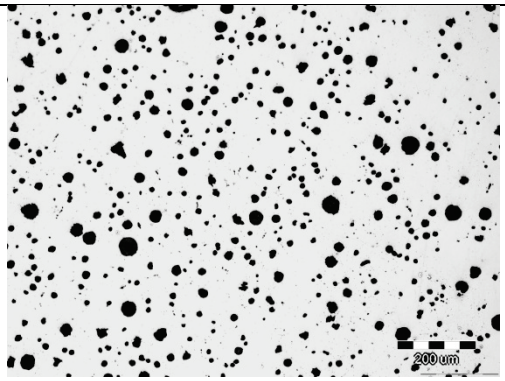
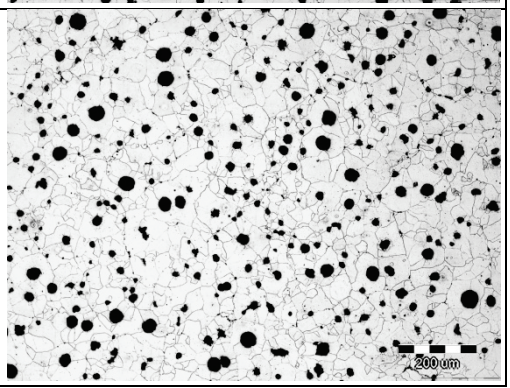
Slika 44. Nodulator Elmag 5800 [42].

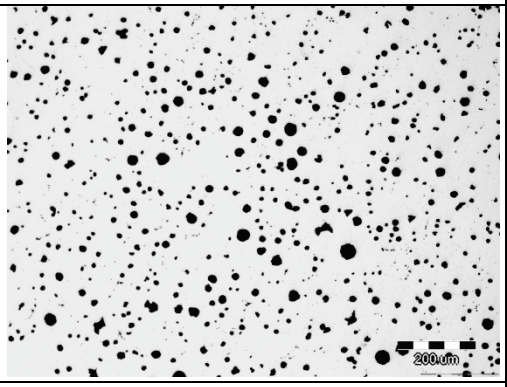
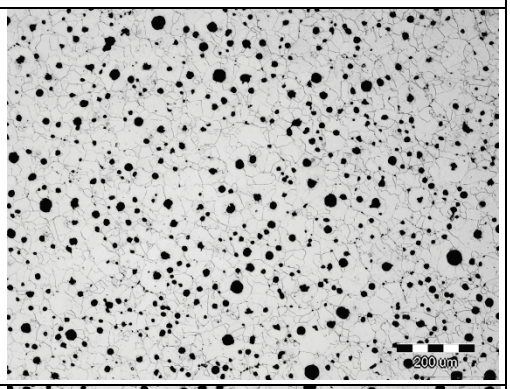
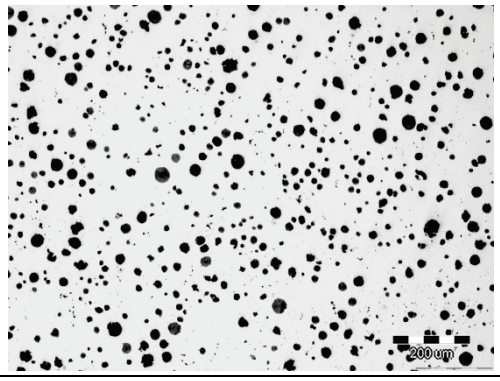
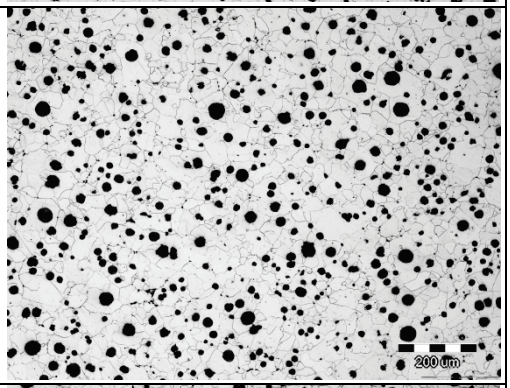
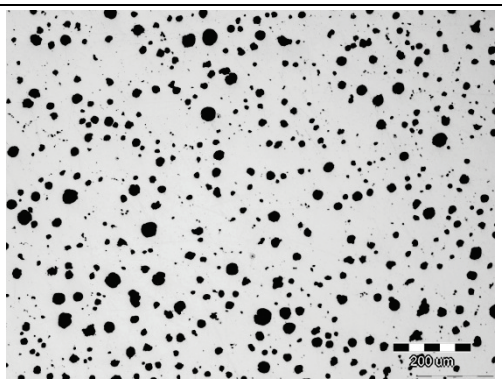
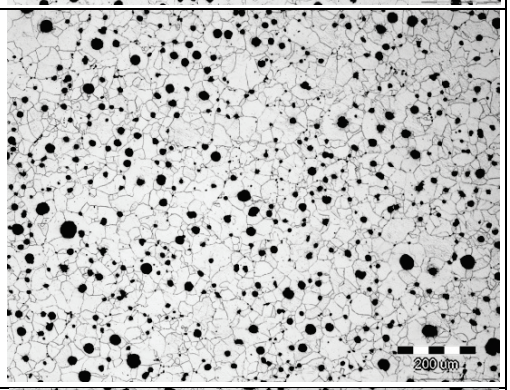
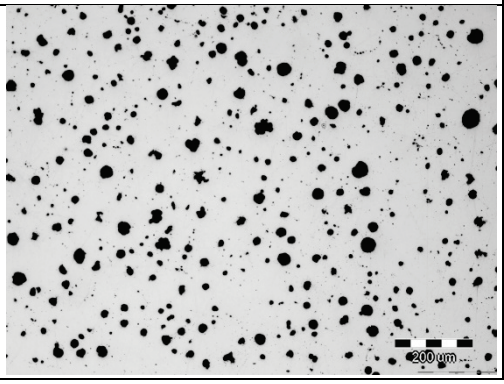
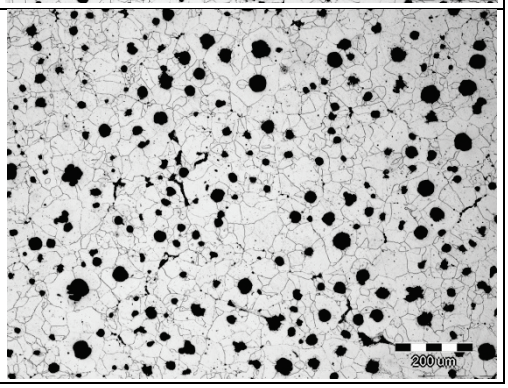
4.3 Mikrostrukturne značajke uzoraka

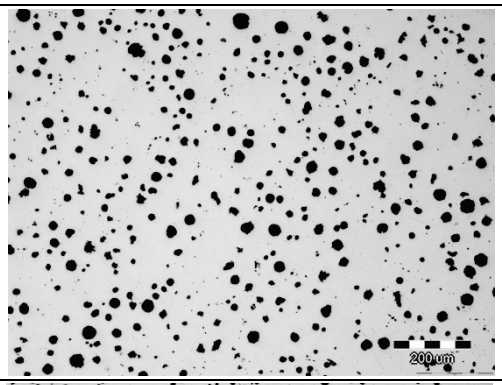
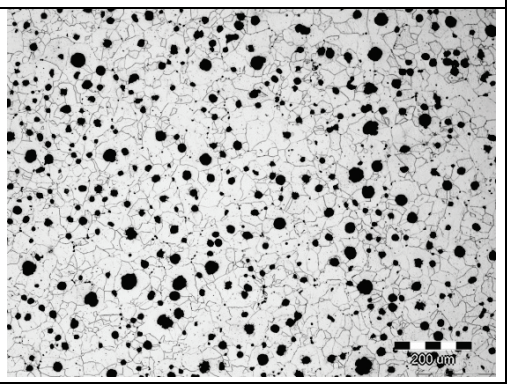
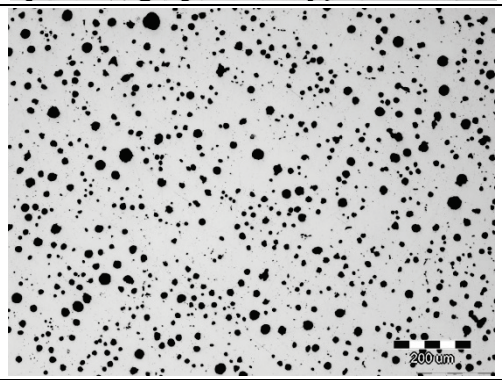
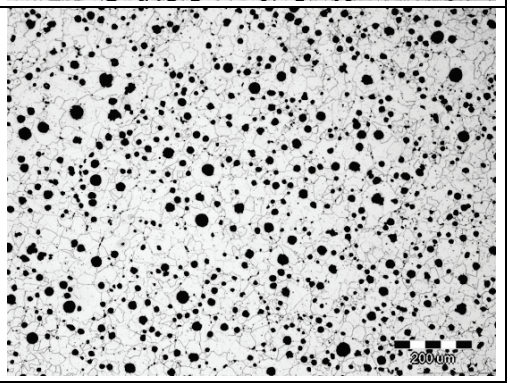
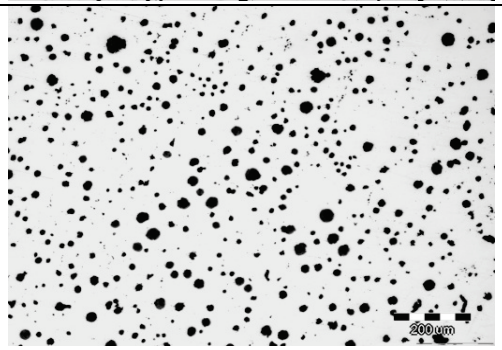
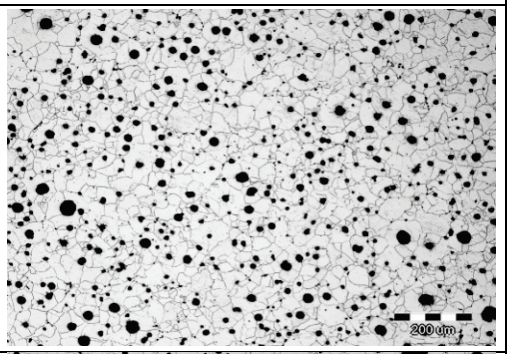
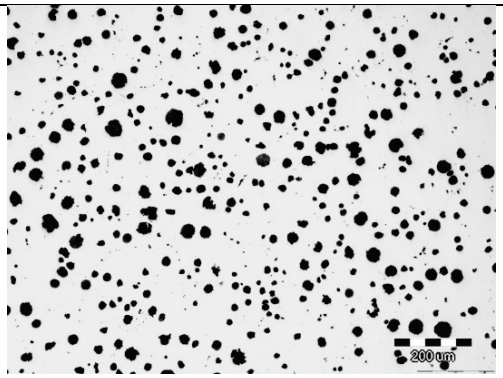
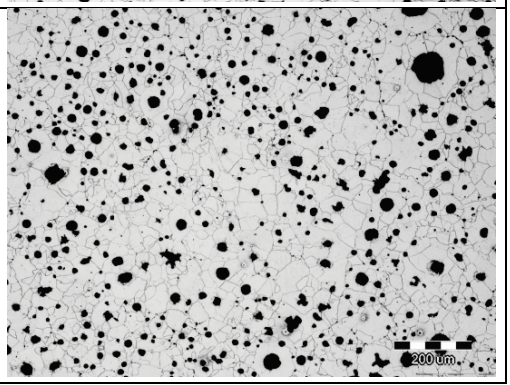
Uzorci nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-18-LT s prethodno navedenim dodacima cjepiva i nodulatora ispitani su na svjetlosnom mikroskopu. Ispitivanja su obuhvatila određivanje oblika i veličine grafitnih čestica te stupanj nodularnosti prema normi EN-ISO-945-1:2008, te broj čestica po jedinici površine.

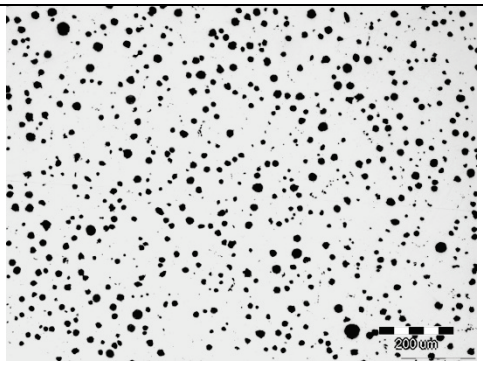
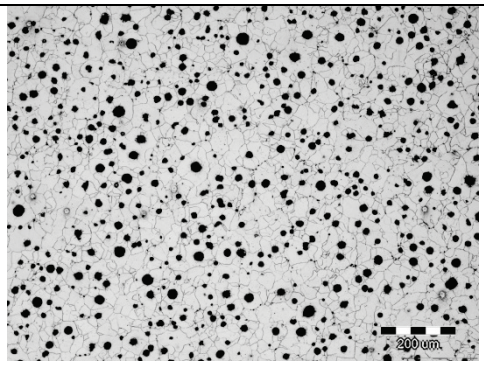
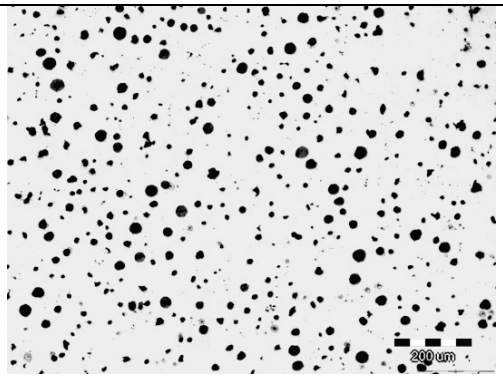
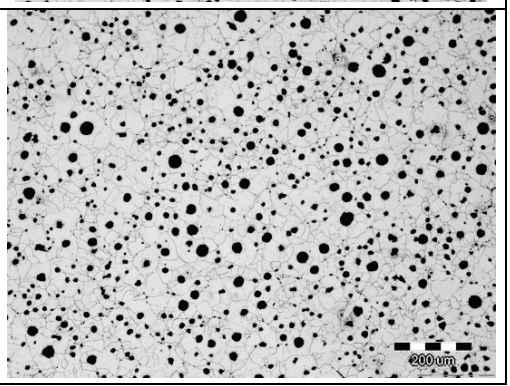
Mikrostrukture ispitivanih uzoraka prikazane su na slici 45 u poliranom (nenagriženom) i nagriženom stanju.

Datum	Uzorak	Nenagriženo stanje X100	Nagriženo stanje X100
29.7.2015.	1t		
	1		
	2t		
	2		

Datum	Uzorak	Nenagriženo stanje X100	Nagriženo stanje X100
	3		
	4		
5.10.2015	1k		
	2k		

Datum	Uzorak	Nenagriženo stanje X100	Nagriženo stanje X100
	3k		
	4k		
13.10.2015	1f		
	2f		

Datum	Uzorak	Nenagriženo stanje X100	Nagriženo stanje X100
	3f		
	4f		
14.12.2015	1sp		
	2sp		

Datum	Uzorak	Nenagriženo stanje X100	Nagriženo stanje X100
	3sp		
	4sp		

Slika 45. Mikrostruktura uzoraka u poliranom (nenangriženom) i nagriženom stanju.

Mikrostrukura metalne osnove uzoraka 1t, 2t i 2f je feritno-perlitna, dok je kod ostalih uzoraka potpuno feritna. Povećanje perlitnog udjela može uzrokovati smanjuje nekih mehaničkih svojstva uzoraka poput udarnog rada loma.

Rezultati analize grafita prikazani su u tablici 9, kao i rezultati ispitivanja udjela ferita i perlita u metalnoj osnovi.

Tablica 9. Rezultati ispitivanja mikrostrukture u uzorcima

Datum	Uzorak	Oblik	Veličina	Nodularnost	Udio grafita %	Broj nodula /mm^2	Udio ferita %	Udio perlita %
29.7.2015	1t	VI	7	0,76	11,62	527	60,73	39,27
	1	VI	6	0,71	8,55	229	100	0
	2t	VI	7	0,73	9,24	430	58,40	41,60
	2	VI	6	0,74	10,06	213	100	0
	3	VI	6	0,74	11,45	281	100	0
	4	VI	7	0,72	7,27	237	100	0
5.10.2015	1k	VI	7	0,76	12,92	359	100	0
	2k	VI	7	0,75	9,72	360	100	0
	3k	VI	7	0,74	8,82	395	100	0

Datum	Uzorak	Oblik	Veličina	Nodularnost	Udio grafita %	Broj nodula /mm^2	Udio ferita %	Udio perlita %
	4k	VI	7	0,74	11,30	387	100	0
13.10.2015	1f	VI	7	0,74	10,65	484	100	0
	2f	VI	7	0,72	8.74	330	97.95	3.05
	3f	VI	7	0,74	10.70	234	100	0
	4f	VI	7	0,76	11,22	331	100	0
14.12.2015	1sp	VI	7	0,73	9,68	364	100	0
	2sp	VI	6	0,75	11,90	318	100	0
	3sp	VI	7	0,76	9,63	417	100	0
	4sp	VI	7	0,73	7,57	350	100	0

Grafit je izlučen u obliku nodula (oblik VI), veličine 6 odnosno 7. Broj nodula predstavlja prosječnu vrijednost tri mjerenja. Vrijednosti se kreću od 213 do 527 nodula/mm^2. Stupanj nodularnosti kreće se od 71% do 76%, što ne odgovara u potpunosti zahtjevima. Međutim, odstupanja se mogu pojaviti zbrog greške mjerenja. Stupanj nodularnosti najviši je kod uzorka s najvećim brojem čestica po jedinici površine.

Broj nodula je u granicama koje zahtijeva navedena kvaliteta te varira ovisno o tome koja je vrsta i kombinacija nodulatora i cjepiva primjenjena.

4.4 Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava

Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava i udarnog rada loma prikazani su tablicom 10.

Tablica 10. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava i udarnog rada loma.

Datum	Uzorak	$R_{p0.2}$/MPa	Rm/MPa	A / %	$d_{0\ /\ mm}$	Udarni rad loma KU/J
29.7.2015	1	263	403	25.9	10	10.3
	2	270	407	26.1	10	10.3
	3	261	404	28.2	10	10.3
5.10.2015	1k	266	396	19.2	10	11.5
	2k	250	395	28.4	10	12.16
	3k	263	400	25.8	10	0.0
	4k	263	398	22.7	10	11.3

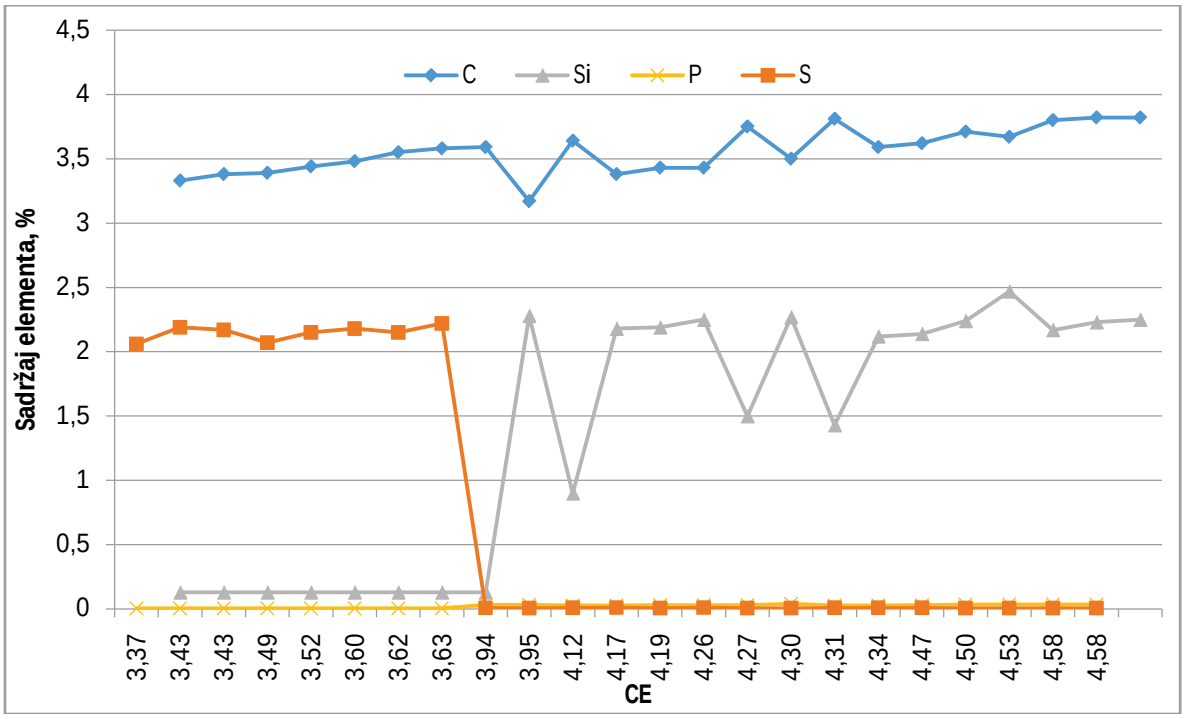
Tablica 11. Rezultati ispitivanja mehaničkih svojstava i udarnog rada loma (nastavak).

Datum	Uzorak	$R_{p0.2}$/MPa	Rm/MPa	A / %	$d_{0\ /\ mm}$	Udarni rad loma KU/J
13.10.2015	1f	244	394	25.9	10	11.67
	2f	248	394	29.2	10	11.5
	3f	272	408	22.5	10	10.5
	4f	280	421	24.1	10	10.3
14.12.2015	1sp	262	394	25.5	10	13.67
	2sp	248	394	29.4	10	0.0
	3sp	262	408	26.0	10	0.0
	4sp	266	411	25.7	10	0.0

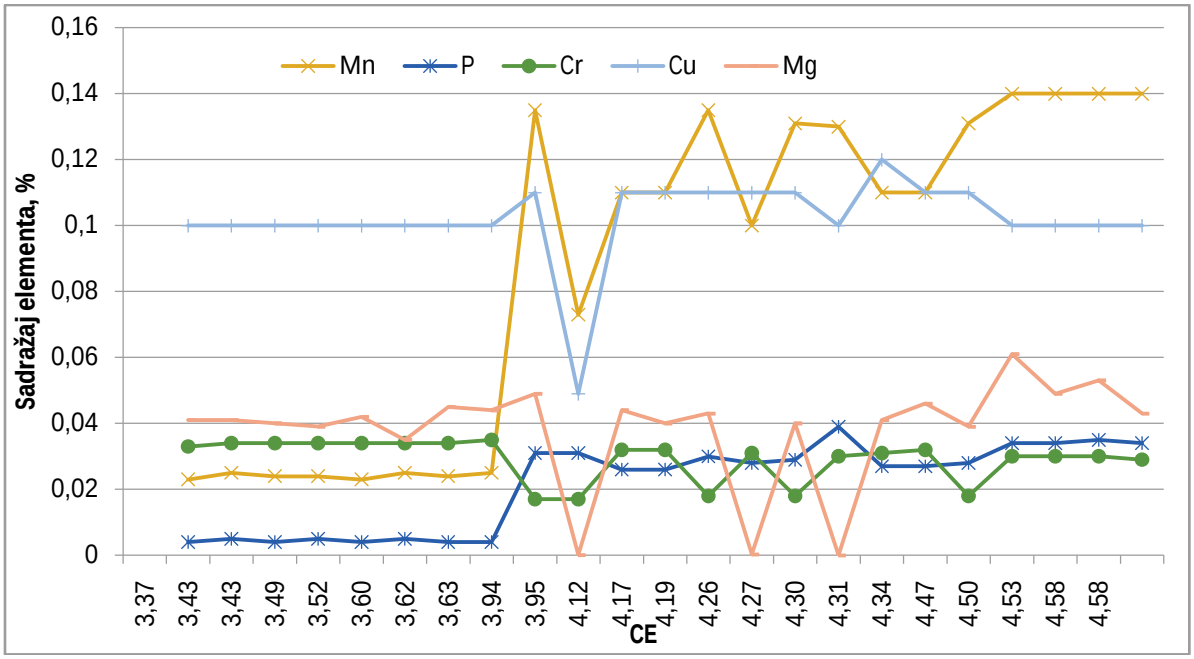
4.5 Korelacija između rezultata mikrostrukturnih ispitivanja i ispitivanja mehaničkih svojstava

Utjecaj sadržaja prisutnih elemenata direktno utječe na tijek skrućivanja i razvoj mikrostrukture. Slikom 44 a i b prikazan je utjecaj prisutnih elemenata na ekvivalent ugljika, CE.

a)



b)

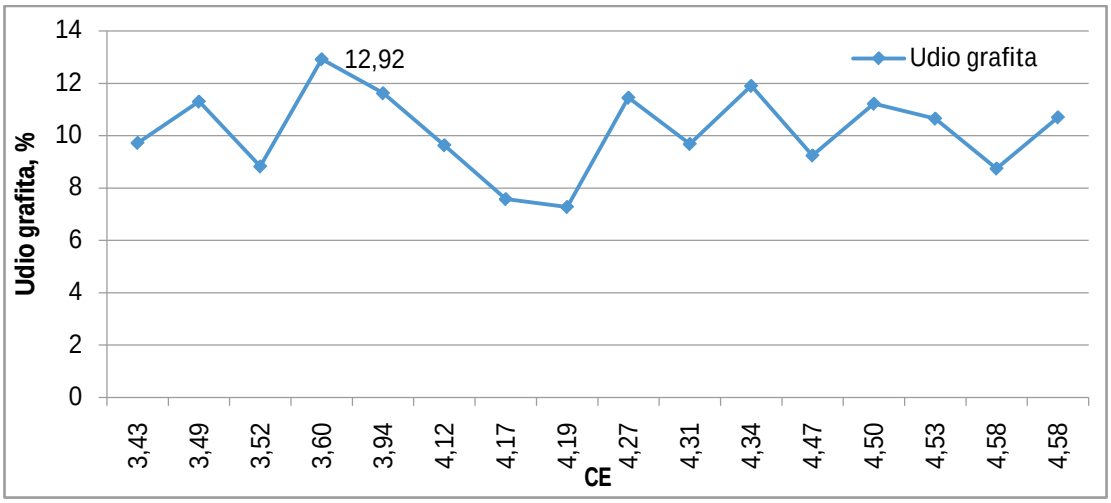


Slika 46. Utjecaj elemenata na CE: a) C, Si, P, S, b) Mn, P, Cr, Cu, Mg

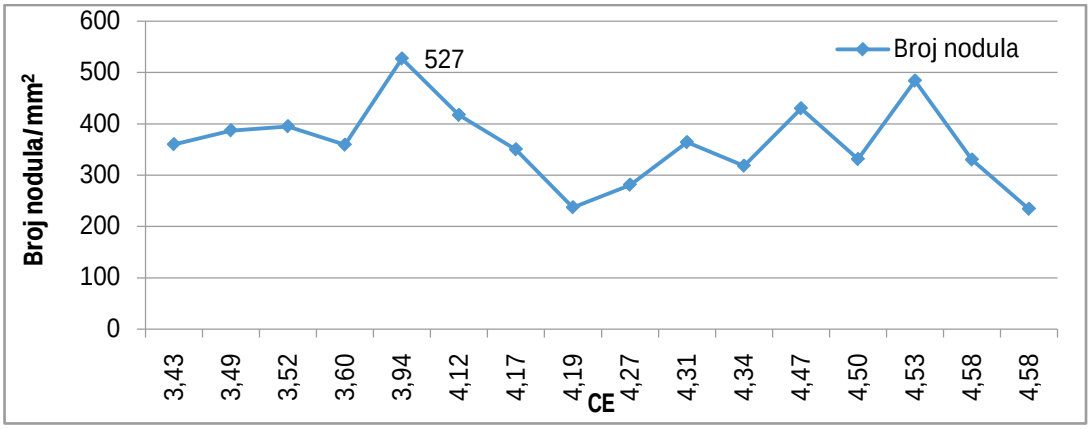
Proučavanje ovisnosti ekvivalenta ugljika od sudjela pojedinih elemenata mora se promatrati kao sinergija utjecajnih elemenata (C, Si, P) uvažavajući sadržaj dodanih sredstava za obradu taline (cjepiva i nodulatora). Ovim je dijagramima prikazan zanemariv utjecaj sadržaja i ostalih elemenata na CE i baznih (neobrađenih) i obrađenih talina. Generalno su pokriveni i podeutektički, eutektički i nadeutektički sastav taline nodularnog lijeva. Interakcija elemenata poput ograničavanja sadržaja S i povećanje sadržaja Si, P, Mn i Mg utječe na pomicanje CE prema eutektičkom sastavu.

Ovisnosti udjela grafita, broja nodula i nodularnosti o ekvivalentu uglika prikazane su slikom 45 a-c.

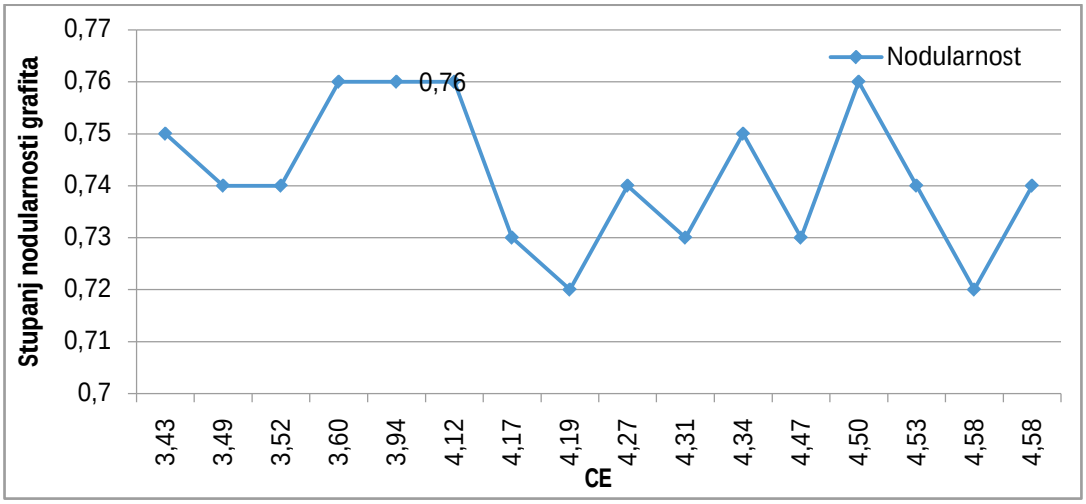
a)



b)



c)

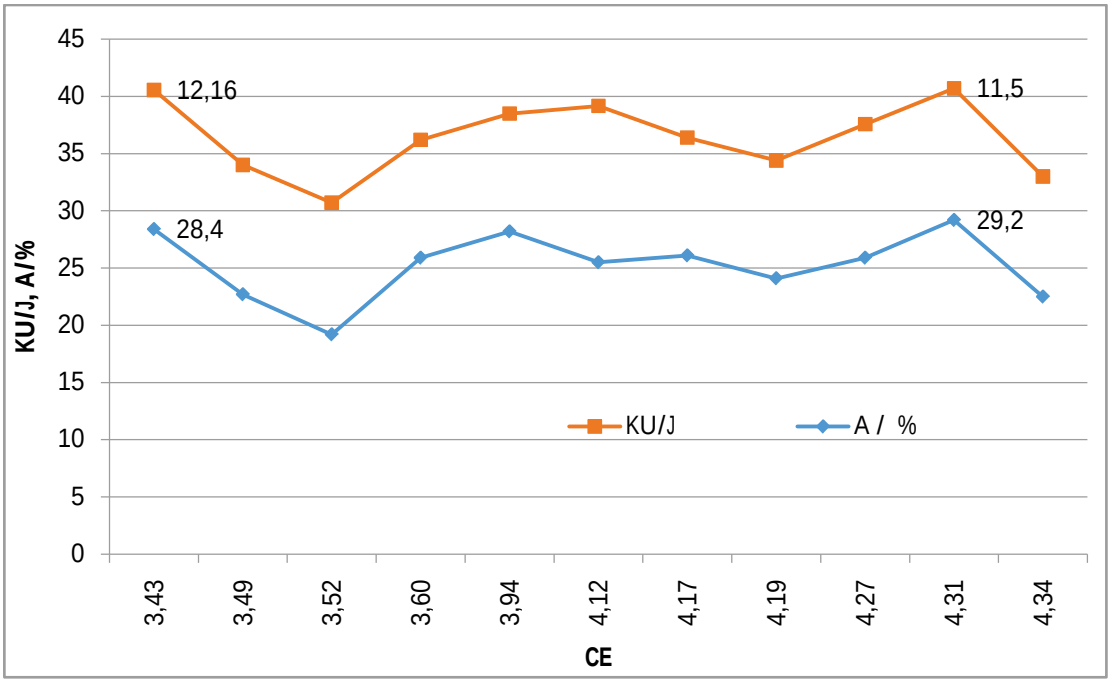


Slika 47. Utjecaj udjela grafita, broja nodula i nodularnosti na ekvivalent ugljika

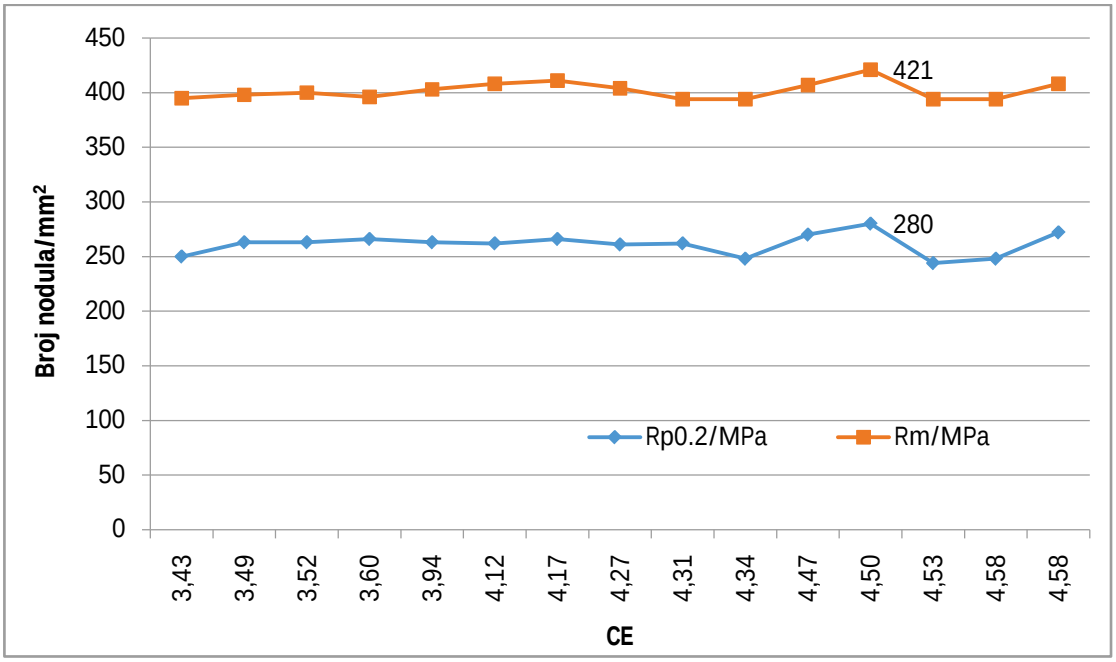
Najviši udio grafita (12.92) ima talina 1k obrađena sa nodulatorom Elmag 5800 i Top-seedom koji ima ulogu cjepiva. Veličina odgovara ekvivalentu ugljika CE=3.60. Ista talina ima 359 nodula/mm^2 i maksimalnu nodularnost od 0.76. Najvišu vrijednost broja nodula po jedinici površine (527 nodula/mm^2) s ekvivalentom ugljika od 3.94 ima talina s oznakom 1 obrađena s nodulatorom Elmag 5800 i Barinocom kao cjepivom. Navedena talina ujedno ima i maksimalnu nodularnost od 0.76.

Ovisnost vlačnih mehaničkih svojstava (čvrstoće i izduženja) te udarnog rada loma od ekvivalenta ugljika prikazana je na slici 46.

a)



b)

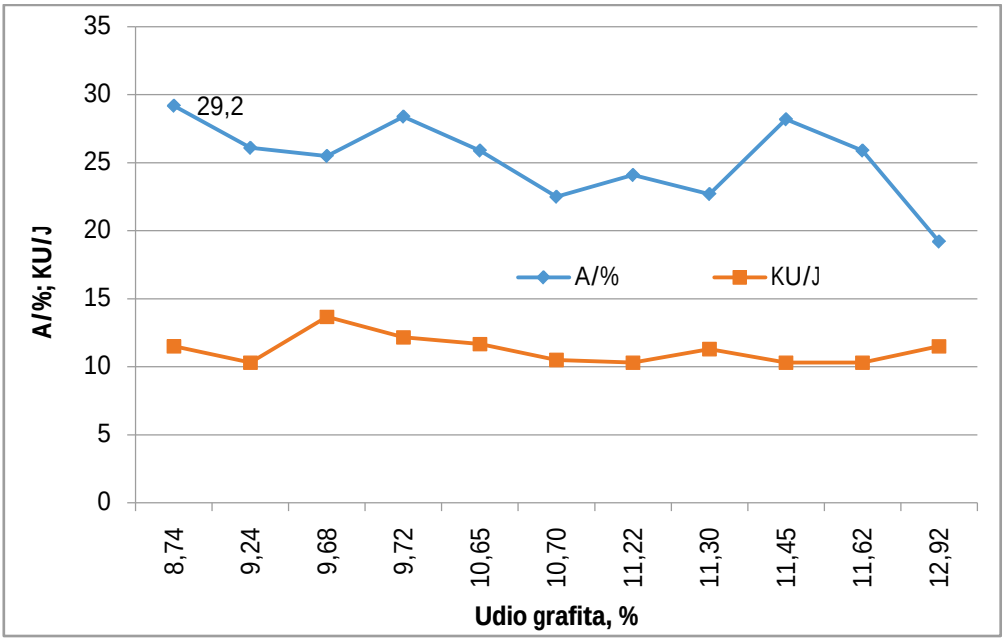


Slika 48. Utjecaj ekvivalenta ugljika na mehanička svojstva i vrijednosti udarnog rada loma

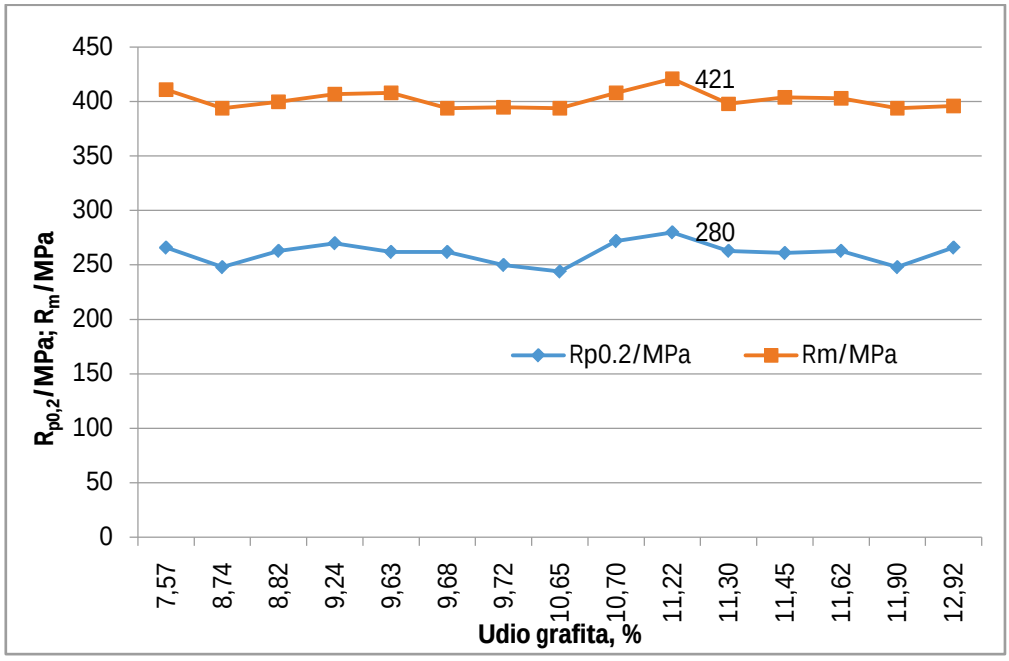
Izrazito visoke vrijednosti izduženja ukazuju na duktilan lom, što potvrđuju i vrijednosti udarnog rada loma. Vrijednosti izduženja su značajno više od onih propisanih normom (18%). To ukazuje na duktilnu feritnu metalnu osnovu. Vrijednosti čvrstoće također zadovoljavaju one propisane normom. Ekvivalent ugljika nije pokazao značajan utjecaj na razvoj mehaničkih svojstava. Najviše vrijednosti zapažene su pri eutektičkom sastavu koji odgovara CE $\geq$ 4.30. Maksimalne vrijednosti čvrstoće ($R_{p0.2}$=280 MPa, R_m=421 MPa), uočene su u uzorku taline 4f obrađene nodulatorom Elmag 5800 i Barinocom kao cjepivom te blago nadeutektičkim sastavom prema ekvivalentu ugljika CE=4.50. Izrazito duktilnim pokazao se uzorak taline eutektičkog sastava oznake 2f obrađe nodulatorom Lamet 5836 i Top-seedom koji služi istovremeno kao pokorov i cjepivo (KU= 11.5J, A=29.2%). Također, izrazito visoke vrijednosti izduženja i udarnog rada loma (KU= 12.6J, A=28.4%) pokazao je uzorak taline 2k

obrađene isto tako nodulatorom Lamet 5836 i Top-seedom kao cjepivom/pokrovom. Slijedećim dijagramima prikazanim na slikama 47 i 48 pokušala se utvrditi povezanost udjela grafita i nodularnost s razvojem mehaničkih svojstava i udarnog rada loma.

a)



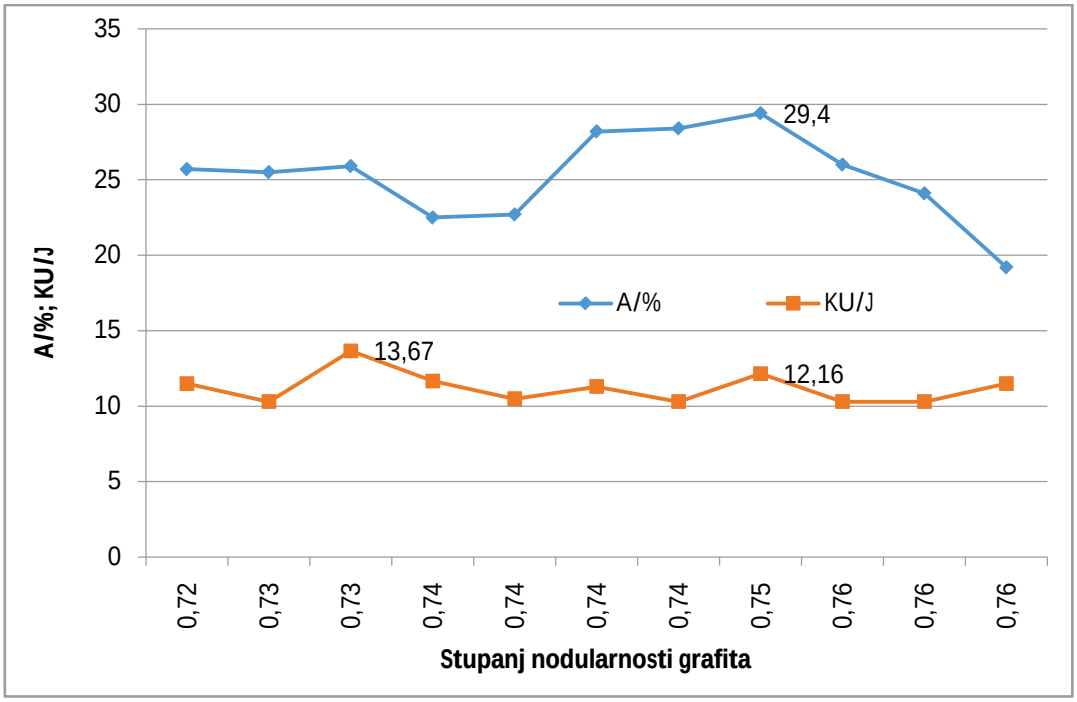
b)



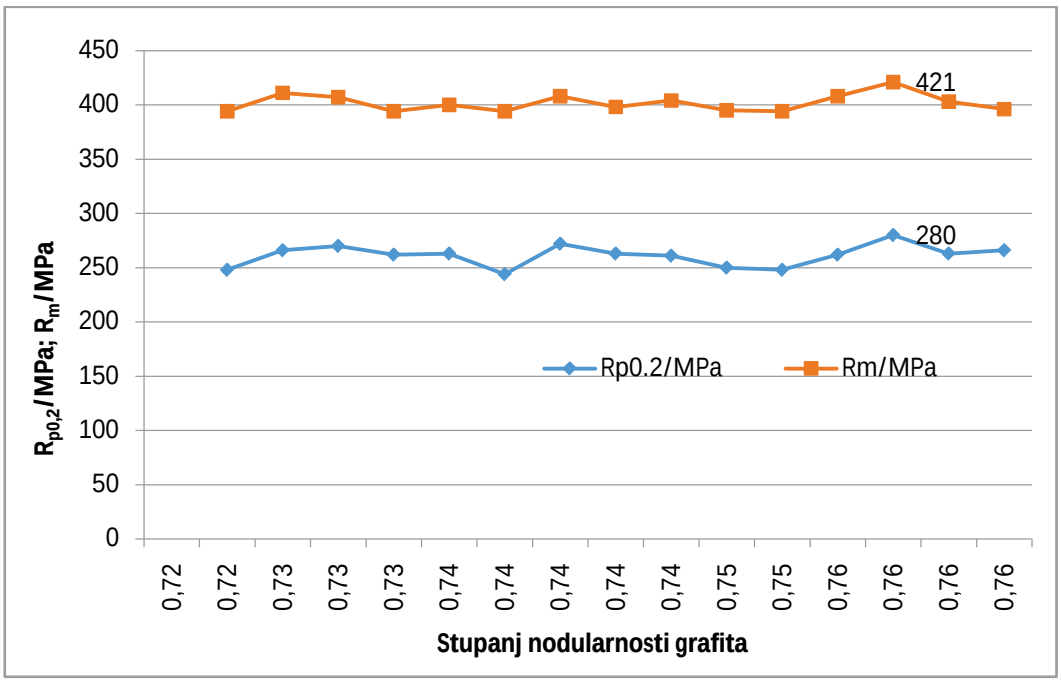
Slika 49. Utjecaj udjela grafita na mehanička svojstva i udarnu radnju loma

Udio grafita nema značajan utjecaj na vrijednosti čvrstoće iako one pokazuju svoje maksimalne vrijednosti pri višem udjelu grafita, tako primjerice pri udjelu grafita od 11.22% vrijednost R_m= 421/ MPa, što odgovara talini 4f obrađenoj nodulatorom Elmag 5800 i cjepivom Barinoc. Udarni rad loma ima stabilne vrijednosti dok izduženje varira u ovisnosti od udjela grafita bez značajne korelacije. Ipak, maksimalna vrijednost udarnog rada loma od 29.2% izmjerena je za uzorak taline 2f obrađene nodulatorom Lamet 5836 i cjepivom Top-seed u obliku pokrova.

a)



b)

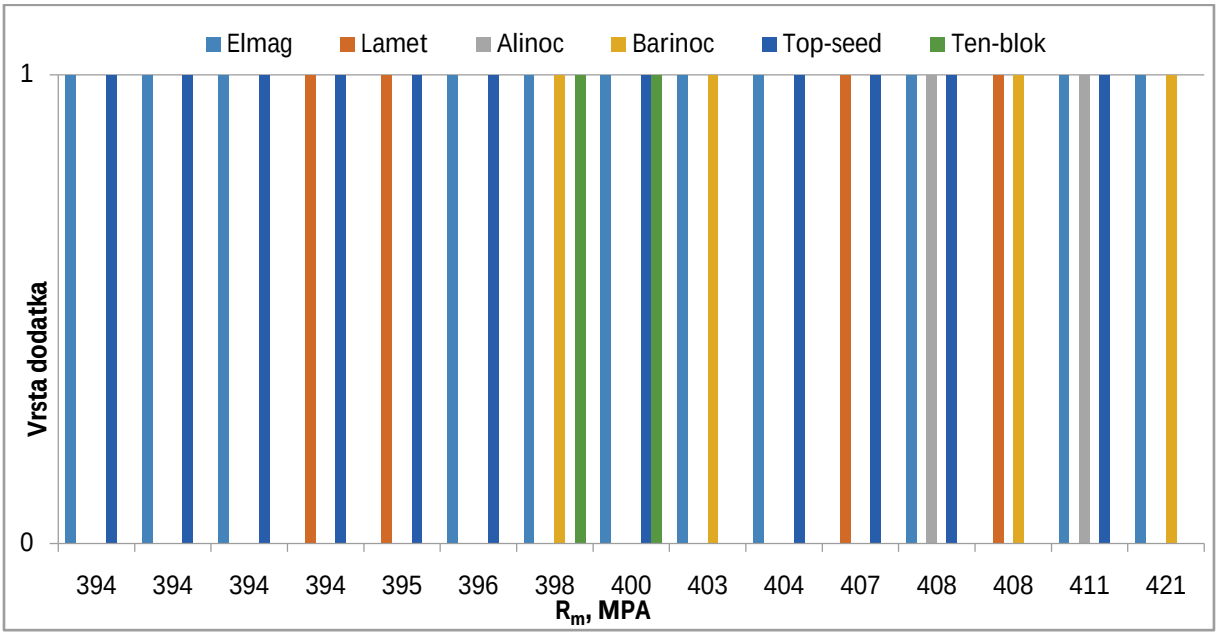


Slika 50. Utjecaj stupnja nodularnosti grafita na mehanička svojstva i udarnu radnju loma

Stupanj nodularnosti, iako u uskom rasponu, ne ukazuje na izrazitu razliku u vrijednostima čvrstoće već daje blagi trend porasta. Maksimalnu vrijednost postižu se pri stupnju nodularnosti od 0.76 što odgovara uzorku taline 4f obrađene nodulatorom Elmag 5800 i Barinocom kao cjepivom. Vršne vrijednosti izduženja (A=12.16%) i udarnog rada loma (KU=29.4J) postignute su pri stupnju nodularnosti 0.76 što odgovara talini 1sp obrađenoj s nodulatorom Elmag 5800, Barinocom kao cjepivom uz dodatak Alinoca u količini od 0,1% od ukupne mase taline u peći.

Metalna osnova svih uzoraka obrađenih s Elekemovim dodatcima imala je feritnu metalnu osnovu što ukazuje da se u ovim uzorcima ne može povući korelacija utjecaja metalne osnove na mehanička svojstva i vrijednosti udarnog rada loma. Značajan udio perlita uočen je samo u uzorcima obrađenim s Ten-blok (1t, 2t).

Ukupan utjecaj kombinacije cjepiva i nodulatora na mehanička svojstva prikazan je slikom 51.



Slika 51. Utjecaj vrste dodatka na vlačnu čvrstoću.

Mehanička svojstva značajno ovise o razvoju mikrostrukture te će obrada taline biti od presudnog značaja. Vlačna čvrstoća uzoraka nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-18-LT prema normi HRN EN 1563:2012 trebala bi biti ≥400 MPa. Neki od uzoraka nisu zadovoljili tražene zahtjeve.

Kombinacije dodataka koji općenito zadovoljavaju zahtjeve norme u odgovarajućim količinama prikazane su desno od vrijednosti 400 MPa. Povoljni utjecaj pojedinačnih elemenata iz cjepiva i nodulatora poput silicija ogleda se u proširivanju i pomicanju trofaznog područja ferit (α) + austenit (γ) + grafit premašivanju temperaturama i slijedom navedenog promovira se stvaranje ferita zbog dovoljno vremena na raspolaganju za difuziju ugljika. S porastom udjela ferita povećava se žilavost i izduženje nodularnog lijeva. Kalcij i barij iz cjepiva/pokrova olakšavaju prijelaz ugljika na grafit, dok je uloga magnezija i RE je poticanje izlučivanja grafita u obliku nodula.

Slijedom navedenog, najpovoljnije kombinacije nodulatora i cjepiva za postizanje visokih vrijednosti vlačnih mehaničkih svojstava pokazala se Elmag 5800 koji sadrži Si, Mg, Ca, i RE te Barinoc koji sadrži Si, Ca i Ba, dok na povećanje udarnog rada loma povoljno utječe kombinacija nodulatora i cjepiva Lamet 5836 koji sadrži Si, Mg, Ca i RE te Top-seed koji sadrži Si, Ca i Sr.

5. ZAKLJUČAK

Nodularni lijev sa specifičnim kuglastim oblikom grafita ima relativno visoku vlačnu čvrstoću, povoljnu žilavost, dobru livljivost i strojnu obradivost te je na taj način u brojnim aplikacijama zamijenio sivi, čelični i temper lijev. Kompleksnost geometrije i veličina odljevaka značajni su preduvjeti za dizajniranje tehnološkog procesa i postupaka metalurške obrade taline. Metalurška obrada taline cijepljenjem predstavlja način kontrole strukture i mehaničkih svojstava željeznih lijevova putem minimalizacije pothlađenja i povećanja broja grafitnih nodula tijekom skrućivanja. U ovom radu ispitani su utjecaj kemijskog sastava te vrste i udjeli cjepiva na mikrostrukturu i mehanička svojstva odljevaka od nodularnog lijeva kvalitete EN GJS 400 – 18 – LT. Ispitivanja su rezultirala sljedećim konstatacijama/zaključcima:

- Kemijski sastav odgovara propisanom sastavu za kvalitetu EN-GJS-400-18-LT prema HRN EN 1563:2012.
- Grafitne čestice izlučene su u obliku nodula (oblik VI prema EN ISO 945:2008) veličine 6 i 7.
- Najviši udio grafita (12.92) ima talina 1k obrađena cjepivom/pokrovom Top-seedom i nodulatorom Elmag 5800. Ista talina ima 359 nodula/mm^2 i maksimalnu nodularnost od 0.76. Najvišu vrijednost broja nodula po jedinici površine (527 nodula/mm^2) s ekvivalentom ugljika od 3.94 ima talina s oznakom 1 obrađena nodulatorom Elmag 5800 i cjepivom Barinoc. Talina 1 ima maksimalnu nodularnost od 0.76 iz čega proizlazi da taline koje su bile obrađene sa Cjepivom Elmag 5800, Barinocom uz dodatak Top-seeda kao pokrova imaju zadovoljavajuće vrijednosti udjela grafita od 11.62 %.
- Vrijednosti izduženja su značajno više od onih propisanih normom (18%) što ukazuje na duktilnu feritnu metalnu osnovu. Vrijednosti čvrstoće također zadovoljavaju one propisane normom. Maksimalne vrijednosti čvrstoće ($R_{p0.2}$=280 MPa, R_m=421 MPa), uočene su u uzorku taline 4f obrađene nodulatorom Elmag 5800 i Barinocom kao cjepivom s blago nadeutektičkim sastavom prema ekvivalentu ugljika CE=4.50. Metalna osnova je uglavnom potpuno feritna što i doprinosi visokim vrijednostima vlačne mehaničke čvrstoće i izduženja. Perlit se pojavio u uzorcima u kojima je kao cjepivo dodan Ten-blok što nije utjecalo na odstupanja u čvrstoći.
- Izrazito duktilnima pokazao se uzorak taline eutektičkog sastava oznake 2f obrađene nodulatorom Lamet 5836 i Top-seedom koji služi kao pokorov, ali i kao cjepivo (KU= 11.5J, A=29.2%). Ovdje se može zaključiti da najbolju duktilnost imaju odljevci čija je talina bila obrađivana s nodulatorima Lametom 5836, Elmagom 5800 te Top-seedom koji služi kao pokrov/cjepivo.
- Udio grafita nema značajan utjecaj na vrijednosti čvrstoće iako one pokazuju svoje maksimalne vrijednosti pri višem udjelu grafita, npr. pri udjelu grafita od 11.22% vrijednost Rm= 421 MPa, što odgovara talini 4f obrađenoj s nodulatorom Elmag 5800 i cjepivom Barinoc.
- Udarni rad loma ima stabilne vrijednosti dok izduženje varira u ovisnosti od udjela grafita bez značajne korelacije. Ipak, maksimalna vrijednost od 29.2% izmjerena je za talinu 2f obrađene nodulatorom Lamet 5836 i cjepivom Top-seed u obliku pokrova.
- Stupanj nodularnosti, iako u uskom rasponu, ne ukazuje na izrazitu razliku u vrijednostima čvrstoće već daje blagi trend porasta. Maksimalnu vrijednost postignute

su pri stupnju nodularnosti od 76% što odgovara uzorku taline 4f obrađene nodulatorom Elmag 5800 i Barinocom kao cjepivom.

- Vršne vrijednosti izduženja i udarnog rada loma postignute su pri stupnju nodularnosti što odgovara talini 1sp obrađenoj nodulatorom Elmag 5800, Barinoc kao cjepivo i dodatak Alinoca od 0,1% od ukupne mase taline u peći.

Široka paleta cjepiva i nodulatora primjenjena u proizvodnji odljevaka od nodularnog ljeva kvalitete EN GJS 400–18–LT značajno utječe na razvoj mikrostrukture i svojstava odljevaka. Iz razmatranja dobivenih svojstava proizlazi nužnost egzaktne kontrole vrste i količine pojedinog dodatka. Općenito su sve kombinacije povoljno utjecale na razvoj grafita u obliku nodula i duktilne feritne metalne osnove.

U ispitivanim uvjetima skrućivanja u razvoju vlačnih mehaničkih svojstava ističe se kombinacija nodulatora i cjepiva (Elmag 5800 koji sadrži Si, Mg, Ca, i RE te Barinoc koji sadrži Si, Ca i Ba), dok na povećanje udarnog rada loma povoljno utječe kombinacija nodulatora i cjepiva (Lametom 5836 koji sadrži Si, Mg, Ca i RE te Top-seed koji sadrži Si, Ca i Sr).

6. LITERATURA

[1] http://www.viktormacha.com/klicova-slova/kovis-livarna-casting-line-897.html.

[2] Glavaš, Z., Unkić, F., Lijevanje željeznih metala, Sveučilište u Zagrebu - Metalurški fakultet, Sisak, 2008. https://www.simet.unizg.hr/hr/nastava/predavanja/diplomski-sveucilisni-studij-metalurgija/2-godina-diplomskog-studija/lijevanje-zeljeznih-metala/view, 15.9.2016.

[3]…, A Modern Casting Staff report, 47th Census of World Casting Production, Modern Casting 103(2013) 12, 18– 23.

[4] Dostupno na http://foundry-sag.com/products/ductile-iron-castings, 20.6.2016.

[5] M. Gagné, The Sorelmetal Book of Ductile Iron, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Kanada, 2004.

[6] Hughes I. C. H., "Ductile Iron", Metals Handbook, American Society for Metals, s. 647

[7] Sorelmetal technical service, QIT-Fer et Titane Inc., "Phosphorurs is very harmful element in ductile iron–dilute it with Sorelmetal",15, Montréal (Québec) Canada, January 1998.

[8] Fallon M. J. , "Experiences in the manufacture of ductile irons", The Foundryman, vol.88 (1995), No 10, p. 308-318.

[9] Janovak, J.F., Gundlach, R.B., "Hinweise zur moderner Legierungstechnik bei Gußeisen mit Lamellengraphit", Gießerei-Praxis 1983,15/16,223-242, AFS Transactions 90(1982)847-863.

[10] Carter, S. F., "Cupolas", Metals Handbook Ninth Edition, Volume 15 Casting, ASM International Metals Park Ohio, 1988., p.383-392.

[11]] Chloupek, L., Skripta: "Metalurške peći s projektiranjem I i II dio", Sveučilište u Zagrebu, Tehnološki fakultet u Zagrebu, Odjeli u Sisku, Zagreb, 1970.

[12] Eash, J. T., AFS Transaction, 1941, vol. 49, s. 887-906.

[13] Feest, G.A., McHugh, G., Morton, D. O., Welch, L.S., Cook, I. A., Processing Solidification Technology in Foundry and Casthause, Institute of Metals, London, 1983, s. 232-239.

[14] Kayama, N., Suzuki, K.," Report Casting Research Laboratory", Waseda University, Japan, 1979, vol. 30, s. 61-67.

[15] Wang, C. H., Fredriksson, H., Proceeding 48th International Foundry Congress, 1981, Varna, Bulgaria.

[16] Fredriksson, H., Materials Science Engineering, 1984, vol. 65, s. 137-144.

[17] Lux, B., Modern Casting,1946, vol. 45, s. 222-232.

[18] Muzumdar, K. M., Wallace, J. F. , AFS Transaction, 1972, vol. 80, s. 317-328.

[19] Muzumdar, K. M., Wallace, J. F., AFS Transaction, 1973, vol. 81, s. 412-423.

[20] Rosenstiel, A. P., Bakkerus, H., Gißerei Techniche Wissenshaftlihe Beihefte, 1964., vol. 16, s. 149-154.

[21] Deuchler, W., Gißerei Techniche Wissenshaftlihe Beihefte, 1962, vol. 14, s. 745-751.

[22] Zeedijk, H. B., Journal Iron Steel Institute, 1965, vol. 203, s. 737-738.

[23] Jacobs, M. H., Law, T. J., Melford, D. A., Stowell, M. J., Metallurgical Technology, 1974, vol. 1, s.490-500.

[24] Duble, D. D., Hellawell, A., Proc. 2nd Int. Symp. on the Metallurgy of Cast Iron, Geneva,1974, s. 509-525.

[25] G. Lux, B., Minkoff,I., Mollard, F., Thury, E., Proc. 2nd Int. Symp. on the Metallurgy of Cast Iron, Geneva,1974, s. 495-505.

[26] Skaland, T., Grong, Q., Grong, T., "A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron" Part I. Inoculation Mechanisms, Metallurgical Transaction A, vol. 24A, listopad 1993, s. 2321-2345.

[27] Ramdohr, P., Strunz, H., Lehrbuch der Mineralogie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1978.

[28] Patterson, V. H., Lalich, M. J., AFS Transaction, 1978, vol. 86, s.33-42.

[29] Bramfitt, B. L., Metallurgical Transaction, 1970, vol. 1, s. 1987-1995

[30] Elliot, R., "Cast Iron Technology", Butterworth's, London, 1988., s.79-85.

[31] Skaland, T., Olsen, S.O., "Proces proizvodnje nodularnog lijeva-usporedbe i preporuke", Zbornik radova 2. Međunarodnog savjetovanja o nodularnom lijevu: Nodularni lijev na pragu trećeg milenija, Sisak, 5-6 listopada 2000., p.9-32.

[32] Marinček, B., "Optimierung der Qualitätssicherung bei der Herstellung von Gußstücken aus Grauguß und Gußeisen mit Kugelgraphit durch Messung des Erstarrungsverhaltens", Gießerei – Praxis, Nr. 3/4, Berlin, 15. veljače 1986., s. 21-26.

[33] Elliott, R., Cast Iron Technology, Butterworth's London, 1988, s. 79-85.

[34] Craig, D. B., Hornung, M. J., McCluhan, T.K., Metals Handbook, 9th ed., ASM, Metals Park, OH, 1988,vol. 15,s. 629.

[35] Minkoff, I., The Physical Metallurgy of Cast Iron, John Wiley & Sons Ltd., New York, NY,1983, s. 55-63.

[36] http://www.moja-dejavnost.si/nodular-cast-iron-slovenia/kovis-livarna-doo/d98216 1.9.2016

[37]http://www.zwick.com/en/products/static-materials-testing-machines/testing-machines-from-5-kn-to-250-kn/allround-line-materials-testing-machines.htm, 30.6.2016.

[38] https://www.elkem.com/foundry/ferrosilicon/

ŽIVOTOPIS

OSOBNI PODACI

Ime i prezime: Luka Voloder

Datum i mjesto rođenja: 2.3.1988, Sisak

Adresa: Zibelska 18, Sisak

GSM: 0994600211

E-mail: luka.voloder@gmail.com

OBRAZOVANJE

2002-2006. Gimnazija Sisak

2008-2016. Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

RADNO ISKUSTVO

2009-2016, inventure u tregovačkim centrima

2010.-2012 Unaprijeđivač prodaje ALCA

2012.-2016 Unaprjeđivač prodaje Coca -Cola

VJEŠTINE

Rad na računalu: Dobro poznavanje operativnog sustava Windows i korištenje paketnog programa MS Office, te rad u nekoliko programa za 2D i 3D modeliranje

Strani jezik: Engleski i Njemački.