

Razvoj in preiskava domačih kompleksnih cepiv za sivo litino z lamelastim grafitom

Development and Analysis of Domestic Complex Inoculants for Grey Cast Iron with Flake Graphite

V. Uršič, *Inštitut za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani,*

I. Surina, S. Semenič, *Tovarna dušika Ruše,*

M. Tonkovič-Prijanovič, *Belt Črnomelj*

Rezultati kemijske in metalografske analize cepiv ter opis njihovega obnašanja v talilnem mikroskopu.

Ključne besede: cepiva, siva litina

The results of chemical and metallographic analysis of inoculants are given as well as the description of their behaviour in high-temperature microscope

Key words: inoculants, grey cast iron with flake graphite,

1 Uvod

Cepiva - kompleksne zlitine - so nepogrešljiv material za proizvodnjo kakovostne sive litine, ker omogočajo doseganje ustreznih mikrostrukturnih značilnosti in lastnosti sive litine. Že vrsto let jih razvijajo v Tovarni dušika Ruše; namenjena so domači livarski industriji, uspešno pa jih prodajamo tudi na zahtevnih tujih tržiščih.

V okviru triletnega razvojno - raziskovalnega projekta: "Razvoj in implementacija sodobnih zlitin za livarstvo in jeklarstvo", za katerega je dala pobudo Tovarna dušika Ruše, sofinancira pa ga tudi Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, smo v prvem delu¹ podrobneje preiskali vzorce devetih domačih kompleksnih cepiv in enega tujega. Kemijska sestava in mikrostrukturne značilnosti cepiv in nodulatorjev so bile v predhodnih raziskavah že večkrat obravnavane²⁻⁷, tako da smo sedaj posebno pozornost namenili njihovem obnašanju v talilnem mikroskopu, saj lahko iz tega z dokajšnjo zanesljivostjo sklepamo kako bo potekalo njihovo raztapljanje v talinah.

2 Delo in rezultati

Vzorci cepiv smo želeli pred njihovim preiskovanjem v livarnah podrobneje analizirati in preiskati. Učinek in namembnost posameznega cepiva sta med drugim namreč precej odvisna od njegove kemijske sestave, konstitucije in od raztapljanja oziroma taljenja v talini.

2.1 Kemijska sestava preiskovanih cepiv

S podrobno kemijsko analizo preiskovanih cepiv smo poleg količine silicija in železa, ki predstavljata osnovo

tovrstnih zlitin, določili tudi količinski delež nekaterih namensko dodanih elementov: Ba, Zr, Mg, Ca, Mn, Al, CeMM (tabela 1). Prevladujoči element v cepivih je silicij. Njegova količina je med 65 in 75 mas. %, le v cepivu RC 2 ga je samo 48 mas. %. Glede na delež silicija in železa v njih, smo cepiva prikazali v sistemu Fe - Si (slika 1). Količina barija je od 0.25 preko 2.6 in 4.3 do 6.1 mas. %. Cirkonija je med 1.9 in 4.8 mas. %. Mangan je prisoten v enem cepivu z barijem (RBM 59) in v dveh cepivih s cirkonijem (RZM 33, RZM 55) in ga je med 2.5 in 6.3 mas. %. V cepivu RC 2 je prisotnega 2.5 mas. % magnezija in 0.40 mas. % CeMM. V vseh cepivih sta prisotna tudi aluminij in kalcij; količina prvega je med 0.60 in 1.80 mas. %, drugega pa od 0.50 preko 1.50 do 3.60 mas. %. Tuje cepivo SB 5 lahko glede na količino barija v njem primerjamo z ruškim cepivom RB 25.

2.2 Opredelitev mikrostrukturnih značilnosti

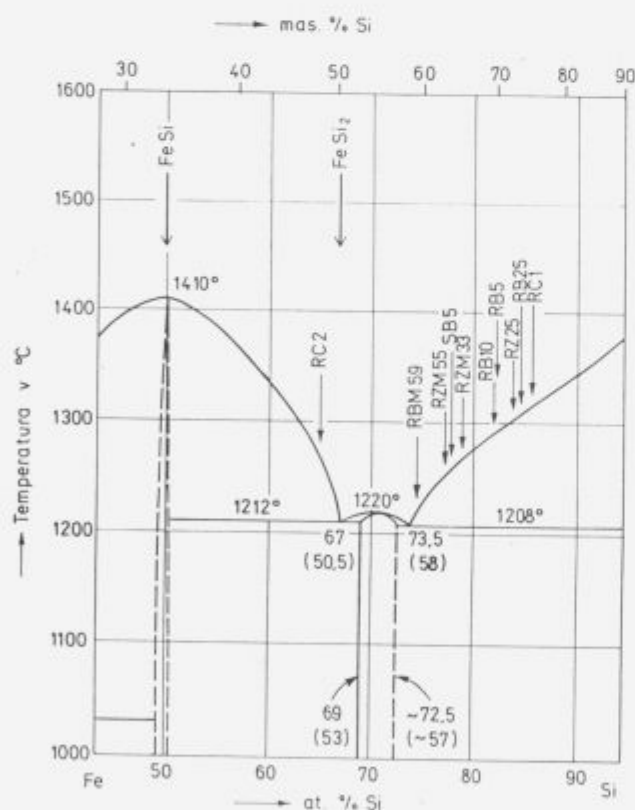
Za ugotavljanje porazdelitve elementov in sestave različnih faz smo modifikatorje podrobneje pregledali z optičnim mikroskopom in elektronskim mikroanalizatorjem. Praviloma smo morali v vzorcih pregledati po več področjih, saj gre za zelo nehomogene zlitine, strjene v neravnotežnih pogojih.

Kot primer navajamo fazno analizo modifikatorja RZ 25. Zanj je značilno, da vsebuje velik delež silicija - okoli 72 mas. %, glavni legirni element v njem pa je cirkonij, ki ga je okoli 3.3 mas. %. Na sliki 2 je posnetek značilne mikrostrukture. V temnejši osnovi, ki jo sestavljata dve fazi, so svetlejšje lamele. Z mikroanalizatorjem smo ugotovili, da sestavljata osnovo silicij (ta se pri strjevanju prvi izloči iz taline) in FeSi₃ (slika 3). Lamele, ki so ostro ločene od osnove, sestavlja cirkonij. Ta je prednostno vezan na železo v eni izmed intermetalnih spojin, ki topi nekaj silicija in sicer

Tabela 1: Kemijska sestava preiskovanih cepiv (mas.%)

Table 1: Chemical Composition of Investigated Inoculants (mass %)

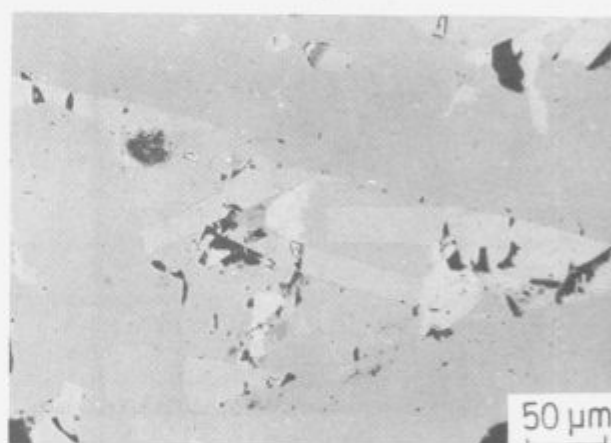
Modifikator	Si	Al	Ca	Ba	Zr	Mg	CeMM	Mn	Fe
	(mas. %)								
RB 25	79.9	1.59	0.9	2.59	-	-	-	-	ostalo
RB 5	69.6	1.82	1.7	6.09	-	-	-	-	ostalo
RB 10	69.4	1.71	1.4	0.25	-	-	-	-	ostalo
RZ 25	71.9	1.80	1.07	-	3.32	-	-	-	ostalo
RC 1	74.8	1.60	2.84	-	1.88	-	-	-	ostalo
RC 2	48.0	0.89	1.21	-	2.23	2.50	0.40	-	ostalo
RBM 59	59.8	1.77	3.60	4.36	-	-	-	6.26	ostalo
RZM 59	64.8	1.38	0.72	-	3.08	-	-	2.48	ostalo
RZM 55	62.4	0.60	0.54	-	4.75	-	-	5.42	ostalo
SB 5	63.0	1.58	1.23	2.32	-	-	-	-	ostalo



Slika 1: Izrez iz faznega diagrama Fe - Si

Figure 1: Binary Phase Diagram Fe - Si

v obliki heterogenega zloga, nastalega v nazadnje strjenih področjih. V pregledanem območju se pojavljajo še večji vključki iz spojin kalcija in aluminija.



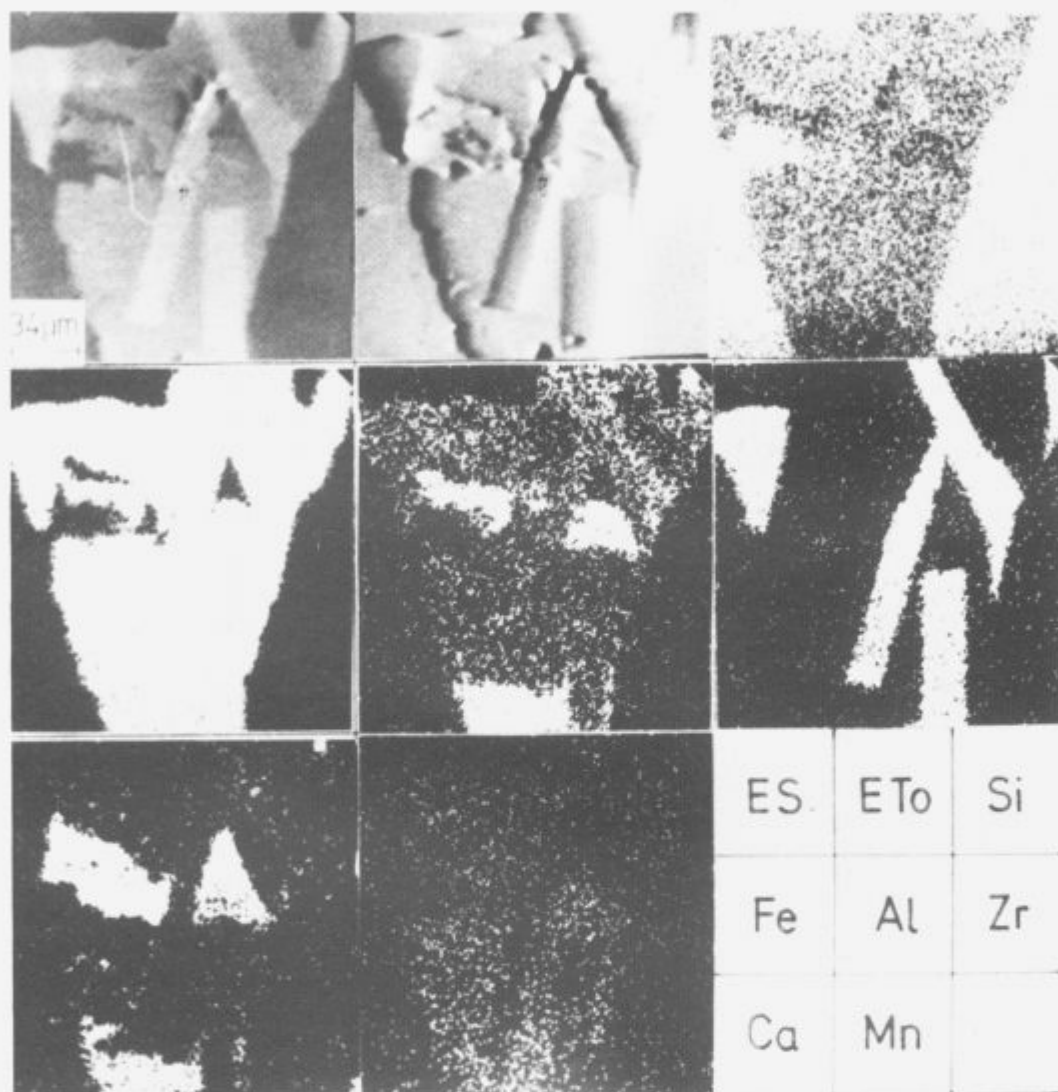
Slika 2: Mikrostruktura cepiva RZ 25 (nejedkano)

Figure 2: Microstructure of Inoculant RZ 25 (Unetched)

2.3 Raziskava taljenja cepiv

Potek raztapljanja oziroma taljenja cepiva v talini občutno vpliva na proces in učinek cepljenja. Doslej so zato obnašanje cepiv po vnosu v talino že velikokrat obravnavali /8/ in predpostavili več možnih mehanizmov, s katerimi bi ga lahko zadovoljivo pojasnili. Nas pa je zanimalo, kako se cepivo obnaša pri segrevanju do višjih temperatur neodvisno od medija, kateremu je dodan in če lahko tudi na ta način pridemo do uporabnih ugotovitev.

Preiskave smo opravili s talilnim mikroskopom, kjer smo za posamezna cepiva določali temperaturo, pri kateri se je začelo mehčanje in nataljevanje ter temperaturo, pri kateri je prišlo do popolnega staljenja vzorcev. Ti so bili v kosovnati obliki in smo zato lahko v talilnem mikroskopu segrevali posamezna kompaktna, ustrezno velika zrna.



Slika 3: SEM - posnetek cepiva RZ 25 (mesto s slike 2)

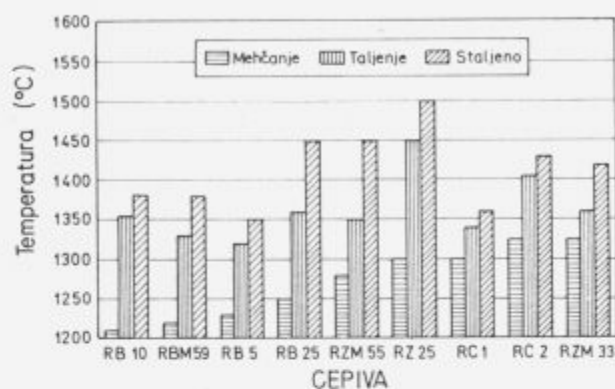
Figure 3: SEM Micrograph of Inoculant RZ 25 (Area from figure 2)

Na **sliki 4** so preiskovani modifikatorji razvrščeni po temperaturah začetka mehčanja. Najnižje temperature (1220-1250°C) smo ugotovili pri modifikatorjih z barijem, višje (1280-1325°C), pa pri modifikatorjih s cirkonijem. Temperature, pri katerih so se začeli vzorci natanjevali, so med 1330 in 1360 °C. Izraziteje odstopata modifikatorja RC 2 in RZ 25, pri katerih je bila ta temperatura precej višja - 1405 oz. 1450°C.

Na **sliki 5** pa so isti modifikatorji razvrščeni po temperaturah, pri katerih so se popolnoma stali - trdno zrno je prešlo v kapljico. Pri nekoliko nižjih temperaturah (1350-

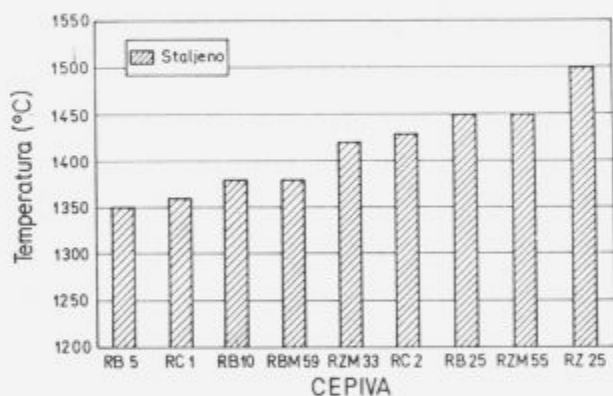
-1380°C) so se stali vzorci z barijem, pri višjih (1420-1500°C) pa vzorci s cirkonijem. Predpostavljamo, da večja vsebnost cirkonija in mangana zviša tališče cepiv.

Tališča večkomponentnih cepiv, določena v talilnem mikroskopu so bila v vseh primerih višja od tališč, ki izhajajo iz binarnega faznega diagrama Fe-Si. Ta razlika je od 40 do 200°C. Manjše razlike (60-140°C) ugotavljamo pri modifikatorjih z barijem, večje (160-200 °C) pa takrat, ko sta v zlitini cirkonij in mangan (**slika 6**). Občutne razlike pripisujemo večkomponentni kompleksni sestavi preiskovanih modifikatorjev, s čemer je povezana različna stabil-



Slika 4: Cepiva, razvrščena po temperaturi, pri kateri se začne mehčati

Figure 4: Inoculants vs. Softening Temperature



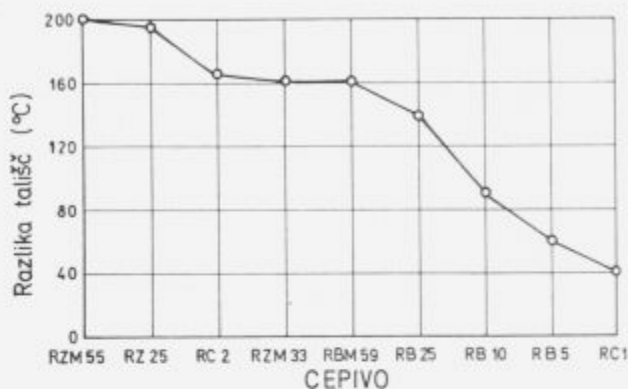
Slika 5: Cepiva, razvrščena po temperaturi, pri kateri se povsem stalijo

Figure 5: Inoculants vs. Melting Temperature

nost pri povišanih temperaturah. Te razlike se bodo pozneje prav gotovo odrazile tudi pri poteku raztapljanja cepiva v talini ter pri intenzivnosti in trajanju cepilnega učinka, ki ga bomo ugotavljali pri našem nadaljnjem delu.

3 Zaključek

V okviru večletnega projekta, ki zajema področje izdelave in uvajanja sodobnih domačih cepiv, smo opravili načrtovan obseg raziskav za prvo leto. Preiskali smo deset vzorcev zelo različnih zlitin na osnovi FeSi, katerim so med drugim dodani cirkonij, barij in mangan. Določili smo njihovo kemijsko sestavo in analizirali mikrostrukturo. Z delom na talilnem mikroskopu smo ugotovili, da se različni modifikatorji pri segrevanju različno obnašajo, kar povezujemo z njihovo kompleksno kemijsko sestavo.



Slika 6: Razlika med tališči, določenimi s talilnim mikroskopom in tališči po faznem sistemu Fe - Si (°C)

Figure 6: Difference between Melting Points of Inoculants Determined by High-Temperature Microscope and Melting Points According to the Binary Phase Diagram Fe - Si (in °C)

Z nadaljnjim delom, ko bomo v polindustrijskem obsegu preiskovali cepiva v eni izmed livarn kakovostne sive litine, si bomo naše znanje še razširili, tako da bomo lahko uporabnikom argumentirano priporočali ustrezna cepiva za posamezne vrste litin in za različno proizvodno - tehnološke pogoje.

4 Literatura

- ¹ V. Uršič, I. Surina, S. Semenič, M. Tonkovič-Prijanovič: Razvoj in uvajanje kompleksnih modifikatorjev - I. del, Projekt 42-0392: Razvoj in implementacija sodobnih zlitin za livarstvo in jeklarstvo, Poročila Inštituta za kovinske materiale in tehnologije v Ljubljani, avgust 1992,
- ² V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, J. Koželnik, R. Jud, M. Strohmeier: Osvajanje proizvodnje modifikatorjev za sivo litino; Poročila metalurškega inštituta v Ljubljani, 1980, štev. 857,
- ³ V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, R. Jud, M. Strohmeier, J. Koželnik: Osvajanje proizvodnje modifikatorjev za sivo litino; Poročila metalurškega inštituta v Ljubljani, 1981, štev. 937,
- ⁴ V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, M. Tonkovič, I. Tertinek, A. Plesničar: Razvoj in preiskovanje kompleksnega cepiva C 2 za sivo litino; Poročila metalurškega inštituta v Ljubljani, 1986, štev. 030,
- ⁵ V. Uršič, S. Spaič: Raziskava nodulatorjev za proizvodnjo sive litine s kroglastim grafitom; Rudarsko-metalurški zbornik 1983/4, str. 421 - 431,
- ⁶ V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, J. Požar: Domači nodulator za Inmold-postopek; Livarski vestnik 1985, štev. 3, str. 84 - 96,
- ⁷ V. Uršič, Z. Malenšek, I. Surina, M. Strohmeier: Domači

nodulator za Flotret-postopek; Livarski vestnik 1987, štev. 1, str. 1 - 11,

- ⁸ J.Müller, W.Siefer: Entwicklung wirksamer Impftechniken zur Erreichung fehlerfreier Gussstücke aus Gusseisen mit Lamellengraphit und Gusseisen mit Kugelgraphit mit guten mechanischen Eigenschaften unter Ausnutzung strömungstechnischer Möglichkeiten-Teil 1; Giessereiforschung 45(1993) Nr. 3, str. 92 - 98,