

Elkem undervisningsserie om podning af støbejern



Af Cathrine Hartung, Rob Logan, Chris Ecob og Leander Michels

Del 2: Generelle podemidler og anvendelser

Siden begyndelsen af den meget anvendte støbejerns-podning engang i 1930'erne har der været afprøvet og anvendt mange forskellige materialer som podemiddel. I dag er det typiske podemiddel baseret på FeSi med et eller flere aktive grundstoffer.

I begyndelsen troede man, at podningens virkning skyldtes tilstedeværelse af Si. E. Jünger opdagede allerede i 1890, at det var nødvendigt at tilsætte FeSi til støbejern med lavt C, og som også havde været overophedet, for at kunne opnå de ønskede mekaniske egenskaber. [1] Senere blev det vist, at podningseffekten ikke skyldtes Si, da undersøgelser med ultra-rent FeSi viste, at denne sammensætning havde begrænset effekt. I stedet blev podningseffekten fra FeSi tilskrevet Ca og Al, der fandtes som urenheder i ferro-silicium legeringer. [2]

De fleste podemidler, som findes på markedet indeholder Ca og Al, men indholdet kan variere.

Den særlige betydning Ca har for podningseffekten blev indgående undersøgt i 1950'erne af McClure et al [2] og senere bekræftet af en omfattende undersøgelse udført af Bilek et al [3].

Tilstedeværelsen af Ca og Al i FeSi samt i podemidler afhænger af valg af råmateriale og af processtyringen ved produktionen af FeSi, og indholdet kan af naturlige årsager variere mellem 0,2 og 1,5 %.

Element	Typical
Si	50 or 75
Ca	1 - 2
Al	1 or 3
Sr	0.6 - 1.2
Ba	1 or 2.5 or 9
Zr	1.5 or 4
Mn	2 - 4,5
RE or Ce	1.8 or 11
Ti	10
Bi	<1.5
La	<2

Tabel 1: Typiske sammensætninger af podemidler

I tabel 1 nedenfor vises en oversigt over hyppigt forekommende grundstoffer, der kan være tilstede i podemidler samt de typiske indholds niveauer. Tabellen er baseret på produktinformation fra forskellige leverandører af

podemidler verden over. Det skal bemærkes, at forøgelse af mængden af det aktive element nedsætter jern- og/eller siliciumindholdet.

Fælles for de i tabel 1 viste grundstofferne er, at de alle har en stor affinitet til O og/eller S. Nogle af grundstofferne findes mere almindeligt anvendt i gråjern og nogle i større omfang i SG-jern. For eksempel er de Sr-holdige podemidler, udviklet til gråt støbejern af Dawson [4] i 1960'erne, de mest populære til gråt støbejern, og det især når smelten har et medium/højt S-indhold.

Der er mange leverandører af Sr-holdige podemidler, der har egenskaber, som ikke nødvendigvis er ens, hvilket vises i fig. 1.

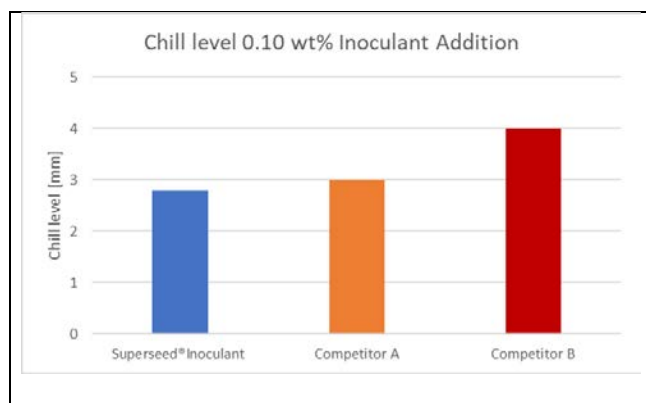
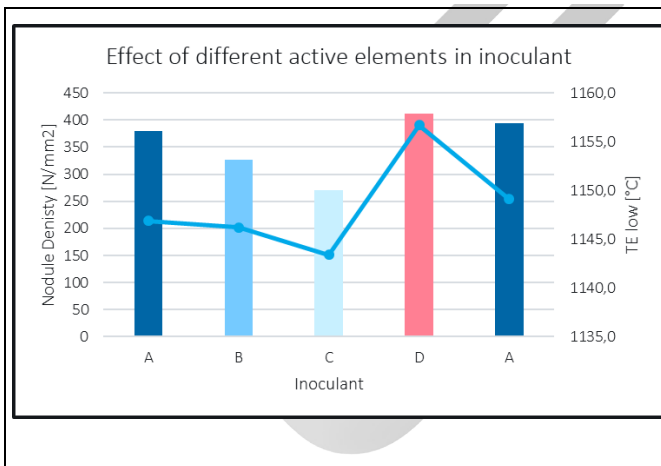


Fig. 1: Den kanthvidsreducerende effekt fra et Sr-holdigt podemiddel (Superseed®-podemiddel) i sammenligning med to kommercielt tilgængelige alternativer. Afprøvet med samme tilsætningsmængde i samme jern.

Ti-holdige podemidler anvendes også primært til gråt støbejern, men generelt har brugen af dette podemiddel været dalende, da andre typer podemidler har vist sig at være mere effektive, fx Superseed® eller Superseed® Extra. Selvom Al-holdige podemidler primært anvendes til SG-jern, har senere forskning vist, at Al også er vigtig for grafitkimdannelse i gråt støbejern. [5,6,7]

Ca- og Ba-holdige podemidler anses for at være gode, alsidige podemidler, som kan bruges i både gråt støbejern og SG-jern. Tilsvarende gælder for podemidler, der indeholder Zr og Mn.

Podemidler, der indeholder sjældne jordarter og bismuth



Inoculant A is Ce-based
 Inoculant B is Al-based
 Inoculant C is Ca, Ba-based which is a common multi-purpose inoculant used in both grey and ductile iron.
 Inoculant D is Ce, Bi-based
 Inoculant A, B and D are inoculants developed for and primarily used in ductile iron

Fig. 2: Sammenligning af forskellige podemidlers effekt på nodulantal. Udført med samme tilsætningsmængde i samme jern.

har deres største anvendelse i SG-jern. Nogle podemidler er blevet udviklet til at give specifikke egenskaber, men har over tid fundet en bredere anvendelse. Da mange støberier fremstiller gods i forskellige støbejernskvaliteter og med forskellige geometriske moduler og godstykker, er det ofte ikke praktisk at bruge et specifikt podemiddel til hvert tilfælde, selvom det endelige resultat ofte kan optimeres ved korrekt valg af et specifikt podemiddel. Fig. 2 viser effekten af forskellige podemidlers kemiske sammensætning.

Podemiddel A er Ce-baseret
 Inokulant B er Al-baseret
 Podemiddel C er Ca, Ba-baseret, hvilket er et almindeligt podemiddel til flere formål til både gråt støbejern SG-jern
 Podemiddel D er Ce, Bi-baseret
 Podemiddel A, B og D er podemidler, som er udviklet til og primært anvendes i SG-jern

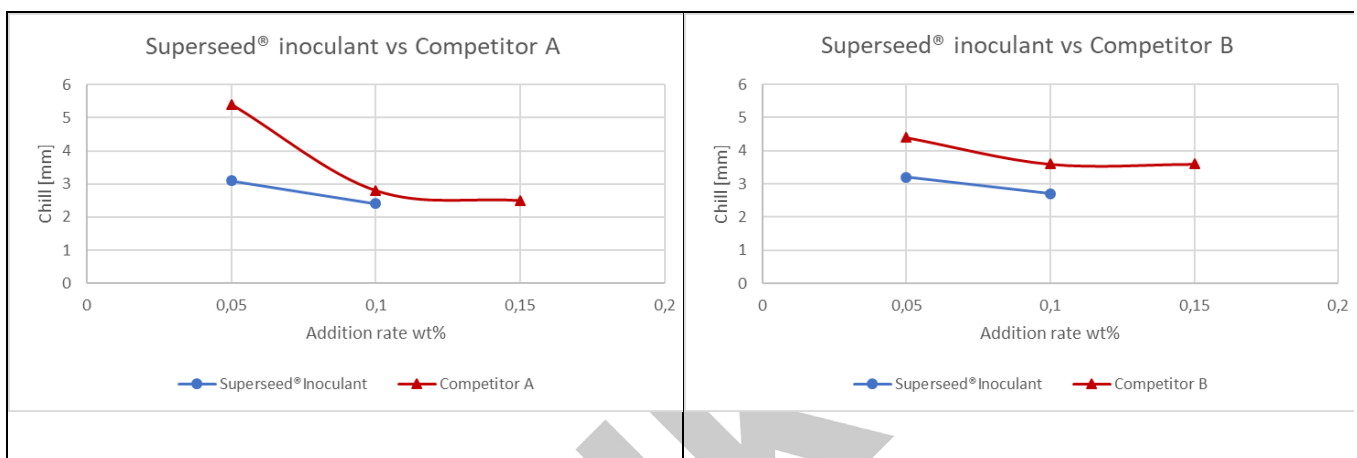
Alle podemidler vil have en podende virkning, men den nødvendige mængde kan variere, og ligeledes kan den tid, hvori podemidlet er effektivt. Opfølgning på sammenlig-

ningen af et Superseed®-podemiddel versus de kommercielle alternativer A og B blev udført med yderligere tests for at se på effekten af forskellige tilsætningsmængder. Resultaterne fra denne test vises i figur 3.

Fig. 3 viser tydeligt, at mindre tilsætningsmængder Superseed®-podemiddel kan anvendes sammenlignet med alternativerne A og B. For gråt støbejern er tilsætningsmængden kritisk, da øget tilsætning samtidigt øger tilsætning af Si, og med et øget Si-indhold følger øget risiko for sugninger i gråt støbejern.

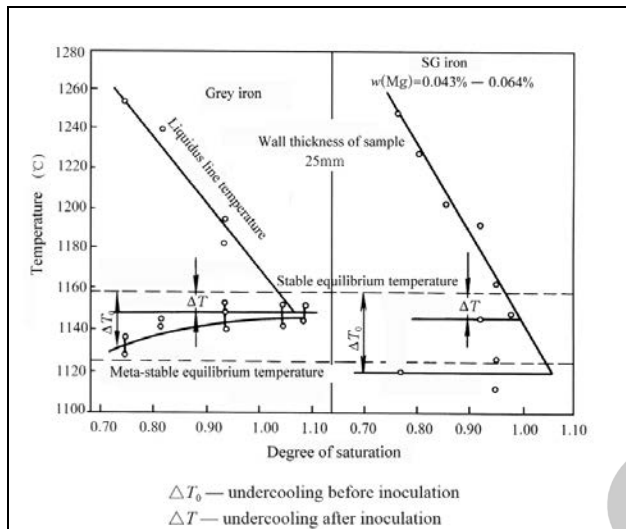
Forskellen mellem gråt støbejern og SG-jern

Ved den kommercielle fremstilling af støbejern podes både gråt støbejern og SG-jern, men gråt støbejern kræver normalt mindre tilsætning af podemidlet. Dette er dog afhængig af kemisk sammensætning, smeltemetode og chargesammensætning. Fig. 4 viser, at i gråt støbejern bliver underafkølingen mindre, når kulstofækvivalenten øges.



Figur 3: Sammenligning af kanthvidsreducerende effekt fra Superseed®-podemiddel versus to kommercielt tilgængelige alternativer testet med varierende tilsætningsmængder i samme jern.

Forskellen mellem gråt støbejern og SG-jern



Figur 4: På grund af større underafkøling er der større behov for podning af SG-jern end af gråt støbejern. [8]

I SG-jern er graden af underafkøling uafhængig af kulstofækvivalenten (fig. 4).

Fremstillingen af SG-jern kræver betingelser, der fremmer væksten af grafit i kugleform. Dette gøres ved tilsætning af grundstoffer såsom magnesium, der kan binde S og O. Mg-behandlingen danner også en stor mængde komplekse magnesiumrige indeslutninger. Disse indeslutningers krystalgittermæssige opbygning afviger stærkt fra opbygningen af grafit, hvilket gør dem uegnede som kimdannere for grafit. Derfor ville en termisk analyse vise en lav LET (lav eutektisk temperatur), som er relateret til en høj nok underafkøling (ΔT) til at kimdannelse af grafit kan finde sted, men samtidigt også resulterer i en primær karbidstruktur med kun få grafitnoder. SG-jern har behov for podning, uanset kemisk sammensætning, og sammenlignet med gråt støbejern også almindeligvis behov for en større tilsætning af podemiddel. I SG-jern med et lav indhold af O og S er der færre egnede kim til en potentiel kimdannelse af grafit. Derfor kræver SG-jern at blive podet for at tilvejebringe et tilstrækkeligt antal kim, der er nødvendige for at undgå dannelsen af cementit.

Adding inoculation elements like Ca, Sr, Ba, Al, Ce, La, Bi and Zr modify the inherent inclusions from the Mg-treatment and reduce the lattice mismatch to graphite. [9] Thus converting inclusions into suitable substrates that attract and allow graphite to grow. The resulting structure contains graphite nodules that is carbide-free.

Grundstoffer såsom Ca, Sr, Ba, Al, Ce, La, Bi og Zr kan tilsættes podemidlet for at modificere inklusionerne fra Mg-behandlingen, så den krystal-mæssige uoverensstemmelse med grafitens krystalstruktur reduceres. [9]. Således om-danner disse grundstoffer magnesiumindeslutninger til

passende kimdannere for kuglegratit, og den resulterende struktur vil bestå af kuglegratit i en karbidfri (cementitfri) grundstruktur.

Hvordan virker et podemiddel

Et FeSi-baseret podemiddel indeholder aktive grundstoffer, der danner et passende miljø for heterogen kimdannelse og en efterfølgende dannelse af grafit..

Opløseligheden af de i tabel 1 anførte grundstoffer i jern er begrænset. I FeSi er de opløst eller bundet til Si-rige faser. Når selve FeSi-podemidlet opløses bliver jernsmelten beriget med Si. Si nedsætter opløseligheden af C i jernsmelten og fremmer at C udskilles og danner grafit. Derudover får smelte-zonen omkring podemidlet tilført grundstoffer, der har en stor affinitet til S og O. Disse forbindelser danner egnede kimdannere, der er nødvendige for, at grafit kan begynde udfældelse og vokse. (Harding et al. [10])

Ovenstående hypotese giver en plausibel forklaring på, hvorfor 75 % FeSi-baserede podemidler er mere effektive end 50 % FeSi-baserede produkter. Den Si-berigede zone omkring FeSi-partiklerne er mindre under 50% FeSi-opløsning end under opløsning af 75% FeSi. Som følge heraf er gradienten mellem Si-indholdet tæt på FeSi-partiklen og jernet, der omgiver partiklen, mindre og vil som følge heraf udsklinge hurtigere med 50 % FeSi end med 75 % FeSi.

Denne hypotese understøttes i et forsøg, der sammenligner 50% FeSi-baserede podemidler med 75% FeSi-baserede. For at opnå samme totale siliciumindhold i smelten tilsættes rent silicium sammen med det 50% FeSi-baserede podemiddel.

Resultatet viser, at smelten med 50% FeSi-podemidlet (plus ren silicium) udsklinger hurtigere end smelten med et 75% FeSi-podemidlet, hvilket understøtter denne hypotese.

Næste artikel i serien forventes bragt i næste udgave af Støberiet.

Elkems tekniske service og R&D-teams assisterer gerne kunderne med både at forbedre processer og minimere omkostninger. For yderligere oplysninger venligst kontakt Klaus-Ole Andersen på klaus-ole.andersen@elkem.com

Referencer for del 2:

Piwowarsky, E "Gusseisen" Springer-Verlag 1951

McClure, N.C.; Kahn, A.U.; McGrady, D.D.; and Womochel, H.L.: "Inoculation of gray cast iron – relative effectiveness of some silicon alloys and active metals as ladle additions", AFS 61st Annual Meeting, Cincinnati, Ohio; (May 1957).

Bilek, P.J.; Dong, J.M.: and McCluhan, T.K.: "The Role of Ca and Al in Inoculation of Gray Iron", AFS Transactions, pp.183-188 (1972).

Dawson, J.V.: "Carbide suppressing silicon base inoculant for cast iron containing metallic strontium and methods of using same;" U.S. patent 3,527,597 (1970).

Liptak, M. and Hartung, C.: "A novel inoculant promoting a type A graphite structure in gray iron while minimizing slag generation in pouring boxes;" AFS Transactions (2018).

Chisamera, M.; Riposan, I.; Stan, S. and Skaland, T.: "Effects of residual aluminum on solidification characteristics of Un-inoculated and Ca/Sr inoculated gray irons" AFS 04-096

Riposan, I.; Chisamera, M.; Stan, S.; Skaland, T. and Onsjøien, M.:" Analysis of possible nucleation sites in Ca/Sr over-inoculated grey irons" AFS Transactions vol. 109, pp. 1151-1162 (2001).

Hummer, R.:" Some aspects of inoculation of flake- and nodular graphite cast iron," The Metallurgy of Cast Iron, B. Lux, I. Minkoff, F. Mollars (eds.), St. Saphorin (Switzerland): Georgi Pub. Co., pp 147-160 (1975).

Skaland, T.; Grong, Ø.; and Grong, T.; "A model for the graphite formation in ductile iron: Part 1. Inoculation mechanisms", Metallurgical Transactions A, Volume 24A, pp 2321-2345. (October 1993).

Harding, R.A.; Campbell, J. and Saunders, N.J.: "The inoculation of ductile iron: A review of current understanding", Proceedings of the 4th Decennial International Conference on Solidification Processing, Sheffield, pp 489-493 (July 1997).

