

# Kile-teorien

## Et nyt tiltag til forklaring af dannelsen af chunky grafit i SG-jern

Af Adrian Udriou, senior consultant SAREF-Hüttenes Albertus, Italy

Oversat af Herbert Wolthoorn

### Sammenfatning

Blandt de mange metallurgiske fejl, der kan opstå i SG-jern, er chunky-grafit den mest alvorlige, da denne fejl medfører en alvorlig forringelse af det omliggende materials mekaniske egenskaber.

Denne artikel omhandler et nyt tiltag til at forklare, hvordan chunky-grafit dannes under den primære og sekundære kimdannelse og til at forklare væksten af kuglegrafit under den eutektiske omdannelse og den efterfølgende vækst i den faste fase.

Under størkningen af støbejern skaber grafitexpansionen og den samtidigt optrædende sammentrækning af austenitten spændinger i skallen af de nydannede austenitkrystaller. Austenitkrystallens skal har mikroskopiske uregelmæssigheder, der skyldes ikke-metalliske indeslutninger og fejl i krystalstrukturen. Den samtidigt optrædende grafitexpansion og austenitsammentrækning forårsager radiale revner i austenitskallen på de krystalplaner, hvor strukturfejl findes.

Når de voksende eutektiske celler støder sammen i restsmelten, der er overmættet med kulstof og ikke-metalliske partikler (oxider og sulfider) dannes der under den efterfølgende sekundære kimdannelsesproces en slags "dræberkuglegrafit".

Udviklingen af dræberkuglegrafit er identisk med væksten af de primære grafitkugler, men kugleantallet er betydelig højere. Samtidigt er disse dræbergrafitkugler små og har derfor en god mekanisk styrke. Grafitkuglerne er omsluttet af austenit, som revner

under den periode i sammentrækningen, hvor grafiten ekspanderer. Fragmenter fra den splintrede austenitskal, der omsluttede disse "dræbergrafitkugler" presses i radial retning mod de primært dannede grafitkugler. Disse fragmenter, og især de spidse, virker som kiler og slår de primære grafitkuglerne i stykker og ødelægger dem hermed. Disse ødelagte grafitkugler er det såkaldte chunky grafit.

Når jernets størkning er afsluttet (TSol) er dannelsen af chunky grafit ikke afsluttet endnu. Væksten af kuglegrafitten fortsætter kontinuerligt. Volumenvæksten medfører en trykopygning, der også i den faste fase kan skade de primære grafitkugler. Man kan derfor sige, at jernets grundstruktur er dynamisk. De mekaniske bevægelser forårsaget af grafitexpansionen under afkøling i den faste fase ødelægger de allerede skadede grafitkugler endnu mere.

I den faste fase ledsages grafitvæksten altid af en austenitsammentrækning, hvilket forårsager spændinger under afkølingen. Således må dannelsen af chunky grafit begynde i den grødagtige fase under den eutektiske omdannelse og fortsætte indtil den eutektoide omdannelse begynder.

Dannelsen af chunky grafit forårsages af en mekanisk bevægelse af jernets krystalstruktur, der skader de store sprøde grafitkugler.

Det er velkendt at cerium fremmer dannelsen af chunky grafit. Denne artikel forsøger også at finde en sammenhæng mellem indholdet af Ce og den ekstremt store grafitexpansion, som finder

sted i svært støbegods, hvor restsmelten er overmættet med kulstof.

### Teoretiske betragtninger

De fleste teorier, der forsøger at forklare dannelsen af chunky grafit, forudsætter alle en grafitvækst i foretrukne krystalplaner. Tilsyneladende skyldes chunky grafit ikke en mangelfuld dannelse af kuglegrafit, som er generelt accepteret som den naturlige vækst af grafit i flydende jern [1][2].

Blandt de vigtigste teorier om dannelsen af chunky grafit kan nævnes:

Liu, Li, Wu og Loper (1983) forklarer dannelsen af chunky grafit ved en foretrukket grafitvækst langs den krystallografiske C-akse.

Zhou, Schmitz and Engler (1987) forklarer dannelsen af chunky grafit ved udskillelsen af kulstofatomer i smelten mellem de primære austenitdendritarme. I disse tætpakkede områder udskilles det tilbageværende kulstof som chunky grafit.

Gagné og Argos (1989) forklarer chunky grafit ved krystalvækst i basisplanen som en skruet dislokation.

H. Itofuji og Uchikawa (1990) forklarer chunky grafit ved grafitvækst på indersiden af bobler af fordampet magnesium i smelten.

Källbom, Hamberg, Wessen og Björkegren (2005) foreslår, at chunky grafit dannes tidligt under eutektisk størkning og før kuglegrafit dannes.

Det er vanskeligt at forestille

sig et enkelt eksperiment, der kan tydeliggøre sandheden i kile-teorien (wedge-theory) på en enkel måde, men der kan tænkes et antal indirekte (teoretiske) eksperimenter, der kan forklare teorien tilfredsstillende.

Det teoretiske koncept tager sit udgangspunkt i velunderbyggede fysiske og metallurgiske fænomener og de nyeste solidt funderede matematiske modeller.

- Diffusion og mikrorejring
- Makrorejring
- Grafitkimplækst
- Grafitekspansion

## Mikrorejring

Mikrorejring skyldes en uensartet kemisk sammensætning på mikroskopisk niveau. Afhængig af, hvor rejringen optræder, skelnes mellem cellulær, dendritisk og intergranulær rejring. Mikrorejring under størkning er resultatet af en diffusionsafhængig omfordeling af opløste elementer i smeltens mikrområder. [4].

Støbejern med en eutektisk sammensætning, som er jo ganske almindeligt for SG-jern, størkner under dannelse af austenitdendritter (fig. 1a) på trods af, at sammensætningen er eutektisk, fordi størkningen foregår under ikke-ligevægtsforhold [1]. Under anisotropisk vækst bliver dendritarmene meget korte, og den endelige form kan betragtes som kugleformet (fig. 1b)

Sammenlignet med primære austenitdendritter af undereutektisk støbejern, har eutektisk austenit små udbulinger i stedet for sekundære dendritarme, et fænomen som ses tydeligt under den sidste del af størkningsfasen. Væksten af ligeaksede dendritter sammen med de dannede grafitkugler danner den eutektiske celle.

De først dannede grafitkugler har mere tid at vokse i, så de opnår større dimensioner, og findes i midten af de eutektiske celler [1]. Under dendritvæksten udskilles kulstof i den flydende restsmelte; væksten af dendritter og grafitkugler er uafhængig af hinanden.

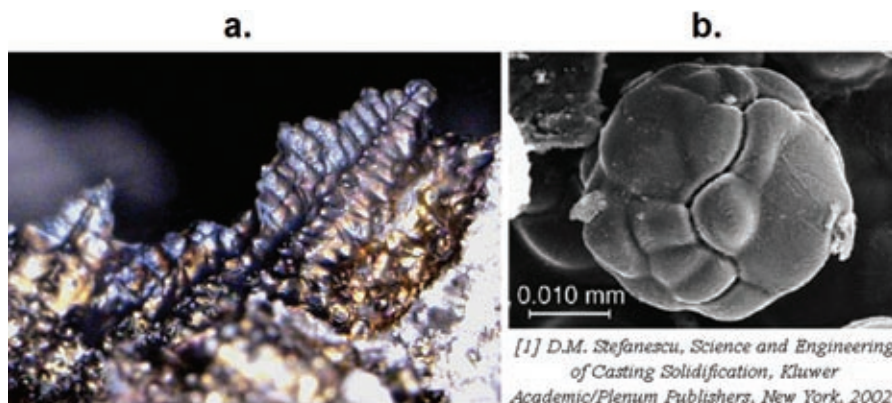


Fig. 1: føreutektisk (a) og eutektisk dendrit (b).

Udskillelsen af grafit skyldes dens begrænsede opløselighed i austenit ved faldende temperatur. Som vist i fig. 2 nedsættes opløseligheden med stigende siliciumindhold.

Forskellen mellem kulstofindholdet i basissmelten og det maksimale kulstofindholdet i austeniten er den mængde, som bliver udskilt i restsmelten, og kulstofindholdet i grænsefladen mellem fast og flydende fase bliver derfor større.

Der findes flere forskellige beregningsmodeller for mikrorejring, hvoraf de vigtigste er [1]: [p. 184] Lever rule, Scheil (1942), Brody-Flemings (1966), Clyne-Kurz (1981),

Ohnaka (1986), Kobayashi (1988), Nastac-Stefanescu (1993).

De nyeste beregningsmodeller anses generelt for at være de mest akkurate, men i det følgende eksempel bruges dog vægtstangsreglen fra 1942. Denne ældre teori til at beregne mikrorejringen af kulstof og silicium i støbejern med 3,4% C og 2,4% Si er interessant, da det omhandler omfordelingen af opløst kulstof og ikke den nøjagtige koncentration.

$$C_s = kC_0 / [(1 - f_s) + kf_s]$$

hvor:

$C_0$  = kulstofkoncentrationen i smelten

$C_s$  = kulstofkoncentrationen i den størknede faste skal  $f_s$ .

$k$  = % opløst i dendrittens centrum (eller den eutektiske celle) / % opløst i dendrittens

cellegrænse (eller den eutektiske celle) [4]

$k$  = omfordelingskoefficient for C (value 0.49 [1], [pag. 445])

Mikrorejringen af kulstof og silicium i en austenitcelle er vist i fig. 3, hvor  $k=1,60$ ,  $C_0 = 3,4\%$  og  $Si_0 = 2,4\%$ .

Ved maksimal rejring af kulstof er situationen for silicium omvendt, så centret af en eutektisk celle indeholder mere silicium end den ydre skal indeholder.

Teorien kan også gælde for andre elementer såsom O, S, N, Al, Si, Mn, etc., ved anvendelse af forskellige  $k$ -værdier (tabel 1).

Afhængigt af  $k$ -værdien opfører

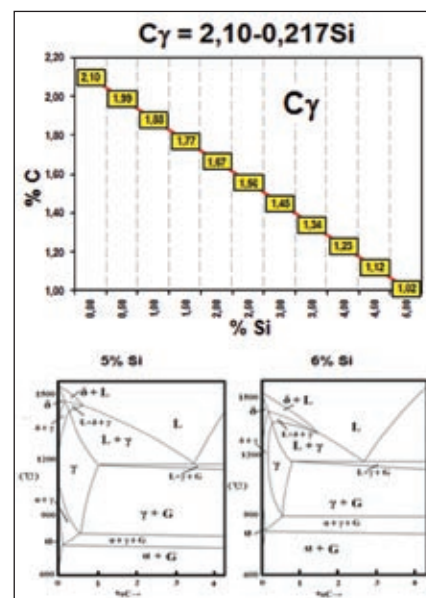


Fig. 2: opløselighed af kulstof i austenit som funktion af siliciumindholdet

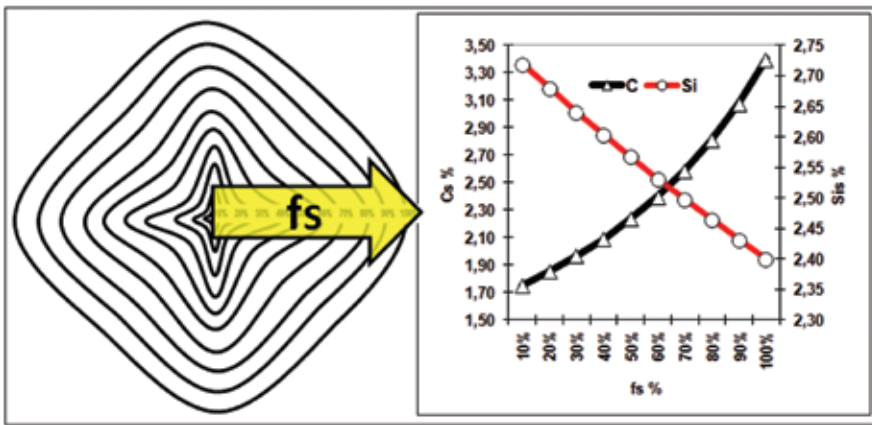


Fig. 3: Mikrosegning af C og Si i en austenitcelle (støbejern: C = 3.4%, Si = 2.4%)

forskellige elementer sig forskelligt med hensyn til direkte eller omvendt sejgring [4]

- **k = 1** ingen sejgring
- **k < 1** positive (direkte) sejgring. Opløsningen i dendrittens overflade (eller eutektisk celle) er større end i dendrittens centrum (eller eutektiske celle)
- **k > 1** omvendt sejgring. Opløsningen i dendrittens overflade (eller eutektisk celle) er mindre end i dendrittens centrum (eller eutektiske celle)
- Positive sejgringselementer: C, Mn, Cr, V, Mo, W, P, S
- Omvendte sejgringselementer: Si, Al, Cu, Ni, Co.

Sejgringseksemplet som vist i fig. 3 men med hensyntagen til den maksimale opløselighed af kulstof i austenit, max.  $C_y$  og tilstedeværelse af silicium (fig. 2) resulterer i fig. 4, hvor det

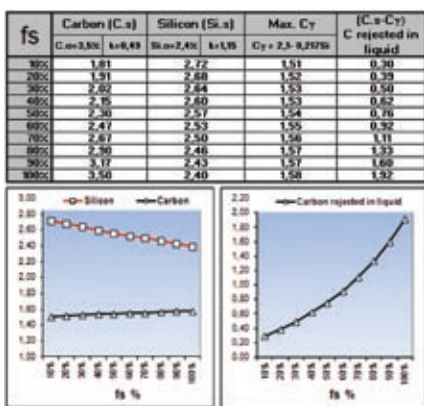


Fig. 4: kurver for austenittens kulstofindhold og udskilt kulstof.

maksimalt kulstofindholdet for 100%  $f_s$  er 1.58 % mens resten bliver udskilt.

I denne artikel er mikrosegning meget vigtigt, da den forklarer korngrænsefejl og til en vis grad sønderdelingen af austenitskallen under grafitekspansionen.

## Makrosegning

Makrosegning er en uensartet fordeling i den kemiske sammensætning på makroskala, dvs. overalt i støbegodset, og skyldes en opadgående væskestrømning, der omfordeler de opløste elementer og især de, der er udskilt pga. mikrosegning [4].

Strømningerne i det smeltede metal skyldes ikke alene densitetsforskellen mellem smelten og de elementer, der udskilles i smelten, men også temperaturvariationer i smelten og derfor densitetsforskelle i de forskellige områder i smelten.

Dynamisk væskestrømning sikrer en homogent kemisk sammensætning i restsmelten ved omfordeling af  $C_L - C_0$  (fig. 5), men koncentrationen af elementer, der udskilles i smeltens termiske centre eller kraftige godssektioner øges.

Også ikke-metalliske partikler såsom oxider eller sulfider kan udskilles, da de ligeledes påvirkes af ... væskens strømninger. Ved dannelse af kuglegråst har det vist sig, at disse partikler virker som kim for den heterogene kim-

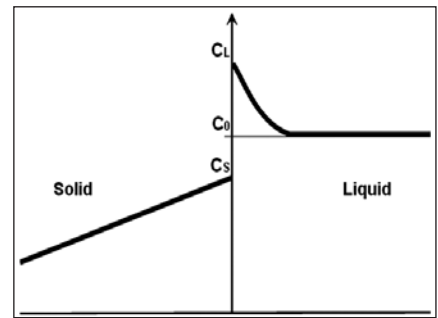


Fig. 5: Forskellen i koncentration af opløsningen i grænsefladen fast-flydende.

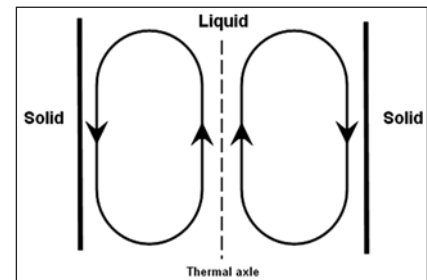


Fig. 6: Væskestrømning under størkning

dannelse [6]. Derfor indeholder områderne i smelten, der størkner sidst, flere kimdannere.

Derfor er der forskel på den kemisk sammensætning og forskellige mængde ikke-metalliske indeslutninger i godsets termiske centre og godsets yderområder, og især i tykvægget SG-jern. Særligt findes i godsets termiske centre et større kulstofindhold end i resten af godset.

De udskilte indeslutninger ( $MgO, MgO_2, MgS, CeO, CeS, Ce_3S_4, Ce_2O_2S, CaO, CaS$ ), er effektive grafitkimdannere og i forning med et højt kulstofindhold fås øget grafitudskillelsen, og dermed større grafitekspansion, hvilket resulterer i en større plastisk deformation af austenitskallen under størkningsforløbet helt indtil den eutektoid faseomdannelse er afsluttet.

**Fortsættes i næste nummer.**



# Kile-teorien

## Et nyt tiltag til forklaring af dannelsen af chunky grafit i SG-jern

Af Adrian Udriou, senior consultant SAREF-Hüttenes Albertus, Italy

Oversat af Herbert Wolthoorn

Fortsat fra sidste nummer

### Grafitkimdannelsen

Kimdannelsen af kuglegrafit har været studeret intenst i mange årtier, og mange teorier er beskrevet [6].

- The Gas Bubble Theory (Karsay 1976)
- The Theory of Graphite, (Eash, 1941; Boyles, 1947; Kayama, 1979; Feest, 1983).
- The Silicon Carbide Theory (Wang, 1981; Fredriksson, 1984).
- The Salt-Like Carbide Theory (Lux, 1964).
- The Sulphide / Oxide Theory (Gadd, 1984; Jacobs, 1974; Muzumdar, 1972; Muzumdar, 1973; Naro, 1970; Sun, 1983; Lalic and Hitchings, 1976; Deuchler, 1962; Rosenstiel, 1964; Zeedijk, 1965; Jacobs, 1974).
- The Silicate Theory (Skaland, 1993).

Iblandt disse teorier er den mest udbredte The Silicate

Theory 1993 [6]. Heri beskriver Dr. Skaland tilstedeværelsen af sulfider i centeret af grafitkuglernes kerner (fig. 7). Disse sulfidkim i kernerne er ca. 0.1 µm i diameter.

For at danne CeS kræver mindre Gibbs' fri energi end for at danne andre sulfider, og derfor dannes i en smelte, hvor der findes S, Ce, Ca, Mg og Mn, først CeS, da affiniteten mellem Ce og S er størst. Affiniteten af Ce til S er ikke alene større end mellem S og hhv. Mg, Mn og Ca, men også til alle andre kendte elementer. Denne viden kan bruges til at forstå jernets metallurgi bedre.

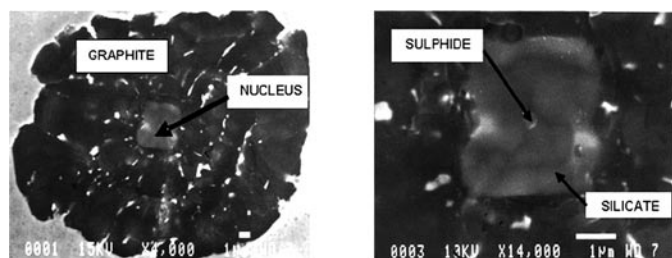
Nyere studier har vist, at afsvovling af stål med Ce [7] medfører dannelsen af partikler af CeS, Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub> og Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S med diametre mellem 0,63-1,70 µm. Disse sulfider kan også dannes i støbejern, hvor de "overtrækkes" med komplekse silikatlag som danner kim for grafitudskillelsen. Fig. 10 viser hvordan tilsætning af Ce og S til 80x80 mm kubiske støbeprøver

forøger grafitkugleantallet. En betydelig forøgelse kan iagttages når indholdet af både Ce og Mg er højt; desuden ser man en størrelsesforøgelse af det primære kuglegrafit.

Ceriumsulfid har flere interessante grafitudskillende egenskaber, se tabel 2. I tabellen betragtes kun sulfider med mindre fri energi end MgS, der jo kan dannes af svovl og magnesium i smelten.

Udover en smeltetemperatur, der er højere end 2000 °C, har ceriumsulfider også en vægtfylde, som er tæt på jernsmeltens (6900 kg/m<sup>3</sup>), og forbliver derfor jævnt fordelt i hele smelten. Sulfider af Mg, Ca, Sr og Ba har en mindre vægtfylde end smelten og derfor en tendens til flotation. Ifølge Stoke' lov vil det tage lang tid for disse små sulfider at flyde til de øverste lag i smelten, men magnesiumbehandlingens voldsomme reaktion vil forstærke flotationen betydeligt.

Med hensyn til anvendelse af sjældne jordarter mener Dr. Skaland, at dannelse af stabile sulfi-



SEM micrographs show evidence of graphite nucleation at a complex duplex magnesium sulphide and silicate inclusion: (a) graphite nodule with nucleus in the core and (b) larger magnification of core. (From T. Skaland, Metallurgical Transactions A, vol 24A, 1993).

Fig. 7: Dannelse af grafitkugler baseret på teorien om komplekse silikater

( ) = Gas <> = Solid [ ] = Liquid

Reaction (Standard)	Free Gibbs Energy	Temperature range (°C)	
2[Ca]+(S2)=2(CaS)	$\Delta G^\circ(T) = -1102735,04 + (208,69792T)$	851	1487
2(Ca)+(S2)=2(CaS)	$\Delta G^\circ(T) = -1408794,64 + (382,58496T)$	1487	1727
2(Mg)+(S2)=2<MgS>	$\Delta G^\circ(T) = -1124240,8 + (407,94T)$	1107	1727
2<Ce>+(S2)=2<CeS>	$\Delta G^\circ(T) = -1117128 + (167,36T)$	25	1927
2[Mn]+(S2)=2<MnS>	$\Delta G^\circ(T) = -577475,68 + (157,82048T)$	1244	1530
2[Mn]+(S2)=2[MnS]	$\Delta G^\circ(T) = -525259,36 + (128,8672T)$	1530	1727
<Re>+(S2)=<ReS2>	$\Delta G^\circ(T) = -268612,8 + (-38,4928TlogT) + (287,0224T)$	25	1227

Fig. 8 viser ligninger for Gibbs' fri energi som funktion af temperatur [8], for dannelsen af forskellige metalforbindelser med svovl.

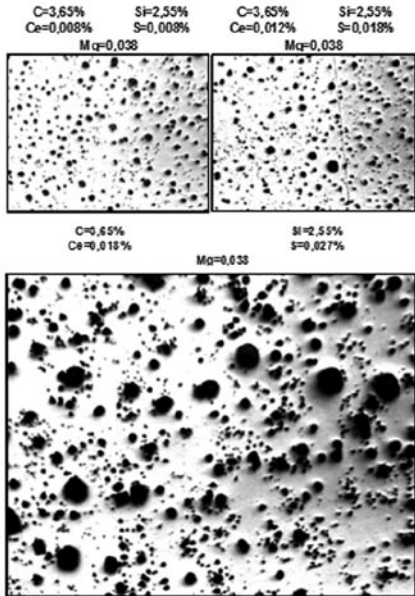


Fig. 9 viser et Ellingham diagram, hvor den fri energi af sulfider vs temperatur er vist for de 4 vigtige metaller Mn, Mg, Ca og Ce.

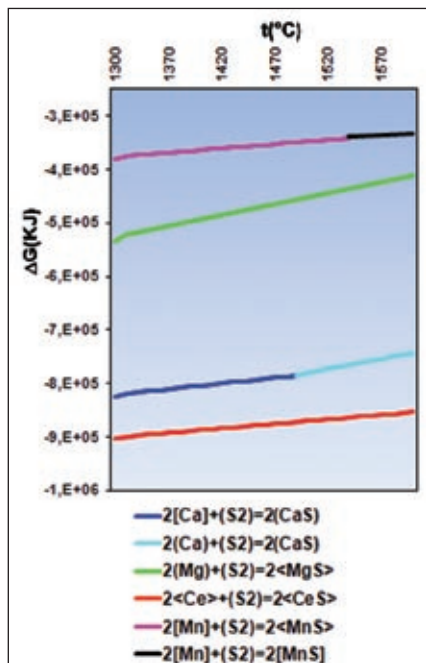


Fig. 10: Antallet af grafitkugler forøges ved tilsætning af cerium og svovl

	MgS	CaS	CeS	Ce2S3	SrS	BaS	LaS
Melting point (°C)	>2000	2400	2445	2450	>2000	2230	2300
Density (Kg/m3)	2680	2600	5900	5000	3700	4250	5610

Tabel 2: Smeltetemperatur og densitet af forskellige sulfider

der og oxider af sjældne jordarter spiller en vigtig rolle i den heterogene grafitkimdannelse. Hovedargumentet med hensyn til grafitudskillelse er dannelsen af sulfider, som er kim for den senere kuglegratidannelse. Især dannelsen af Ce-S forbindelser er interessant, da det er velkendt at tilstedeværelsen af Ce i kraftige godstykker fremmer dannelsen af chunky grafit. Fænomenet er klart og ofte iagttaget, desværre uden teoretiske forklaringer.

## Sekundær grafitkimdannelse

Under de eutektiske omdannelser finder grafitkimdannelse sted i to trin [14], [15], [16]:

1. Som et resultat af underafkøling før T<sub>ELow</sub> nås. Den primære grafitkimdannelse foregår mens grafitkuglerne har mulighed for at vokse mellem T<sub>ELow</sub> – T<sub>Sol</sub>, T<sub>Estart</sub>-T<sub>Sol</sub> og T<sub>LIq</sub>-T<sub>Sol</sub> for henholdsvis eutektisk, overeutektisk og under-eutektisk støbejern, se fig. 11, "a" grafitkugler). Størrelsen af disse primært dannede grafitkugler er stor (fig. 12).
2. I den sidste fase under størkningsforløbet i restsmelten mellem austenitkristallerne, hvor restsmelten har et højt indhold af sulfider og udskilt kulstof. Den sekundære grafitkimdannelse finder sted, hvor grafitkuglerne har lav væksthastighed i området T<sub>EHigh</sub>-T<sub>Sol</sub> (fig. 11, "b" grafitkugler). Størrelsen af disse grafitkugler er lille. (fig. 12)

Mellem T<sub>ELow</sub> og T<sub>EHigh</sub> stopper kimdannelsen, men de primære grafitkugler og austenitkristaller vokser fortsat uafhængigt af hinanden. Begge trin i grafitkimdannelsen skyldes, at kulstof udskil-

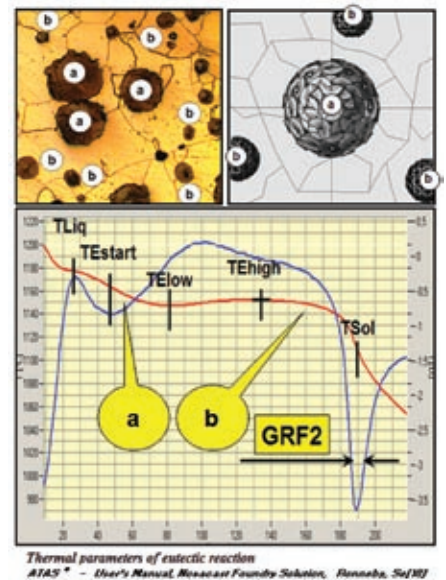


Fig. 11: Primær (a) og sekundær (b) kuglegratit. Kimdannelse og vækst under eutektisk omdannelse under afkøling.

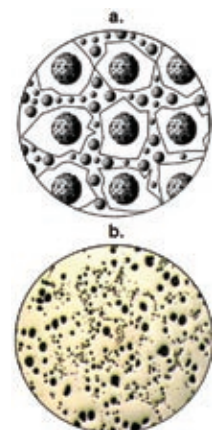


Fig. 12 a: Skematisk fremstilling af primær og sekundær kuglegratit;

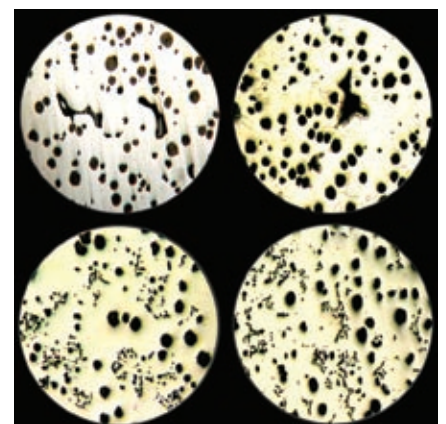


Fig. 12 b: Mikrobillede af disse to typer kuglegratit. Bemærk, hvordan sekundær grafit ligger i cellegrænserne, hvor smelten er størknet sidst.



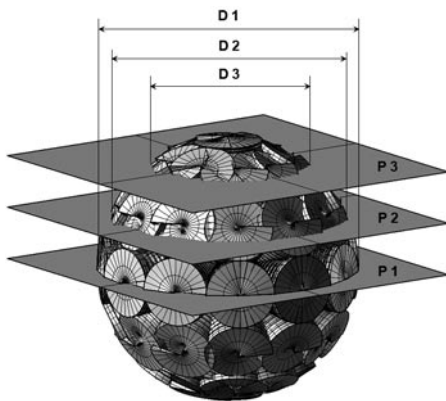


Fig. 13: Grafitkuglernes diameter afhængigt af slibedybde.

les, fordi opløseligheden i austeniten er begrænset, og fordi der udskilles sulfider af Ce, Mg og Ca.

Der er velkendt, at grafitkuglernes diameter set under et mikroskop afhænger af, hvor mikroslibet skærer grafitkuglerne. (fig. 13).

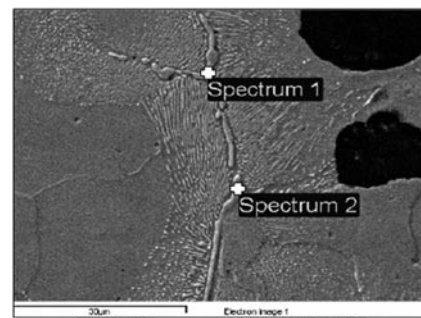
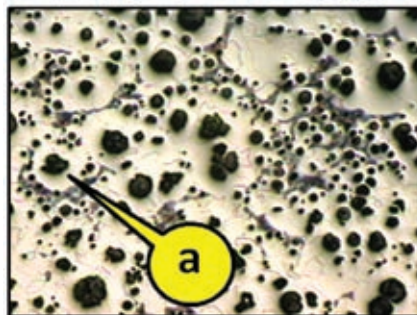
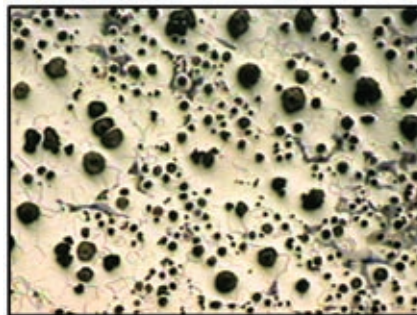
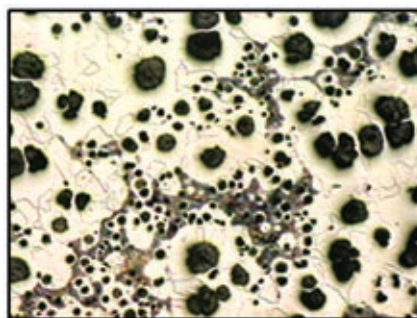
Tilstedeværelsen af et stort antal små grafitkugler skyldes sejgringen af sulfider (Mg, Ca, Ce), der udskilles i størkningsfronten, men også sejgringen af enkelte grundstofatomer, fx Ce og S. Når disse grundstoffer først er udskilt i smelten kan de danne nye kemiske forbindelser, der kan virke som kimdannere for sekundær kuglegrakit.

Sejgring af disse kimdannede elementer kan samtidigt ledsages af sejgringen af perlitdannede elementer såsom Bi, Sb, Sn, Mo, Ti, Cr etc. Denne sejgring forklarer den perlitiske struktur omkring de små sekundære grafitkugler (fig. 14)

Forskellen i kemisk sammensætning fremgår af fig. 14b, hvor sejgringen af kulstof, karbider og perlitdannede elementer fremgår tydeligt. Samtidigt iagttages omvendt sejgring af silicium med op til 0,45% og 0,57%, fra en basismelte med 2,51 % silicium.

Primær kuglegrakit "A" er omsluttet af 14 sekundære grafitkugler i cellegrænsen.

Primær og sekundær kuglegrakit skal bedømmes i makrostrukturen og omfatte hele godstykket. På grund af temperaturgradienter og forskellen i den kemiske sam-



Element	Weight%	Element	Weight%
C K	15.42	C K	22.17
Si K	0.45	Mg K	0.52
V K	0.52	Si K	0.57
Cr K	2.94	Cr K	0.89
Mn K	1.98	Mn K	1.44
Fe K	72.00	Fe K	74.40
Mo L	6.70		
Totals	100.00	Totals	100.00

Fig. 14a: Primær og sekundær kuglegrakit

Fig. 14b: Kemisk analyse af basismelten og EDS analyse.

C	Si	Mn	P	S	Mg	Cu	Cr	Mo	Ni
3,57	2,51	0,17	0,0390	0,0100	0,0410	0,0910	0,0250	0,0010	0,0140

Ti	V	Pb	Sn	B	Al	Ce	Sb	Ca	Fe
0,0200	0,0040	0,0013	0,0040	0,0010	0,0120	0,0100	0,0000	0,0060	93,47

mensætning af basisjernet og restsmelten, der størkner sidst, opstår grafitkimdannelse på forskellige tidspunkter. Forskellen i kemisk sammensætning og sejgring fremgår tydeligt af fig. 14.

## Grafitvækst og grafitekspansion

Den første skematiske fremstilling af kuglegrakit tilskrives D.D. Double and A. Hellawell, 1974

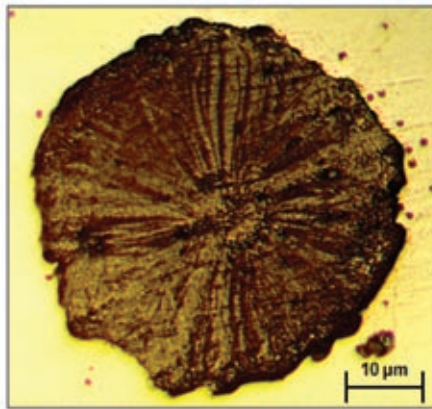
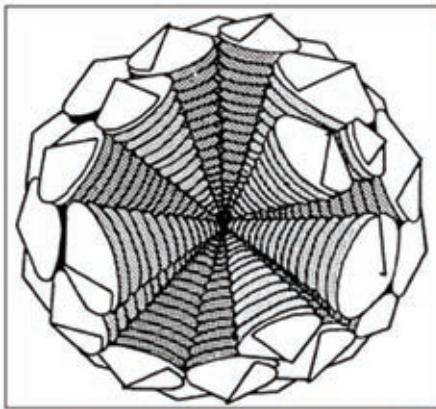
John A. Jaszczaka og medarbejdere har bekræftet rigtigheden af spiralkegleformet grafit i "Naturally occurring graphite cones" [19]. Spiralvæksten mod kegletoppen synes at bekræfte "The Bubble Theory" by S. Karsy [21], og dens

videre udvikling af H. Itofuji in "Site Theory" [19] [20]

En meget interessant lighed består mellem den spiralkegleformede grafitvækst og væksten af grøn blomkål (fig. 18). Selv om sammenligningen kan virke søgt, så findes den spiralkegleformede vækst altså i naturen. Muligvis findes i fremtiden en fællesnævner for disse to vækstmekanismer, hvilket vil kunne forenkle forskningen i dannelsen af kuglegrakit. Det er trods alt nemmere at observere blomkåleens vækst, som foregår ved stuetemperatur, end kuglegrakitens vækst, der finder sted ved en temperatur over 1100 °C.

Under den eutektiske størkning er hver grafitkugle omsluttet af



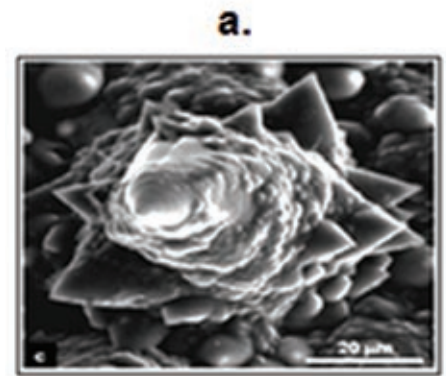


Schematic diagram illustrating cone-helix growth model for graphite nodules in cast irons [after D.D. Double and A Hellawell, *Acta Metall.*, 22(1974)481].

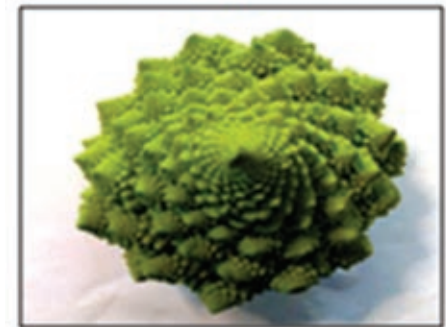
Graphite nodule. It's shown the growth directions of cone-helix converging towards or from the center of the nodule. Diameter approx. 50  $\mu\text{m}$ .

Fig. 15: Spiralkegleformet dannelse af kuglegrafit

(Figure 15, a) [10]. Ved en betragtning af mikrobilledet af en grafittkugle (fig 15b) synes den spiralkegleformede krystalvækst at være en sandsynlig vækstform. Imidlertid kunne dannelse af kuglegrafit, fx ifølge Karsay og Itofuji med grafittvækst fra yderst til inderst, eller fra inderst til yderst, som foreslået af Skaland, være mere i overensstemmelse med virkeligheden. Dette spørgsmål er fortsat ikke afklaret.



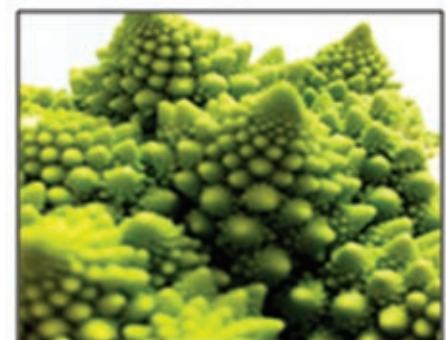
a.



b.



c.



d.

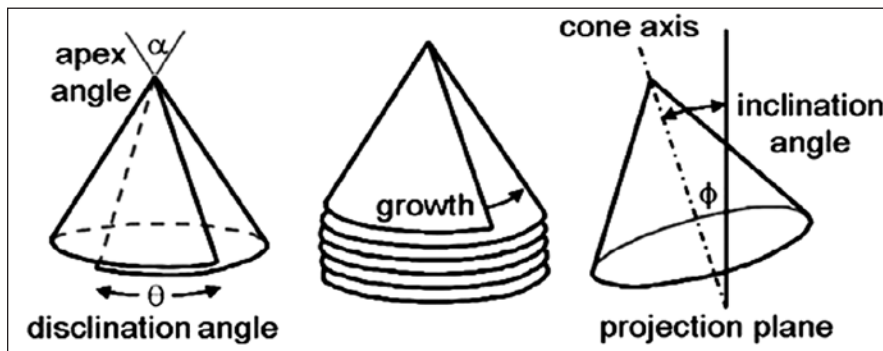


Fig. 16: Model af spiralkegleformet grafittvækst efter John A. Jaszczaka, *Carbon* 41 (2003) [19]

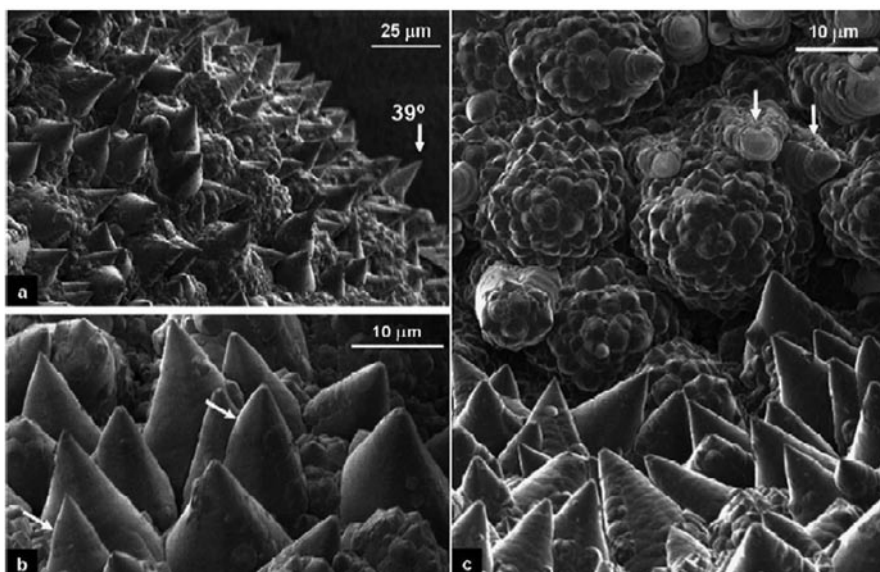


Fig. 17: Model af spiralkegleformet grafittvækst efter John A. et al. [19]

Fig. 18: Ligheden mellem vækstmekanismer for spiralkeglemodellen (a) og grøn blomkål (b, c og d)

austenit og vokser når overskydende kulstof udskilles fra restsmelten og diffunderer gennem austenitskallen og afsættes på den allerede dannede grafitkugle [2].

Svensson og Wessen udarbejdede en vækstformel, desværre baseret på mange restriktive antagelser, hvor: "forholdet mellem austenitradier og grafitradierne er konstant; 2,4".

$$\frac{dR_{Gr}}{dt} = 2.87 \cdot 10^{-11} \frac{\Delta T}{R_{Gr}}$$

$$R_{\gamma} = 2.4 R_{Gr}$$

$dR_{Gr}/dt$  = kuglegrafittens væksthastighed ( $\mu\text{m}/\text{sec}$ )

$\Delta T$  = underafkøling ( $^{\circ}\text{C}$ )

$R_{Gr}$  = radius af en grafitkugle ( $\mu\text{m}$ )

$R_{\gamma}$  = radius af en autenitcelle ( $\mu\text{m}$ )

Med et udstyr til termisk analyse af mærket ATAS® - Novacast, Sweden optog man afkølingskurven for en størknende prøve af SG-jern. SG-jernet havde sammensætningen, som er vist i tabel 3 og afkølingskurverne er vist på figur 21. Størkningen antoges at være eutektisk (TL=TElow) uden udskillelse af primær (dendritisk) austernit. Ved at sætte R-grafit i starten af størkningen til 1  $\mu\text{m}$  og anvende Svensson og Wessels model på disse data fandt man ved slutningen af størkningen R-gamma til 67.29  $\mu\text{m}$  og R-grafit til 28.04  $\mu\text{m}$ .

Med andre ord, i 1 mm<sup>2</sup> findes omtrent 64 eutektiske celler, der indeholder 64 grafitkugler (fig. 23a). Den skematiske fremstilling af fig. 23a kan sammenlignes med størkningsmodellen foreslået af Charbon / Rappaz [11], hvor hver grafitkugle svarer til en eutektisk celle og L. Beltran-Sanchez og D.M. Stefanescu [13], hvor en eutektisk celle kan indeholde flere grafitkugler.

Beregningen af antallet af grafitkugler og deres maksimale størrelse er udført med en algoritme og er relateret til afkølingshastigheden af størkningsprøven ved hjælp af udstyret Quick-Cup 4010, Electro-Nite, som optog afkølings-

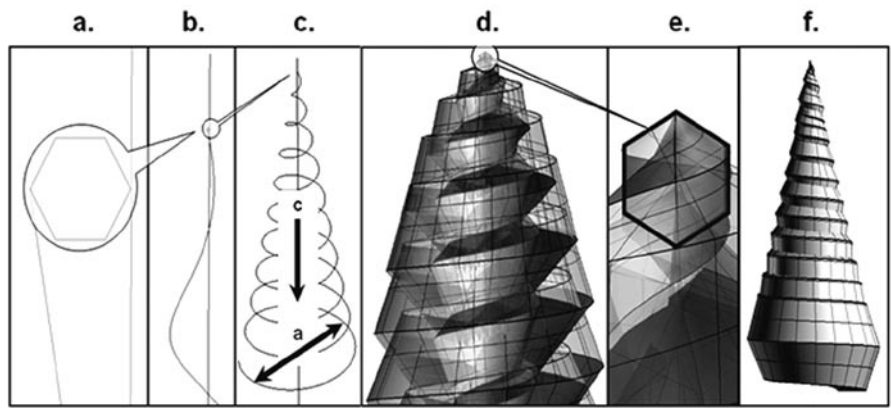


Fig. 19: Skematisk fremstilling af spiralkegleformet vækst af kuglegrafit

C	Si	Mn	P	S	Mg
3,57	2,51	0,17	0,0390	0,0100	0,0410

Tabel 3: Analyse af støbejern

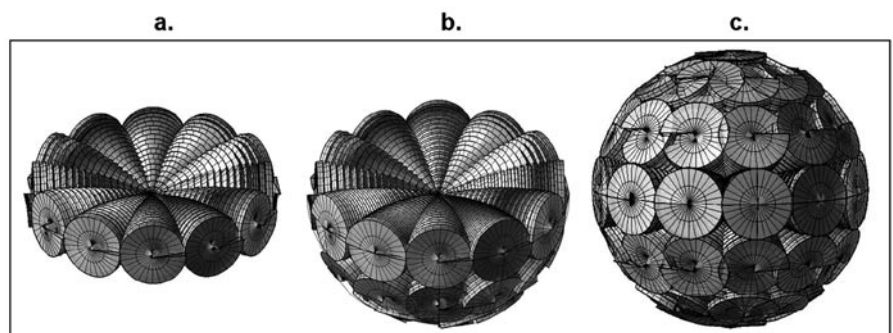


Fig. 20: Skematisk fremstilling af en grafitkugle dannet med spiralkegleformede vækst.

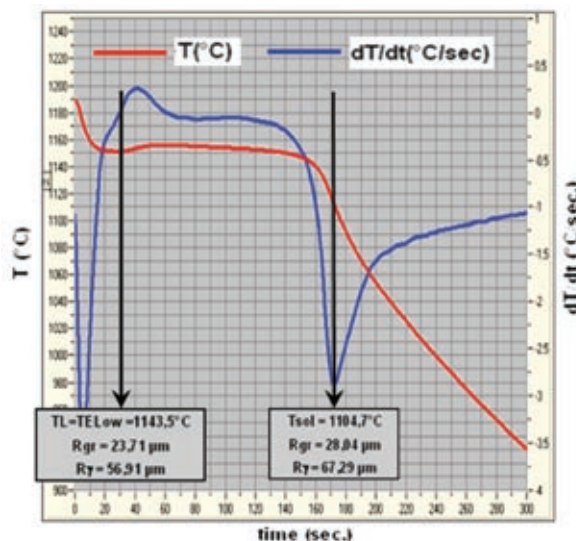


Fig. 21: ATAS® termisk analyse



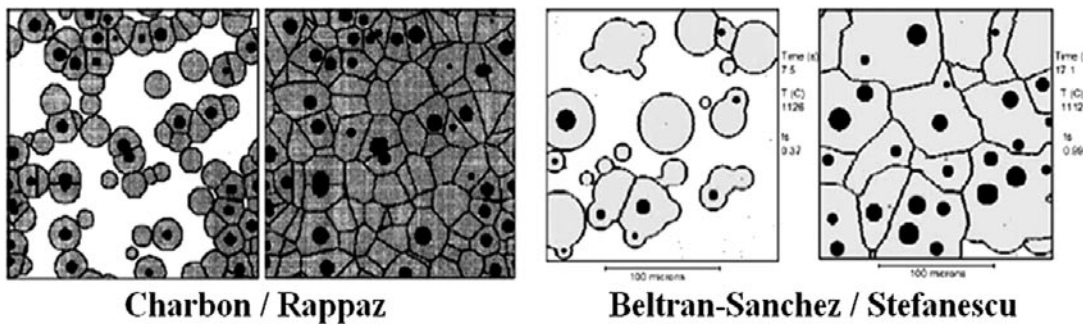


Fig. 22: Modeller for kimdannelse og vækst af eutektisk grafit.

[2] Doru M. Stefanescu, *Solidification and modeling of cast iron—A short history of the defining moments, Materials Science and Engineering A 413–414 (2005) 322–333*

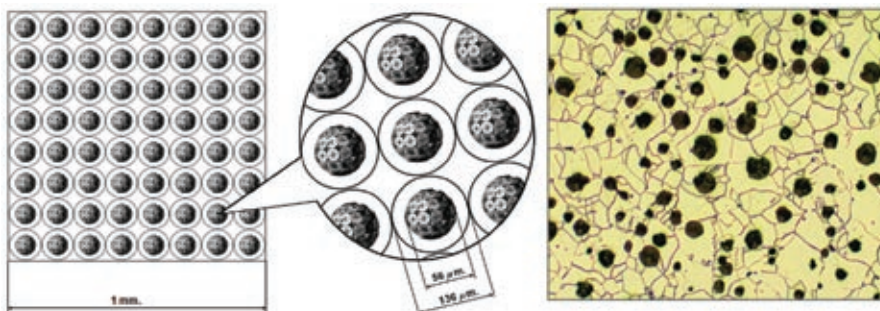


Fig. 23: (a) skematisk og (b) virkeligt billede af kuglegrafit

kurverne. Denne beregning angiver det teoretiske maksimale antal grafitkugler arrangeret i en teoretisk perfekt orden. Imidlertid viser en metallografisk optælling ca. 275 grafitkugler pr mm<sup>2</sup> - mere end 4 gange det teoretiske antal.

Imidlertid er Svensson og Wesen modellen korrekt, eftersom den kun medregner kuglegrafit, der dannes ved underafkøling, kun primære kimdannere og kun indtil det tidspunkt hvor de eutektiske celler støder sammen. Disse begrænsninger taget i betragtning gør forholdet  $R = 2,4RGr$  ukorrekt, da plastisk deformation af austenitskallen begynder sammen

med den kontinuerlige tilvækst af kuglegrafiten.

Den sekundære grafitdannelse forklarer, hvorfor antal grafitkugler fundet v.h.a. Electro-Nite Quick-Cup var 275 og ikke 64.

Det er klart, at grafitkuglerne i virkeligheden ikke fordeler sig perfekt i grundstrukturen og at autenitcellerne er uregelmæssige (fig. 23b).

I SG-jern dannes kuglegrafit på små indeslutninger af magnesiums oxider og sulfider. Senere vokser disse grafitkugler, når kulstoffet fra restsmelten diffunderer til grafitkuglernes overflade. På et tidspunkt er grafitkuglen omgivet af en austenitskal, og den videre

grafitvækst sker ved kulstoffdiffusion gennem den faste autenitskal. Idet kulstoffdiffusion er mindre i austenit end i smeltevæsken, nedsættes grafitens væksthastighed. Endvidere øges austenitskallen under den eutektiske vækst, så grafitkuglernes vækst nedsættes yderligere. På dette tidspunkt kimdannes nye grafitkugler, men da væksthastigheden er lille for små grafitkugler, vil der kun være få og små grafitkugler når størkningen er afsluttet.

**Fort sættes i næste nummer af STØBERIET**

# Kile-teorien

## Et nyt tiltag til forklaring af dannelsen af chunky grafit i SG-jern

Af Adrian Udriou, senior consultant SAREF-Hüttenes Albertus, Italy

Oversat af Herbert Wolthoorn

Fortsat fra sidste nummer

### Dannelsen af chunky grafit

Dr. D. Stefanescu [1] forklarer at størkningen af gråt støbejern er totalt forskelligt fra størkningen af SG-jern, og derfor bør begge størkningsforløb behandles forskelligt.

Gråt støbejern har som bekendt en større varmeledningsevne end SG-jern. Dette betyder at dannelsen af den faste skal mod formvæggen foregår meget hurtigt, og at den faste skal kan overføre smeltens varme igennem skallen til formen uden problemer. Når temperaturen i smeltens termiske center når  $TE_{Low}$  er den faste skal blevet tykt og stærkt nok til uden at deformere at kunne modstå det indre tryk, som skyldes den primære grafitekspansion. Den tilbageværende restsmelte bliver derfor presset ind imellem austenit-dendritterne og modvirker således sugningssvindet. Derfor er efterfødningsbehovet for gråt støbejern mindre end for SG-jern.

Da SG-jern har mindre varmeledningsevne end gråt støbejern vokser den faste skal ikke med samme hastighed som ved gråt støbejern. Ved en lav varmeledningsevne kan der ikke opnås en konstant varmeoverførsel til formmaterialet, og derfor smelter smeltevarmen den allerede dannede faste skal igen. Herefter starter størkningsprocessen igen, og den beskrevne dannelse og gensmeltning af den faste skal kan gentages flere gange indtil smeltens temperatur når en grænse,

hvor der er ligevægt i varmetransporten mellem skallen og formen, hvorefter skallen forbliver fast. Under denne proces kan grafitekspansionen nemt deformere den tynde faste skal og dermed forøge godsvoluminet. Restsmelten bliver brugt til at kompensere for volumenforøgelsen og ikke til at udfylde rummet mellem austenitdendritterne, og derfor kan der i disse områder opstå mikroporøsiteter. Disse porøsiteter forekommer især i tyndvægget gods, hvor temperaturgradienten mellem smeltens centrum og formen hurtigt reduceres. I svært støbegods opretholdes en større temperaturgradient og den faste skal har derfor mulighed for at vokse og opnå tilstrækkelig styrke til at modvirke grafitekspansionen. Dette forhold er meget vigtigt for at kunne forklare dannelsen af chunky grafit.

Forskellen i varmeledningsevnen mellem to typer støbejern kan nemt iagttages i en termisk analyse. I ATAS® systemet svarer afkølingshastighedens hældningskoefficient (den første afledte, fig. 25b.) i forhold til  $TSol$  til en indirekte måling af varmeledningsevnen. Den termiske parameter benævnes  $GRF^2$  (grafitfaktor 2). Denne værdi er omvendt proportionalt med varmeledningsevnen, så det fremgår, at gråt støbejern har en større varmeledningsevne end SG-jern (fig. 25), (red. idet dets  $GRF^2$  er mindre.)

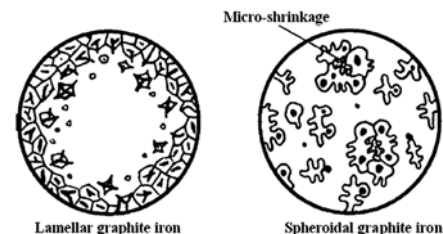
På mikroniveauet kan der under størkningen iagttages to hinanden modarbejdende fænomener, nemlig:

- Grafitvækst og grafitekspansion.
- Sammentrækning af austenit-skallen omkring kuglegrafiten.

Som ved alle andre faste stoffer har austenit-skallen nogle ufuldkommenheder såsom mikroskopiske ikke-metalliske indeslutninger og fejl i krystalstrukturen såsom punktfejl (vakancer – Schottky og Frenkel fejl, indskuds- eller substitutionsatomer, fig. 26 a), liniefejl (kant- eller skruedislokationer, fig. 26b) og fladefejl (Koch-Cohen fejl, fig. 26 c), [17].

Under størkningen skaber grafitekspansionen og den samtidigt optrædende sammentrækningen af austenitten spændinger i yderskallen af de nydannende austenitkrystaller og forårsager til sidst radiale revner i skallen i de krystalplaner, hvor strukturfejl findes, fig. 27 a. På dette tidspunkt er austenit-skallen slået i stykker men ikke smuldret.

I det øjeblik austenitkrystallerne vokser tættere sammen i den tilbageværende smelte, der er



[1], D.M. Stefanescu, Science and Engineering of Casting Solidification, Elsevier Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.

Fig. 24: skematisk illustration af størkningsmekanismen af kontinuerligt afkølet gråt støbejern og SG-jern.



mættet med kulstof og rig på ikke-metalliske indeslutninger (oxider og sulfider), dannes der under den efterfølgende sekundære kimdannelsesproces "dræberkuglegrafit". Dannelsen af dræberkuglegrafit er identisk med dannelsen af de først dannede grafitkugler (primærkuglegrafit), men deres antal er meget større (da restsmelten er rig på sulfider og udskilt kulstof).

Dræberkuglegrafitten er omsluttet af austenit, som revner i den periode under sin sammentrækning, hvor grafitten ekspanderer samtidigt. Fragmenter fra den splintrede austenitskal, der omsluttede disse dræbergrafitkugler presses i radial retning mod allerede dannede primærgrafitkugler. Disse fragmenter, og især de spidse stumper, virker som kiler og slår primærgrafitkuglerne i stykker, se fig. 27 b. (kile-effekten).

I fig. 27 er skaden på primærkuglegrafitten minimalt, men der kan optræde situationer, hvor fragmenteringen af austenitskallen er stor, se fig. 28.

Hvis kile-effekten er endnu større kan det lede til eksploderet grafit (fig. 29 a) eller til sidst til chunky grafit (fig. 29. b)

Betegnelsen "eksploderet grafit" er ikke forkert men kan give anledning til misforståelser. Man kunne måske forlede sig til at tro, at der i kuglegrafittens kerne findes en slags detonationsmekanisme, der kan udløse en grafiteksplosion. Fig. 30a viser et mikrobillede, hvor man kan forestille sig "eksploderet kuglegrafit" fordi grafitcentret er ødelagt, selv om en eksplosion uden indre energi ikke er mulig. Derimod viser fig. 30b et

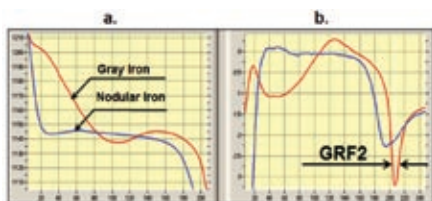


Fig. 25:

- a.) afkølingskurve for gråt støbejern og SG-jern.  
b.) afkølingshastighed for gråt støbejern og SG-jern.

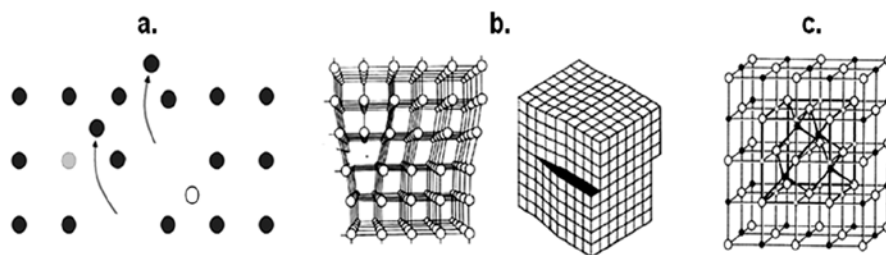


Figure 26: a.) punktfejl - b.) liniefejl - c.) fladefejl.

mikrobillede af to grafitkugler, der også benævnes eksploderet grafit, selv om grafitkernerne er intakte. Kile-teorien kan forklare begge situationer.

Det kunne iagttages at primærkuglegrafit ødelægges af sekundærkuglegrafit, sandsynligvis fordi forøgelsen af deres volumen formindsker grafitens molekylære tiltrækningskraft, og derved bliver grafitkuglerne mere sårbare. Desuden har austenitskallen allerede dannet revner (fig. 31).

Dannelsen af chunky grafit er vist skematisk i fig. 33, 34, 35, 36 og 37.

Fragmenterne fra grafitens keglespiraler og fra austenitskallen bliver omfordelt imellem intakt kuglegrafit. Normalt er austenitskallens fragmenter, der findes inde i grafitten meget små i sammenligning med de austenitkorn, som findes udenom grafitkuglerne, eftersom fragmenterne jo netop er ødelagte austenitkorn (fig. 38).

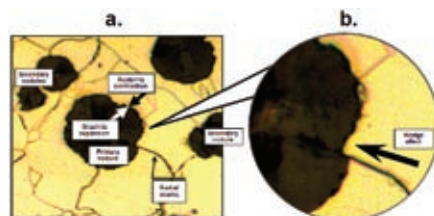


Figure 27

- a.) Primær og sekundærkuglegrafit, revnedannelse i austenitskallen.  
b.) Delvist skadet grafitkugle pga. kile-effekten.

## Den fortsatte dannelse af chunky grafit i størkningsens faste fase

Dr. Skaland har påvist i "Metallurgical Transactions 24A, 1993 [6], hvordan grafit udskilles i den flydende og i den faste fase under størkningsprocessen (fig. 41).

Mod slutningen af størkningen (TSol) er dannelsen af chunky grafit endnu ikke afsluttet. Grafitkuglerne vokser fortsat i den faste fase indtil den eutektoide omdannelse begynder. Opløseligheden af kulstof i austenit er ca. 0,8 % når den eutektoide omdannelse begynder, så der udskilles fortsat kulstof. Det udskilte kulstof afsættes på den allerede tilstedeværende kuglegrafit eller resulterer i perlitdannelsen. Når den eutektoide omdannelse begynder så stopper grafitekspansionen men sammentrækningen af grundmassen fortsætter til stuetemperaturen er nået. Grafitten, der aflejres på den allerede tilstedeværende kuglegrafit kan øge kuglegrafittens diameter med 70 % ( den lyse del af grafitten i fig. 41), og denne volumenforøgelsen kan udløse et tryk, der også i den faste fase kan ødelægge de store grafitkugler. De mekaniske bevægelser, der er forårsaget af den tertiære grafitvækst, ødelægger de grafitkugler, der allerede er blevet skadet i den grødede fase, yderligere. Den tertiære grafitvækst foregår altid samtidigt med sammentrækningen i den faste fase og øger spændingerne og bevægelserne i grundstrukturen under den krystallografiske omdannelse.

**Derfor, dannelsen af chunky grafit begynder i den grødede**

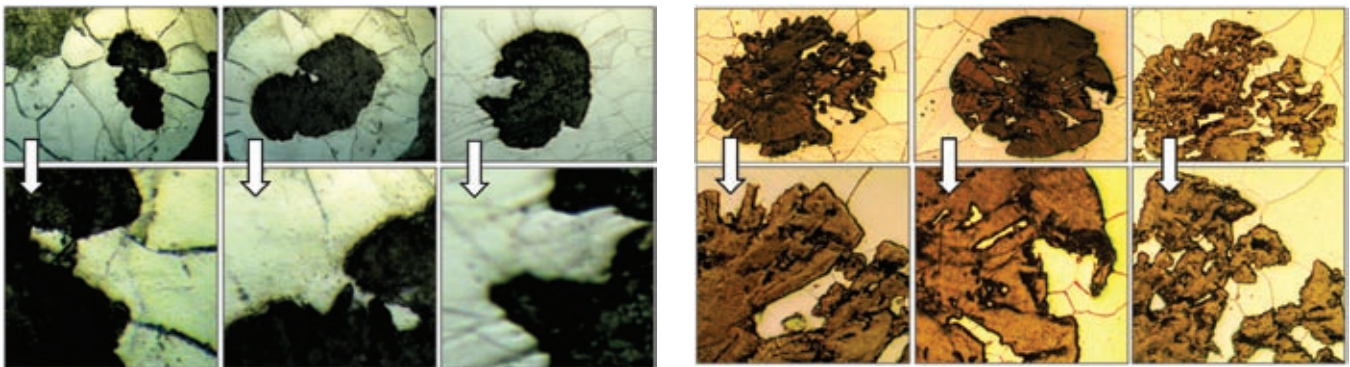


Fig. 28: fremskreden skade på primærkuglegrafitten grundet kile-effekten.

**fase under den eutektiske om-dannelse og fortsætter i den fase indtil den eutektoide om-dannelse begynder.**

Fig. 38 viser fordelingen af chunky grafit. Det kan ses, at krystalkornene omkring det ikke degenererede grafit har større dimensioner end fragmenterne af krystalkornene midt i chunky gra-

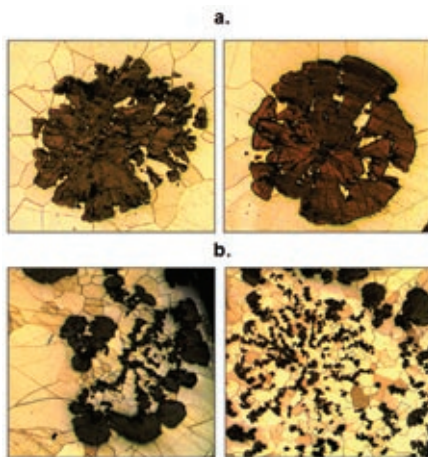


Fig. 29. Skadet primærkuglegrafit pga. kile-effekten.

a.) Overgangsfase: eksploderet grafit

b.) Chunky grafit.

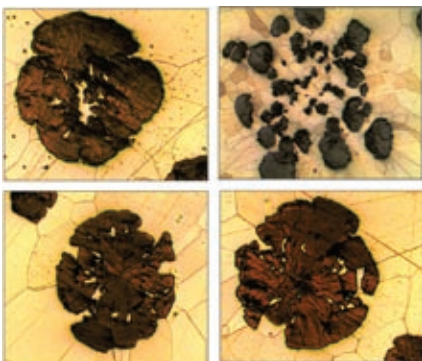


Fig. 30: Delvist ødelagt primærkuglegrafit på grund af kile-effekten.

fitten. Det vil sige, disse mindre fragmenter er ødelagt både før og efter størkningen som beskrevet i denne artikel.

### Simulering af grundstrukturens bevægelser

Det er meget svært at simulere grundstrukturens bevægelser uden et avanceret udstyr, som for eksempel det der bruges til simulering af seismiske hændelser. I stedet er der anvendt en primitiv simulering vha. papstykker.

### Simuleringstrin

1. Mikrobilledet fig. 11 blev udvalgt som udgangspunkt til at overføre konturerne af en SG-jernstruktur på et stykke pap. (fig. 42).
2. En af de eutektiske celler blev anvendt til simulering (fig. 43). Denne celle blev overført på et stykke pap og udklippet efter autenitskallens revner og gra-

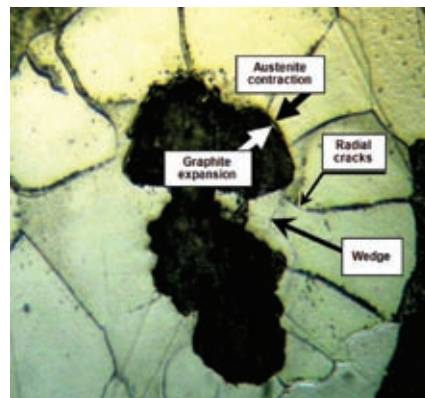


Fig. 31: Revnedannelse i austenitskallen på grund af metallets sammentrækning samtidigt med grafitekspansion.

fitkeglernes planer "a" og "c"(fig. 43.d).

3. Den primitive simuleringen består i at skubbe de udklippede papstykker i pilenes retning mod hinanden (fig. 44) indtil der til slut opnås en totalt degenereret struktur af austenit- og grafitfragmenter (fig. 44.f)

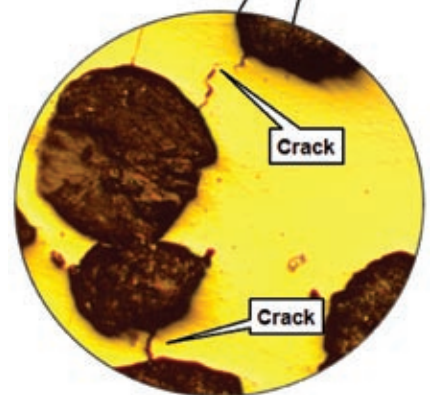
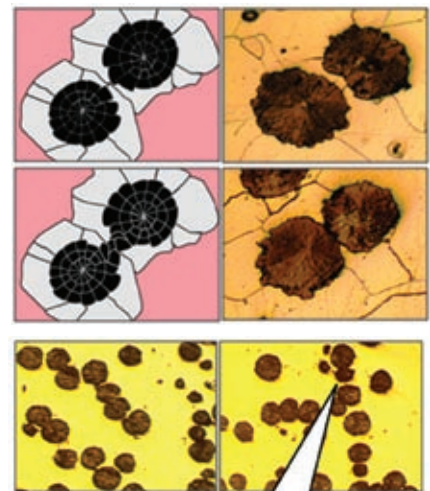


Fig. 32: Tvillingegrafitkugler. Under deres vækst har de åbnet austenitskallen, hvorefter grafit kunne udskilles i mellemrummet og danne en bro mellem de to grafitkugler.



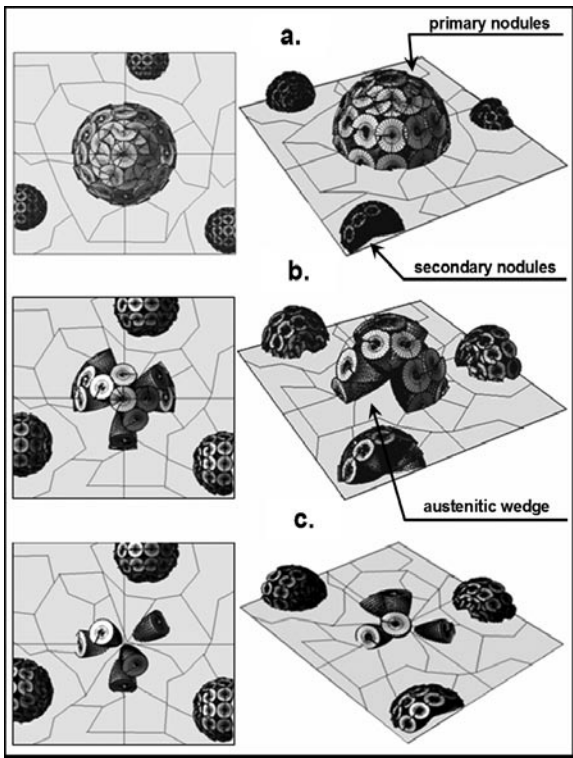


Fig. 33: Dannelse af chunky grafit.  
 a.) Dannelse af chunky grafit  
 b.) Dannelse af eksploderet grafit

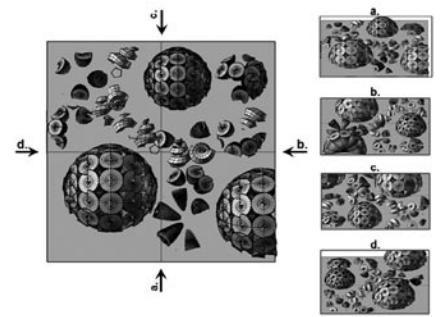


Fig. 36: Dannelse af chunky grafit og omfordeling af grafitfragmenter.

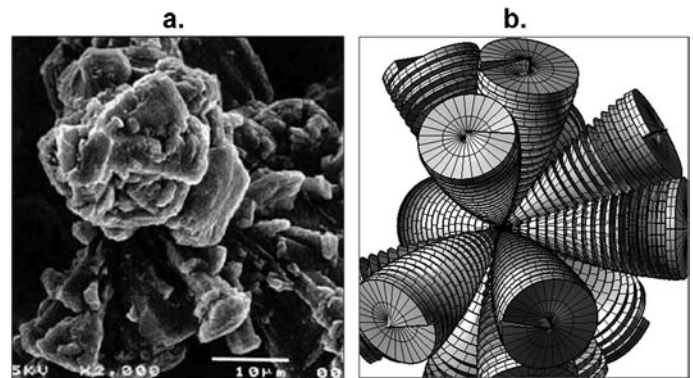


Fig. 37:  
 a) Mikrobillede af en chunky grafitkugle efter Itofuji "Proposal of site theory [21]"  
 b) Skematisk fremstilling af fig. 37.a

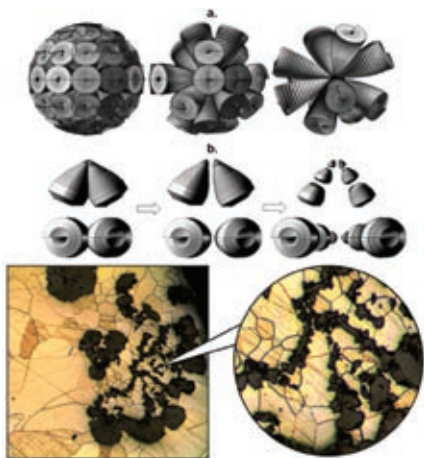


Fig. 34:  
 a) Nedbrydning af primærkuglegrafit.  
 b) Adskillelse og radialedeling af keglespiralen.

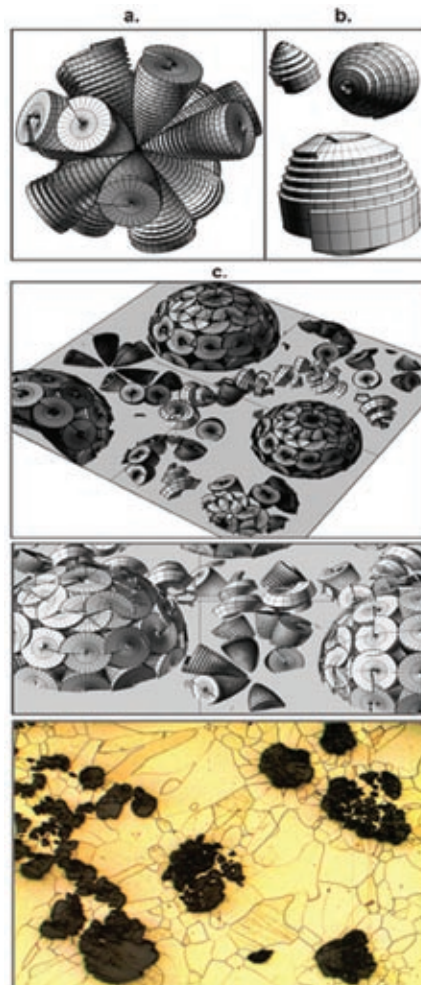


Fig. 35:  
 a) Nedbrydning af primærkuglegrafit.  
 b) Grafitfragmenter fra nedbrydelsen af grafitens keglespiraler.  
 c) Spredte grafitfragmenter imellem intakte grafitkugler.

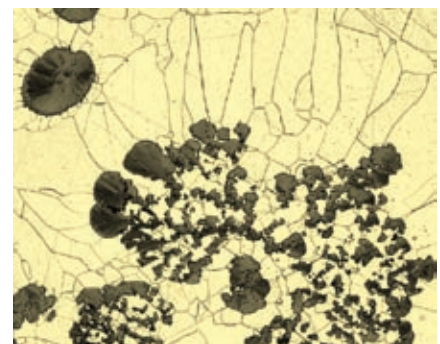


Fig. 38: Chunky grafit i SG-jern (mikroslib fra midten af en 800x800x800 mm prøve).



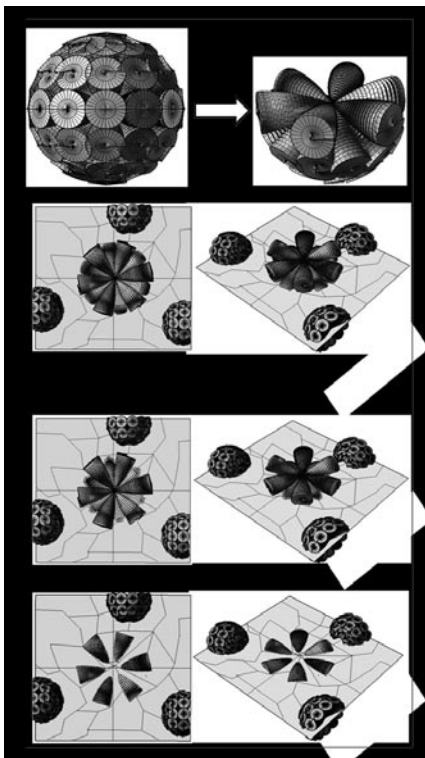


Fig. 39: Forskellige slibedybder i et slib kan forklare dannelsen af eksploderet grafit.

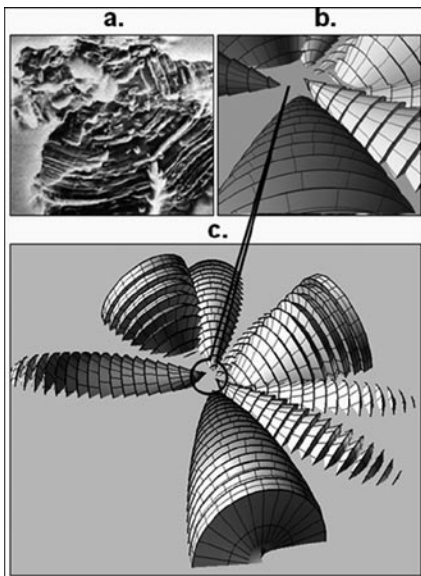


Fig. 40:  
a) Billede af "eksploderet grafit" efter S. Karsay [22]  
b+c) Skematisk fremstilling af 40.a

- De simulerede billeder blev optegnet igen, hvorefter grafitfragmenterne blev anskueliggjort adskilt fra grundstrukturen. (fig. 45)
- Fra billede 45.f blev grafitfragmenterne overført til designprogrammet Rhino 4.0 og

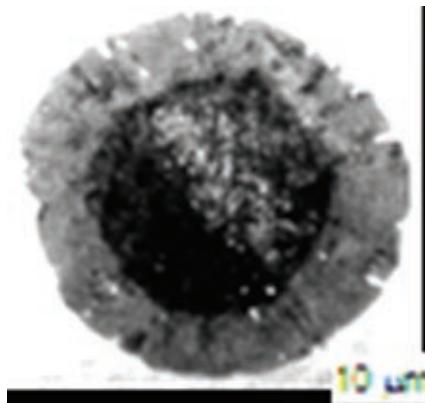


Fig. 41: Grafitvækst i tiden fra den eutektiske fase til den eutektoide omdannelse.

omdannet fra et 2D billede til et rumligt billede (fig. 46.b). Derefter blev det reproduceret i et tilfældigt rumligt mønster. Den opnåede struktur (fig. 46 c+d) set fra to forskellige vinkler minder meget om chunky grafit, som det ser ud under et skanning elektronmikroskop.

## Konklusioner fra nyere forskning

Før der drages generelle konklusioner gengives 5 vigtige konklusioner fra nyere forskning.

- Det er generelt anerkendt, at den naturlige grafitvækst i den flydende fase er kugleformig. Flagegrafit er en modificeret grafitform dannet fra en kugleform, hvor modificeringsmidlet er svovl og ilt, som påvirker grafitvæksten gennem en form af overfladeabsorbering [2].
- De forudgående resultater har tydeliggjort at størkningen af svært nær-eutektisk SG-jern støbegods begynder med udskillelsen af primær kuglegrafit, efterfulgt af en samtidigt optrædende vækst af austenit, som indeslutter de allerede dannede grafitkugler. Væksten af chunky grafit har en ubetinget sammenhæng med en forøgelse af rekalesensen (= temperaturstigningen efter underafkølingen) under den eutektiske reaktion i sammenligning med de tilfælde, hvor

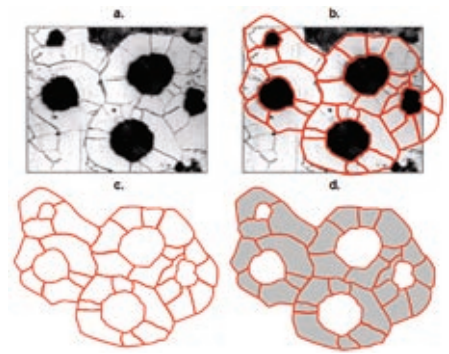


Fig. 42.

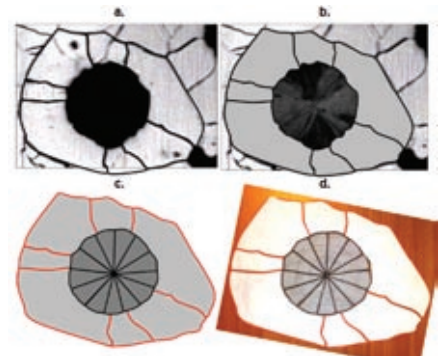


Fig. 43.

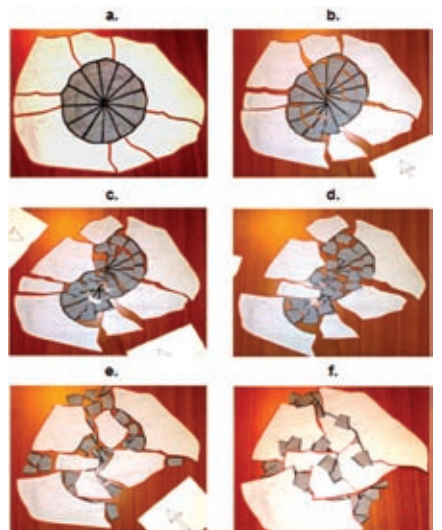


Fig. 44.

der ikke dannes chunky grafit. Antimon reducerer mængden / chunky grafit væsentligt, men det ser ud til, at forholdet antimon/cerium bør være større end 0,8 for at undgå dannelsen af degenereret grafit [26].

- Nye forsøgsdata har vist effekten af podningen på jern og dannelsen af chunky grafit. Det fremgår tydeligt, at podningen øger risikoen for dannelsen af chunky grafit. Den mest interessante oplysning er, at podningen øger mængden chunky



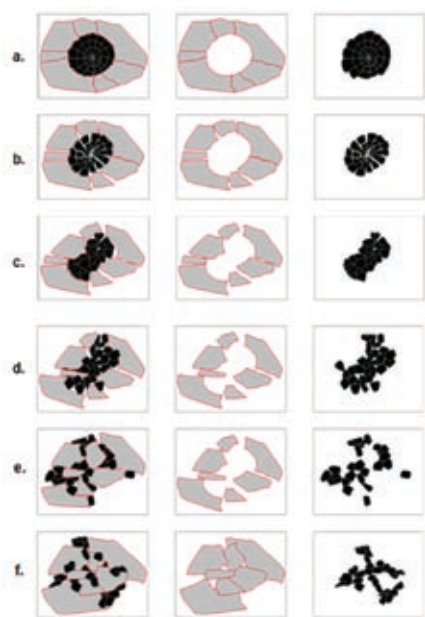


Fig. 45: Adskillelse mellem grafit og grundstruktur

grafit i gods med et modul fra 3 til 5 cm. Podningen medfører et højt antal grafitkugler, der fremmer dannelsen af chunky grafit [25].

- D. Sammenligningen af afkølingskurver med udseendet af mikrostrukturen giver følgende størkningsekvens:
1. kimdannelse af primærgratit i smeltens flydende fase (TLarrest).
  2. den eutektiske reaktion begynder når austenitdendritter dannes og omslutter primærkuglegratitten (TENarrest).
  3. de fleste eutektiske reaktioner har forbindelse til kimdannelse samt vækst af chunky grafitceller og sekundærkuglegratit, hvor det sidste medfører kuglegratit i de eutektiske celler (TEUarrest). Den eutektiske reaktions begyndelsestemperatur synes at være stærkt afhængig af smeltebehandlingen og ikke af sen-podningen. Det eutektiske holdpunkt er mere eller mindre tydeligt, afhængig af rekalesensen under størkningsprocessen. Ved at afbilde sammenhængen mellem den mængde dannede chunky grafit og

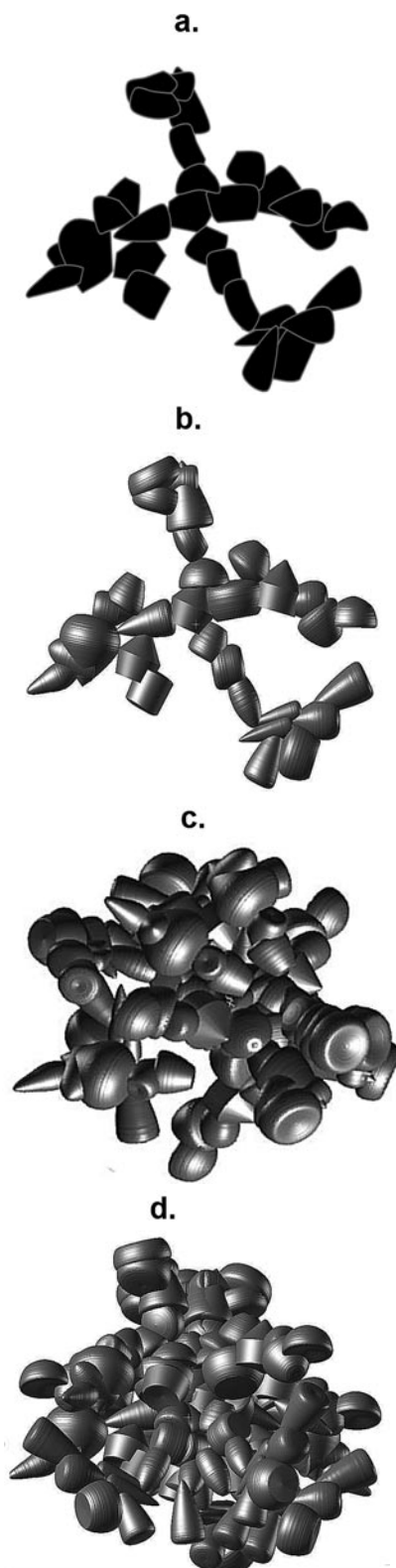


Fig. 46:

- a) 2D skematisk fremstilling af grafitfragmenterne (chunky grafit)
- b) Rumligt billede af grafitfragmenterne
- c) Rumligt rotationsbillede (set fra en bestemt vinkel)
- d) Rumligt rotationsbillede (set fra en anden vinkel)

den maksimale rekalesens under den eutektiske reaktion, fandt man at den maksimale rekalesens forøges med mængden af chunky grafit. Ikke overraskende er det fundet en sammenhæng mellem chunky grafitens volumen og rekalesensen fra Quick-Cup prøver [24].

4. Både makro- og mikrostrukturen af SG-jern der indeholder chunky grafit har været undersøgt. Støbegods med godstykkelser varierende fra 10 til 200 mm blev undersøgt ved optisk- og elektronmikroskopi. Grafittens form blev afdækket ved hjælp af dybætsningsteknik. Viden om størkningsforløbet blev opnået ved at kombinere resultater fra termiske analyser med en farveætsningsteknik, der afdækker størkningsmønstret. Generelt øges mængden af chunky grafit med tiltagende godstykkelse. Der blev dog også iagttaget tilstedeværelse af grov grafit i 10 mm godstykkelser. Efter en relativ skarp temperaturovergang begynder chunky grafit at vokse i form af eutektiske celler. Når grafitten når cellens ydre bliver det pludseligt grovere, og før det totalt degenererer, kan der iagttages normale grafitkugler. Desuden kunne det ses at de fleste grafitkugler fandtes i restsmelten, hvor sejgringen er størst. Dette antyder at chunky grafit dannes under den eutektiske størkning før kuglegratit dannes. Væksthastigheden af de eutektiske celler, der indeholder chunky grafit var i samme størrelsesorden som væksthastigheden af eutektiske celler i gråt støbejern, men langsommere end væksthastigheden af underafkølet D-gratit [29].

## Slutkommentar

Måden hvorpå chunky grafit ifølge

denne artikel dannes antages at foregå på følgende måde:

1. Som en konsekvens af jernsmeltens underafkøling dannes primæraustenit ud af en undereutektisk smelte før der dannes cellulær austenit; ud af en eutektisk smelte før der dannes eutektisk grafit og ud af en overeutektisk smelte før der dannes primærgrafit.
2. Når den eutektiske temperatur af en under- eller overeutektisk smelte er opnået begynder den samtidige vækst af eutektisk grafit og cellulær austenit.
3. Den naturlige form af grafitvækst i en smelte er kugleformig [1]. Grafitkimdannere starter grafitudskillelsen på et tidligt tidspunkt og danner primærgrafitkugler (fig. 7).
4. Voksende austenitkrystaller omslutter disse først dannede grafitkugler (fig. 22).
5. Silicium nedsætter opløseligheden af grafit i austenit betydeligt, og ved diffusion når grafiten austenitkrystallens ydre lag i grænsefladen mellem fast og flydende fase og udskilles her til den flydende restsmelte (fig. 2,3,4).
6. Under væksten af austenitkrystallen udskilles samtidigt andre partikler i restsmelten. Der kan være tale om ikke-metalliske indeslutninger, elementer med et større atomnummer end Fe (fx Ce, Sn, Sb, Bi, Mo, Ca, Mg) eller elementer med en tendens til sejgring, fx S, O og N.
7. Indeslutningerne i austenitens skal kan forårsage krystallografiske fejl (punktfejl, liniefejl, fladefejl). Disse fejl kan senere initiere revner i austenitskallen (fig. 26).
8. De kemiske forbindelser der udskilles i restsmelten omfatter MgO, MgO<sub>2</sub>, MgS, CaO, CeO, CeS, Ce<sub>3</sub>S<sub>4</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S etc. (fig. 8).
9. Afhængig af deres densitet kan disse forbindelser forblive jævnt fordelt i hele smelten eller flyde til overfladen. Det sidste påvirkes også af væske-

- strømningen (fig. 6) eller af den voldsomme reaktion under magnesiumbehandlingen.
10. Restsmelten overmættes med kulstof og de i pkt. 6 omtalte partikler.
  11. Væksten af primære grafitkugler og austenitten er mulig på grund af kulstoffets diffusion gennem austenitskallen til grafitkuglen. I den første fase er væksten fri, forholdet R/RG er konstant 2,4 [9] fordi austenitkrystallerne ikke kommer i direkte kontakt med hinanden.
  12. I det øjeblik der opstår fysisk kontakt mellem austenitkrystallerne skubbes krystallerne i grænsefladen mellem fast og flydende fase mod den flydende fase uden at blive deformeret eller at gå i stykker. Dette gør det muligt for størkningen at fortsætte.
  13. Væksten af kuglegrafiten hænger sammen med og er proportional med rekalesensen, målt ved termisk analyse  $R = TE_{high} - TE_{low}$  (fig. 11). P. Larranaga et al. [26] påstår at dannelsen af chunky grafit utvetydigt hænger sammen med forøgelsen af rekalesensen. Tendensen til at danne chunky grafit er derfor stærkt knyttet til grafitekspansionen i godset termiske centrum.
  14. Grafitekspansionen samtidigt med sammentrækningen af austenitskallen forårsager spændinger, der kan forårsage revner i skallen (fig. 27,31). Disse revner opstår i austenitskallen i de krystalplaner, hvor strukturfejl som nævnt i pkt. 7 findes.
  15. Under usædvanlig stor grafitekspansion kan disse revner åbne sig, og når austenitkrystallerne er i kontakt med hinanden og revnerne samtidigt ligger i samme krystalplan, kan udskilt kulstof danne en bro mellem to grafitkugler og danne tvillingegrafit (fig. 32).
  16. Mod enden af størkningen efter  $TE_{high}$  (fig. 11) er restsmelten overmættet med kulstof og andre reaktionspro-

- dukter. Blandt disse virker sulfider som kim til dannelse af sekundærkuglegrafit-eutektisk grafit (fig. 11,12,14).
17. Den ufuldstændige vækst af sekundær grafit kan forårsage mikrosugninger. Den overskydende vækst kan forårsage chunky grafit, især et svært gods, hvor afkølingshastigheden i de termiske centre er lav, og hvor mikro- og makrosejgring nemmest finder sted.
  18. Sekundærkuglegrafit, der udvikler sig identisk med væksten af primærkuglegrafit, forårsager revner i austenitskallerne. Sekundærkuglegrafit er betydeligt mindre end primærkuglegrafit (fig. 12).
  19. Sekundærkuglegrafitens foretrukne orientering er mod austenittens krystalgrænser, hvor sejgring af perlitdannede elementer (Sn, Sb, Bi, etc.) også finder sted. Derfor findes i disse områder ofte en perlitstruktur (fig. 14).
  20. Den sekundære grafitekspansion skubber fragmenter fra den omsluttende austenitskalle ud af austenitten. Disse fragmenter kommer i kontakt med den allerede revnede austenitskalle omkring primærgrafitkuglerne og presser fragmenter fra austenitskallen ind i primærgrafitkuglerne og ødelægger dem. Dette er kileeffekten.
  21. Påvirkningen kan være af mindre grad og uden at ødelægge grafitkuglerne (fig. 27), af større grad (fig. 28), af en sådan grad at grafitkuglerne tilsyneladende eksploderer (fig 28, 29a, 39,40) eller af væsentlig grad med en total ødelæggelse af grafitkuglerne til chunky grafit (fig.29b, 33, 36, 37, 38, 54, 46).
  22. Kile-effekten opsplitter grafitkuglerne til kegleformede bauselementer (fig. 34, 35)
  23. Disse grafitfragmenter fordeles i jernets grundstruktur mellem ikke-ødelagt primær- og sekundærkuglegrafit. Fragmenterne fra austenitskallen er små (fig. 38).



24. Ikke alle grafitkugler bliver ødelagt af kile-effekten. Det afhænger af kulstofkoncentrationen, siliciumindholdet i restsmelten og magnesium, calcium og cerium, som danner sulfider, der understøtter en sekundær kimdannelse.
25. En anden vigtig faktor er afkølingshastigheden. I svært støbegods er hastigheden lav, hvilket giver sekundærgrafit den nødvendige vækstmulighed.
26. Det er velkendt at cerium fremmer chunky grafit, men der findes endnu ingen teoretisk forklaring. Kile-teorien antyder at kombinationen Ce-S er en fortrinlig kimdanner med en densitet svarende til en jernsmelte, så de forbliver i smelten og kan være kim for den sekundære kuglegrafitdannelse. Ved tilstedeværelsen af cerium dannes i restsmelten et meget stort antal små grafitkugler, som øger det mulige antal kile-fragmenter væsentligt.
27. Unødvendig overpodning fremmer sekundærkimdannelsen og dermed dannelsen af chunky grafit. Asenjo et al [25] noterer, at en øget podemængde forøger antallet af grafitkugler og udskilt grafit, hvilket er direkte proportionalt med grafitekspansionen.
28. Antimon, bismut og beryllium er stærkt sejgrende elementer, så de findes normalt i restsmelten. De er også stærkt anti-grafitiserende og forhindrer at kulstof udskilles i restsmelten. Derfor betegnes de antidotes for chunky grafit. P. Larranaga et al [26] foreslår at forholdet antimon/cerium bør være større end 0,8 for at undgå degenereret grafit.
29. Smeltepraksis for svært støbegods bør omfatte termisk analyse, der analyserer værdien af rekalesensen (parameter relateret til termisk ekspansion af grafit; R i ATAS).
30. Austenittens sammentrækning og grafittens vækst fortsætter i den faste fase til den eutektoid omdannelsestemperatur er nået. Under denne temperatur stopper grafitvæksten, mens austenitsammen-trækningen fortsætter.
31. Den endelige konklusion er, at chunky grafit ikke dannes på foretrukne vækstplaner, ikke dannes før grafitkuglerne [29] og heller ikke på samme tidspunkt som sekundærkuglegrafit dannes [24].
- Chu, nky grafit er en degenereret grafitform, der skyldes sprængningen af primærkuglegrafit under trykket af den sekundære grafitekspansion. Dette sker ved at austenitskallen bliver ødelagt af fragmenter fra austenitskallen fra sekundærgrafitten. Fragmenternes bevægelser slår primærkuglegrafitten i stykker. Den ødelagte primærkuglegrafit og de små fragmenter fra austenitskallen fordeles sig omkring de intakte grafitkugler. Derfor kaldes sekundærkuglegrafit også dræbergrafit.
- I tyndt støbegods kan grafitekspansionen på grund af smeltens store afkølingshastighed ikke udnyttes til at minimere risikoen for dannelsen af mikroporøsiteter.
- I svært støbegods er størkningen trinvis, hvor den størknede skal er fast mens godset midten fortsat er flydende. Grafitekspansionen kan ikke deformere skallen men kan udfylde rummet mellem austenitdendritterne. Når disse mellemrum er fyldt skaber grafitekspansionen et tryk, der kan ødelægge primærgrafitkuglerne. På grund af dette store tryk siges at svært støbegods er selvefterfødende.

## Referencer

- [1] D.M. Stefanescu, *Science and Engineering of Casting Solidification*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [2] Doru M. Stefanescu, *Solidification and modeling of cast iron—A short history of the defining moments*, *Materials Science and Engineering A* 413–414 (2005) 322–333.
- [3] I.L. Svensson, M. Wessen, in: B.G. Thomas, C. Beckermann (Eds.), *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII*, The Metallurgical Soc., Warrendale, PA, 1998, p. 443.
- [4] *Colour Metallography of Cast Iron*, Chapter 2, by Zhou Jiyang, Professor, Dalian University of Technology, China.
- [5] Бунин К П., et al. *The Structure of Cast Iron*. translated by Harbin University of Technology.
- [6] T. Skaland, Ø. Grong, T. Grong, *Metallurgical Transactions* 24A (1993).
- [7] Thewlis G., *Effect of cerium sulphide particle dispersions on acicular ferrite microstructure development in steels*, *Materials science and technology* 2006, vol. 22, no2, pp. 153-166.
- [8] Ellingham Diagram Web Project by Haiyong Li, San José University, College of Engineering <http://www.engr.sjsu.edu/ellingham/>.
- [9] I.L. Svensson, M. Wessen, in: B.G. Thomas, C. Beckermann (Eds.), *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes VIII*, The Metallurgical Soc., Warrendale, PA, 1998, p. 443.
- [10] D.D. Double and A Hellawell, *Acta Metallurgica*, 22(1974) p.481.
- [11] Ch. Charbon, M. Rappaz, in: G. Lesoult, J. Lacaze (Eds.), *Physical metallurgy of Cast Iron V*, Scitec Publications, Switzerland, 1997, pp. 453–460.
- [12] Stefanescu DM, Qui HQ, Chen CH. *Effects of selected metal and mold variables on dispersed shrinkage in SG cast iron*. *AFS Trans* 1995;103:189-197.

- [13] L. Beltran-Sanchez, D.M. Stefanescu, *Metall. Mater. Trans.* 35A (2004).
- [14] Frasz E., W. Kapturkiewicz and A. A. Burbielko, 1993a, in: *Modeling of Casting, Welding and Advanced Solidification Processes-VI*, T. S. Pivonka, V. Voller and L. Katgerman editors, TMS, Warrendale Pa. p.261.
- [15] Adrian Udroi, „The Use of Thermal Analysis for Process Control of Ductile Iron”, Seminar NovaCast 2002 Sweden.
- [16] J. Zhou, W. Schmitz and S. Engler: *Giesserei-Forschung*, 39 (1987).
- [17] Alexander J. Blake, William Clegg *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, Oord University Press, USA, August 2009, 2a ed.
- [18] ATAS® Adaptive Thermal Analysis System -User’s Manual, Novacast Foundry Solution, Ronneby, Se
- [19] John A. Jaszczaka, George W. Robinsonb, Svetlana Dimovskic, Yury Gogotsic; “Naturally occurring graphite cones” *Carbon* 41 (2003) 2085–2092.
- [20] Itofuji Haruki, Masutani Ayumi; “Abnormal Graphitization in Spheroidal Graphite Cast Iron and Its Preventive Methods: Nucleation and Growth Behaviour of Chunky Graphite in Heavy Section Casting”, *Journal of Japan Foundry Engineering Society*, VOL.76;NO.2;PAGE.98-106(2004).
- [21] Itofuji Haruki; “Proposal of site theory”, *American Foundrymen’s Society, Inc. (USA)*, pp. 79-87, 1997 IL 60016–8399, USA 0-87433-176-5.
- [22] S. Karsay, in: H.D. Merchant (Ed.), *Recent Research on Cast Iron*, Gordon and Breach, New York, 1968, p. 215.
- [23] Rikard Källbom; “Chunky Graphite In Ductile Iron Castings”, Novacast Seminar Denmark 18-19 October 2006.
- [24] J. Sertucha, R. Suarez, I. Asenjo, P. Larranaga, J. Lacaze, I. Ferrer, S. Armendariz; “Experimental investigation by thermal analysis of the formation of chunky graphite during solidification of heavy-section spheroidal graphite cast iron parts.”, *ISIJ International*, 49 (2009) 220-228.
- [25] I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha, R. Suarez, J.-M. Gomez, I. Ferrer, J. Lacaze; “Effect of mould inoculation on the formation of chunky graphite in heavy-section spheroidal graphite cast iron parts.”, *International Journal of Cast Metals Research*, 20 ( 2007 ) 319-324.
- [26] P. Larranaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suarez, I. Ferrer, And J. Lacaze; “Effect of Antimony and Cerium on the Formation of Chunky Graphite during Solidification of Heavy-Section Castings of Near-Eutectic Spheroidal Graphite Irons”, *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 2009.
- [27] W.F. Shaw & B.T. Blatzer, *Ductile Iron Society Meeting* 6/14/01.
- [28] Graphite nodule count and size distribution in thin-walled ductile cast iron Karl Martin Pedersen and Niels S. Tiedje; Department of Manufacturing Engineering and Management, Technical University of Denmark, Produktionstorvet, DK-2800 Kgs. Lyngby, Denmark.
- [29] On the solidification sequence of ductile iron castings containing chunky graphite Rikard Källbom, K. Hamberg, M. Wessén and L.-E. Björkegren.