

Podemidlernes historie og udvikling



AF CATHRINE HARTUNG, LEANDER MICHELS, ELKEM SILICON PRODUCTS, KRISTIANSAND, NORWAY OG ROBERT LOGAN, ELKEM MATERIALS, INC., PITTSBURGH, PA; U.S.

INDLEDNING.

Podning af støbejern er en kritisk proces ved fremstilling af støbejern, og den kan være afgørende for, hvorvidt en støbning kan bestå en efterfølgende kvalitetsinspektion. Podning er mere kritisk ved produktion af SG-jern end den er ved gråjern.

Historisk set har podning eksisteret siden 1930'erne. I årenes løb er der udviklet mange forskellige teorier, der forsøger at forklare, hvordan podningprocessen virker. Samtidig er der til støberibrug udviklet podemidler med mange forskellige sammensætninger.

I dagens støberier udføres podningsprocessen med en typisk tilsætning mellem 0,05 til 1 % af en specielt udviklet FeSi-legering, der indeholder tilsatte mængder af et eller flere grundstoffer såsom Al, Ca, Ba, Sr, Ce, La, Mn, Bi, S, O, og Zr. Podemidlet giver kimdannelsesteder, der fremmer grafitdannelse og -vækst, samtidigt med, at jernet styrkes efter det stabile Fe-C-system. Podningseffekten kan måles ved hjælp af kileprøver eller termisk analyse.

I denne artikel gennemgås podemidlernes historie og udvikling sammen med en beskrivelse af den almindelige forståelse af, hvad et podemiddel er, og hvordan effekten og virkningen af et podemiddel kan måles, samt hvilke faktorer der kan påvirke podemidlets virkning.

Nøgleord: podning, podemidler, hvidstørkning, podningskemi, størkning af støbejern, grafitkimdannelse, udklingning.

HVAD BETYDER ORDET PODNING

Synonymordbogen¹ giver følgende synonymer for podning: vaccination, injektion, skud, immunisering, booster, vaccine, stik, ympe og forebyggelse. Når man ser på disse synonymer, kan man finde to betydninger eller retninger til at forklare ordet podning – den ene relateret til at give beskyttelse og den anden til et vækstgrundlaget. Som det fremgår af denne artikel, giver begge betydninger mening og beskriver effektivt, hvad der opnås ved at pøde støbejern. Effektiv podning vil give beskyttelse mod hvidstørkning og samtidig give et vækstgrundlag for grafitdannelse.

PODNINGENS HISTORIE

Behovet for podning startede i begyndelsen af det 20. århundrede, da støberier havde brug for støbejern

med forbedrede mekaniske egenskaber, især træk- og flydespændinger. Desuden gjorde overgangen fra anvendelse af kupolovne til induktionsovn behovet for podning mere påkrævet, idet induktionssmeltning kunne anvende store mængder stålskrot i chargin.

Den allerede dengang formodede sammenhæng mellem charginens sammensætning og smelteforløbet samt dens efterfølgende virkning på jernets endelige egenskaber går tilbage til begyndelsen af 1900-tallet. Begrebet arvelighed blev brugt til at forklare, hvorfor nogle smeltninger havde gode egenskaber, mens andre havde dårlige. Disse observationer fandt sted samtidig med indførelsen af induktionssmeltning og den større anvendelse af stålskrot i charginens sammensætning.

På dette tidspunkt producerede støberierne hovedsageligt gråjern, da SG-jern først blev opfundet i 1940'erne. Ved overgang til induktionssmeltning dannedes mere af type D og E grafit sammenlignet med dannelsen i kupolovnsjern. Fokus på det tidspunkt var på de primære indholdsstoffer C, S og O.

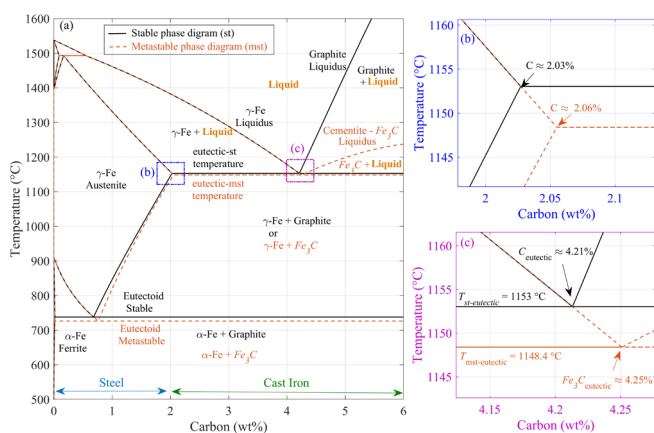
I 1920'erne begyndte desoxideringsmidler at dukke op, beregnet til at binde O, mens undersøgelser viste det positive bidrag fra grafittilsætning. Yderligere forskning anskueliggjorde sammenhængen mellem volume, form og fordeling af grafit med støbejernets mekaniske egenskaber. For at støbejern kunne konkurrere med stål, skulle der kunne opnås højere styrker. Højere styrker fik man lettest i gråjern ved at reducere C-indholdet. Induktionssmeltning og brug af stål i chargin gjorde det nemmere at fremstille støbejern med en lavere kulstofækvivalent (C.E.). Overgangen til induktionssmeltning, mere stål i chargin og en lavere kulstofækvivalent skabte et behov for podning.

Under indledende podningsforsøg med forskellige tilsætninger til støbeskeen blev det observeret, at sene tilsætninger af ferrosilicium (FeSi) havde en positiv podningseffekt. På daværende tidspunkt blev indholdet af aluminium og calcium i FeSi ikke kontrolleret. I løbet af 1930'erne og 1940'erne henviste adskillige publikationer til de positive resultater af skepodning med ferrosilicium indeholdende et eller flere af grundstoffer som Ca, Mg, Al, Ni og Cr.

Efter omfattende forskning, der forbedrede effektiviteten af disse FeSi tilsætninger i støbeskeen, opstod begrebet podning. Et af de tidligste patenter for disse ske-tilsætninger blev tildelt C. O. Burgess fra Union Carbide Research Laboratories i 1936, efterfulgt i 1942 af U.S. Patent

2.290.2733. Disse patenter dækker et kommercielt tilgængeligt FeSi-podemiddel, der stadig anvendes i dag, og som har specificerede mængder af Mn, Zr, Al og Ca.

Efter opfindelsen af SG-jern i 1940'erne er der opnået en større forståelse for behovet og funktionen af både podning og podningsmidler til gråjern og SG-jern. Adskillige grundstoffer og materialer er blevet afprøvet og fundet velegnet til anvendelige podemidler, hvilket har givet en række forskellige podemidler, der anvendes i nutidens podningsprocesser. En mere detaljeret gennemgang af de typiske podemidler, der anvendes i dag, præsenteres senere i denne artikel.



Figur 1. a) Jern-kulstof fasediagram b) Maksimal opløselighed af C i austenit, c) Nærbillede af det eutektiske punkt.

STØRKNING AF STØBEJERN

For bedre at forstå, hvorfor podning er så afgørende i støbejern, skal vi se nærmere på, hvad støbejern er, og hvordan støbejern størkner. Støbejern er grundlæggende en to-komponent legering af jern og kulstof, og derfor kan et FE-C-tilstandsdiagram (fig. 1a.) anvendes.

Området med et lavt kulstofindhold er angivet med en blå dobbeltpil og viser stålsiden af jern-kulstof diagrammet. Området med 2% til 6% C er angivet med en grøn dobbeltpil og viser støbejernsiden af jern-kulstof diagrammet. Figur 1b viser jernets opløselighedsgrænse for kulstof, mens figur 1c angiver det eutektiske punkt. For flere detaljer om tilstandsdiagrammet henvises til i denne artikels appendix.

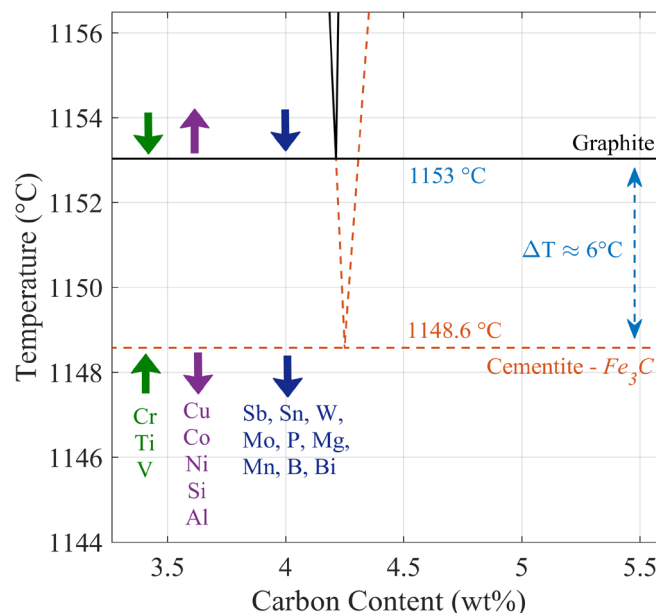
Støbejern klassificeres ofte efter sin sammensætning eller mere specifikt sin position i forhold til det eutektiske punkt. Hypoeutektiske jernsammensætninger ligger til venstre for det eutektiske punkt. Eutektiske sammensætninger ligger tæt på eller ved det eutektiske punkt, mens hypereutektiske sammensætninger ligger til højre for det eutektiske punkt.

Uanset støbejernssammensætningen vil der under størk-

ning udskilles kulstof, så længe kulstofindholdet er højere end den mængde, der kan forblive i opløsning i jernmatrixen. Det, som adskiller støbejern fra andre materialer er, at kulstof kan danne to kulstofrige faser - grafit og cementit. I figur 1a er de to mulige tilstandsformer af den kulstofrige fase illustreret med optrukne og stiplede linjer. Et nærbillede af det eutektiske punkt og disse linjer er vist i figur 1c.

Den stiplede linje i figur 1 repræsenterer metastabil størkning med kulstofdannelse som jernkarbid (Fe_3C , cementit). Den fuldt optrukne linje viser stabil størkning med kulstofdannelse som grafit. Som det fremgår af figur 1c er temperaturforskellen mellem disse to systemer ca. 5°C . Denne temperaturforskel mellem stabil og metastabil størkning kan variere afhængigt af smeltens legeringsstoffer og urenheder eller af de termodynamiske forhold. Hurtig afkøling vil fremme dannelsen af jernkarbid, mens langsomme afkøling vil fremme dannelse af grafit.

I industriel sammenhæng er støbejern ikke en to-komponent legering. I stedet er støbejern et flerkomponentsystem, sammensat af elementer, der bevidst er tilsat, plus urenheder, der tilsammen påvirker den stabile og metastabile eutektiske temperatur. Fig. 2 viser, at den eutektiske omdannelse forgår gennem et temperaturinterval. Desuden tillader hurtigere afkøling ikke den stabile størkning efter de optrukne linjer i fasediagrammet.



Figur 2. Påvirkning af forskellige legeringselementer eller urenheder på den stabile eutektiske temperatur t_{EG} og metastabil eutektiske temperatur t_{EM}

Grafit- og karbidstabiliserende elementer vil påvirke temperaturen, hvor de forskellige faser vil dannes. Grafitstabiliserende elementer

vil øge den eutektiske grafittemperatur, så grafit vil dannes, mens karbidstabiliserende elementer øger den eutektiske karbidtemperatur.

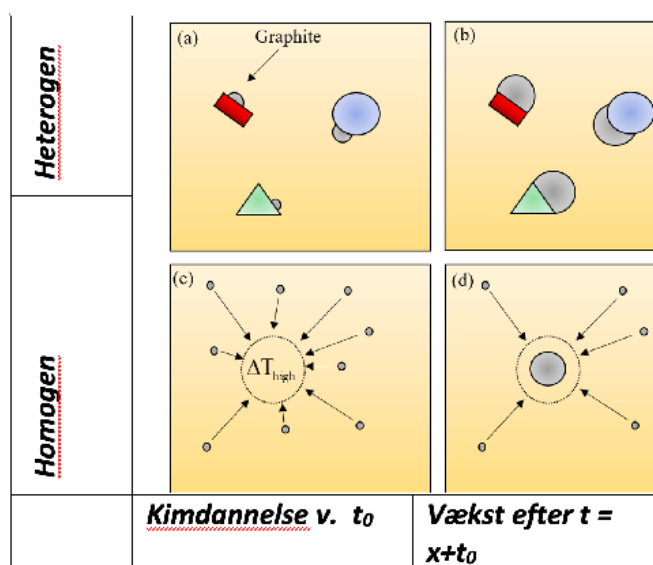
Selvom disse yderligere elementer gør størkningen af støbejern mere kompleks, hjælper de også med at åbne temperaturintervallet mellem stabil og metastabil størkning fra ca. 5°C til ca. 40°C.⁴

For at kunne opnå denne forøgelse af temperaturintervallet kræves en podning af smelten. Uden podning er der øget risiko for at danne jernkarbider og derfor ikke at kunne opnå de ønskede materialeegenskaber. Således er det podemidlets vigtigste opgave, at smelten størkner efter det stabile system, og at der dannes grafit.

Dette bringer os til afsnittet, der forklarer, hvad et podemiddel gør.

GRAFITENS KIMDANNELSE

To typer kimdannelse kan finde sted: homogen og heterogen kimdannelse. Fig. 3. illustrerer eksempler på disse dannelser.



Figur 3. Typer af mulige kimdannelser.

HOMOGEN KIMDANNELSE

Grafitens homogene kimdannelse forudsætter, at C-atomer danner klynger i jernsmelten, og når disse overskrider en kritisk størrelse vil de udgøre kim for yderligere vækst. Eksempler på homogen kimdannelse forudsætter typisk en underafkøling, ΔT , på ca. 100°C, hvilket gør homogen kimdannelse usandsynlig i typiske støbejern⁵.

HETEROGEN KIMDANNELSE

Ved heterogen kimdannelse danner grafitten kim og vokser fra et fremmed substrat. Denne proces kræver mindre underafkøling, og den er i overensstemmelse med observationsdata fra termiske analyser.⁶

Der er blevet foreslået adskillige teorier om heterogen

kimdannelse i støbejern, og betydelig forskning er blevet anvendt til at undersøge de indeslutninger, hvorfra grafitten danner kim og vokser. Det oprindelige arbejde med homogen og heterogen keredannelse blev udført i slutningen af 1900-tallet af Loper⁷, Harding et al.⁸, McClure et al.⁹, og Skaland et al.¹⁰ Yderligere arbejde blev udført af Lampic¹¹ og Jiyang¹² i begyndelsen af dette århundrede.

Baseret på disse undersøgelser er følgende faktorer blevet udpeget som vigtige for at skabe gode substrater til den heterogene kimdannelse af grafit i støbejern:

- Højt smeltepunkt og stabilitet
- Samme gitterstruktur
- Grænsefladeenergi
- Størrelse
- Kemisk overensstemmelse

HØJT SMELTEPUNKT OG STABILITET

Et egnet substrat, hvorfra grafitatomerne kan kimdanne og vokse, skal være solidt og stabilt under størkningsprocessen. Derfor skal det have et højere smeltepunkt end jernsmelten og bør kunne holde sig uopløst i en længere periode.

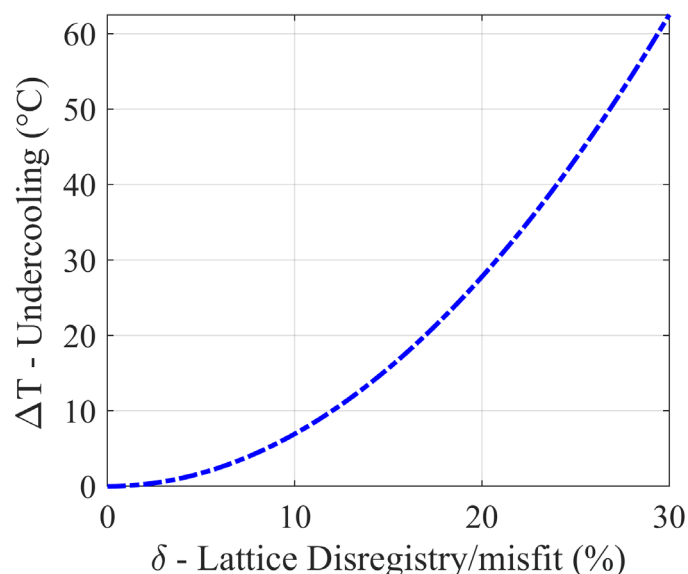


Fig. 4: Sammenhæng mellem gitteruoverensstemmelse og underkøling.

GITTERSAMMENHÆNG

Det er afgørende vigtigt for at grafitten danner kim, at gitterstrukturen af substratet og grafitten passer sammen

Manglende tilpasning skyldes forskelle i gitterparametrene langs visse krystallografiske planer i henholdsvis substratet og grafitten. Det fremgår af figur 4.13, at jo bedre gitterstrukturen af substratet passer til gitterstrukturen hos grafitten jo mindre underafkøling er nødvendig til at starte kimdannelsen og undgå dannelse af Fe₃C. Ifølge Bramfit¹³ betragtes substrater som potente kim-

dannelsessteder, når gitteruoverensstemmelse mellem substrat og grafitkim er mindre end 12 %.^{10, 12, 13}

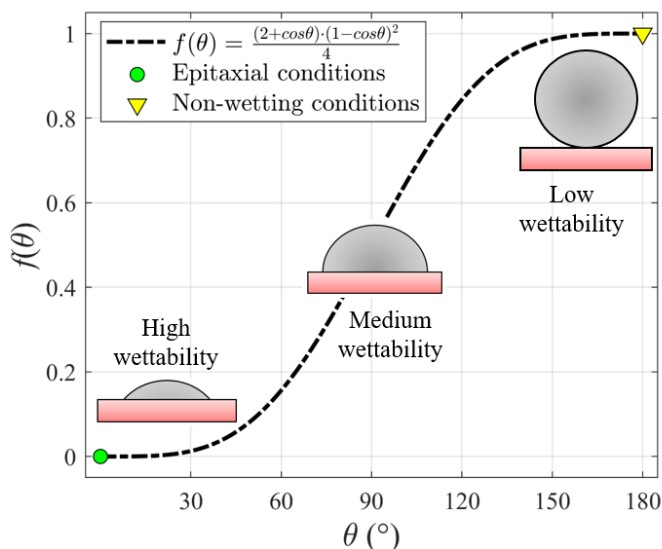


Fig. 5: f som funktion af θ viser forskellige befugtningsforhold mellem kim og substrat.

GRÆNSEFLADEENERGI

Grænsefladeenergi er relateret til grafitkimens befugtningsevne på substratets overflade. En lavere grænsefladeenergi, dvs. en lavere kontaktvinkel θ mellem substrat og grafitkim, vil gøre grafitkimdannelse og -vækst lettere og kræve mindre underafkøling. Dette reducerer atomernes frie energibarriere, der begrænser dannelsen af en kritisk kerne.

Faktisk er denne reduktion i energibarrieren givet af funktionen $f(\theta)$, som kan beskrives som:

$$f(\theta) = (2 + \cos \theta) \cdot (1 - \cos \theta)^2 / 4$$

I figur 5 er befugtningsevnen af kim og substrat vist som en funktion af $f(\theta)$. For $\theta = 0$ er der en perfekt befugtning af kim og substrat; dette tilfælde kan bedre beskrives ved hjælp af den tidligere omtalte model af Bramfit.¹³ For $\theta = 180^\circ$ er $f(\theta) = 1$, hvilket svarer til et fuldstændigt ikke-befugtning af kim og substrat. Dette sidste tilfælde svarer til den homogene kimdannelse.

STØRRELSE

Små partikler vil forblive suspenderet længere i smelten og have en bedre mulighed for at blive substrater og initiere grafitkimdannelse og efterfølgende vækst.⁸

KEMISK OVERENSSTEMMELSE

Kimdannelseundersøgelser tyder også på, at en vekselvirkning mellem kulstofatomer og substratet kan have en kemisk natur. Dette ville være baseret på forskellen i elektronegativitet mellem kulstofatomer og atomerne fra substratets overflade. Følgelig vil kimdannelsesevnen af substratet afhænge af arten af de i krystallen fritliggende

atomer, som kan ændre sig, efterhånden som temperaturen falder og størkningen fortsætter.⁸ Indtil nu er disse typer undersøgelser stadig begrænsede, da det kræver betydelig computerkraft og eksperimentelle ressourcer.

PODNINGSKONCEPTET

Formålet med podning er at fremme heterogen grafitkimdannelse ved at tilføre smelten grundstoffer, der danner egnede substrater, som vil tiltrække kim og initiere grafitvækst. Podning fremmer en stabil størkningsproces, hvor kulstoffet kommer ud af opløsning på en ønskelig form for grafit og ikke som jernkarbid.

Podningens virkning fremgår af figur 6, der viser afkølingskurverne for upodet jern (sort stiplede linje) og podet jern (blå ubrudt linje). Podning reducerer underafkølingen så den ikke bliver større end nødvendig for grafitdannelse (lodret rød pil). Desuden forlænger podning størkningstiden (vandret grøn pil) og dermed bliver der mere tid til dannelsen og væksten af grafit.

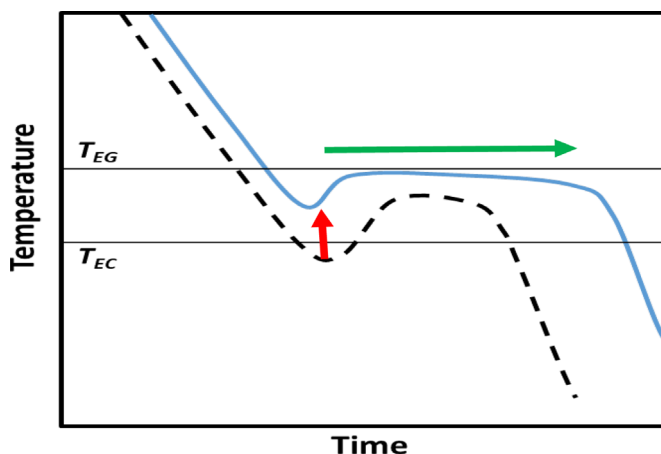


Fig. 6: Effekt af podning på afkølingskurven.

Som det fremgår af fig. 7 dannes der ved podning hverken karbider eller underkølet grafit, men der opnås fuldstændig flage- eller kuglegrafit.

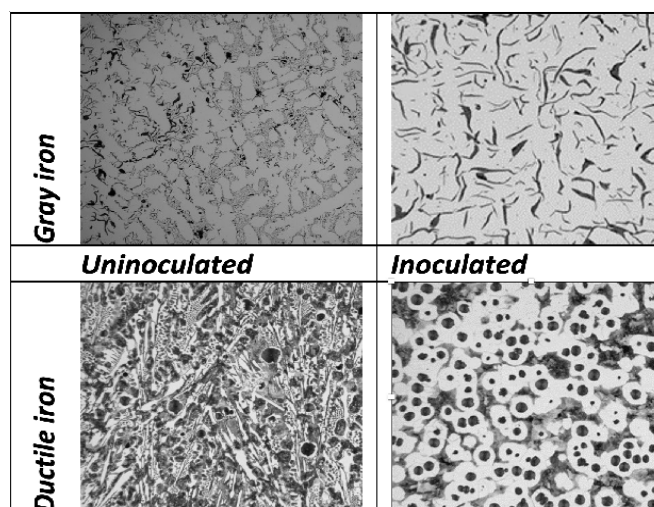


Fig. 7: Effekt af podning på grafitstruktur i SG-jern (original forstørrelse 100X)

Derfor er målene for podning: 7, 9, 11, 12, 14-17

- Undgå dannelse af karbider (cementit)
- Fremme dannelse af grafit
- Reducere sejring
- Reducere sugninger
- Forbedre bearbejdéligheden
- Fremme homogen struktur
- Reducere hårdheden
- Forøge sejheden

Podning kan foregå enten ved tapning, i støbeskeen, i støbestrålen eller i formen. Podningslegeringer fås som granulat i løs vægt eller pakket eller støbt/presset i forskellige former. Som regel kan mængderne af tilsætninger reduceres, når podningen sker så tæt som muligt på udstøbningstidspunktet.

Ved kommerciel fremstilling af støbejern podes både grå- og SG-jern, men gråjern kan, afhængigt af den kemiske sammensætning, smeltemetode og chargesammensætning, støbes med mindre podningstilsætninger end SG-jern.

Som det fremgår af fig. 8, falder graden af underafkøling for podning af gråjern når kulstofækvivalenten øges. For SG-jern er graden af underkøling uafhængig af kulstofækvivalenten. Da Mg-behandlingen binder og fjerner frit S og O under SG-jerns nodulariseringsproces, er graden af underafkøling generelt højere. Som følge heraf har SG-jern næsten altid brug for større tilsætninger af podemidlet end gråjern har. Uden O og S er SG-jern et mindre egnet substrat til at tiltrække de kim, der danner grafit. SG-jern er derfor afhængig af podning for at kunne danne tilstrækkeligt med kim, der er nødvendige for at undgå dannelsen af cementit.

Fremstilling af SG-jern kræver forhold, der fremmer væksten af kuglegrafit. Dette gøres ved tilsætning af grundstoffer, der kan binde S og O, såsom magnesium. Mg-behandlingen producerer også en lang række komplekse magnesiumholdige indeslutninger. Disse indeslutninger (slagge) har en stor gitteruoverensstemmelse med grafit, hvilket gør dem uegnede som substrater for grafit. Som følge heraf, som det kan ses ved termisk analyse, vil der kræves en høj underafkøling, før primær kimdannelse af grafit finder sted, hvilket resulterer i primær karbidstruktur med nogle grafitkugler, der ligner det, der ses i figur 7. Faktisk starter kimdannelsen, så snart metallet afkøles til temperaturer under den stabile eutektiske temperatur. De fleste potente substrater vil kimdanne grafit med lavere underafkøling, mens svagere substrater kræver større underafkøling. Hvis smelten har et dårligt kimtal, kan denne underafkøling være så høj, at den metastabile eutektiske temperatur overskrides før en rekrystallisering med temperaturstigning – den såkaldte recalescence – finder sted.

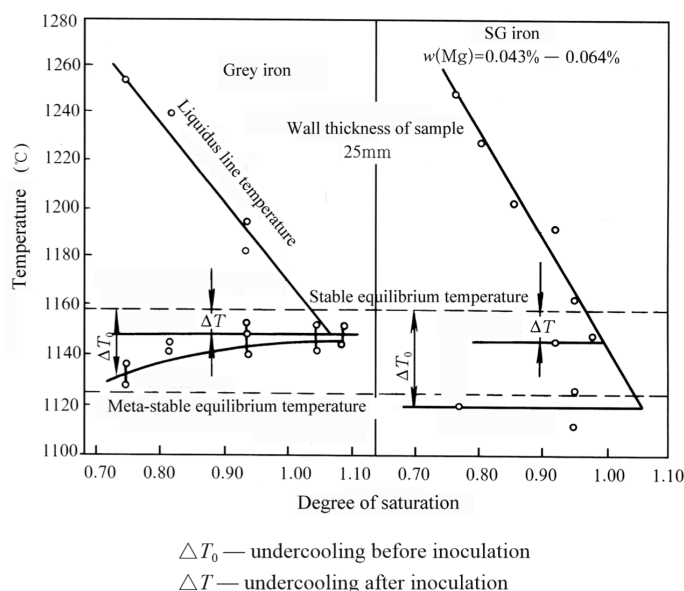


Fig. 8: Forskelle i underafkøling mellem grå- og SG-jern. På grund af større underafkøling er der et større behov for podning i SG-jern end i gråt jern.¹⁷

Tilsætning af podningsgrundstoffer såsom Ca, Sr, Ba og Al danner facetterede hexagonale silikatfaser ($\text{XO} \cdot \text{SiO}_2$ eller $\text{XO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) med en bedre gitteroverensstemmelse til grafit.¹⁰ Disse indeslutninger er egnede substrater, der tiltrækker og tillader grafit at kimdanne og vokse. Den resulterende struktur indeholder grafitnoder og er karbidfri.

MÅLING AF PODNINGENS VIRKNING

Podningens virkning kan måles på flere måder, herunder:

- grad af underkøling ved hjælp af termisk analyse.
- tendens til hvidstørkning vha. en kileprøve.
- Analyse af mikrostruktur med kvantitativ og kvalitativ evaluering af:
 - antal noder
 - nodulform
 - type flagegrat
 - længde af flager
 - antal eutektiske celler

Disse egenskaber kan måles på faste tidspunkter eller i en given periode.

HVAD ER ET PODEMIDDEL

Siden starten af podningen i 1930'erne er der afprøvet mange podemidler med forskellige sammensætninger. I dag bruger man FeSi som en bæremiddel sammen med et eller flere aktive grundstoffer. Mængden af disse varierer afhængigt af de anvendte grundstoffer, men de fleste podemidler indeholder en vis minimal mængde Ca og Al. Calciums væsentlige betydning for podning blev anerkendt i 1950'erne af McClure et al.¹⁰ og senere bekræftet af en omfattende undersøgelse af Bilek et al.¹⁸

I begyndelsen troede man, at podningseffekten havde relation til Si, men undersøgelser med FeSi af høj renhed

viste, at dette materiale har en begrænset effekt. I stedet blev podningeffekten tilskrevet Ca- og Al-urenheder i FeSi. Afhængigt af råmaterialer og proceskontrol kan niveauet af Ca og Al i FeSi variere fra 0,2 til 1,5%.

Tabel 1 giver en oversigt over podemidlernes almindelige aktive grundstoffer sammen med de typiske indholds-niveauer. Tabellen er baseret på produktinformation fra forskellige leverandører af podemidler verden over. Forøgelse af mængden af det aktive element reducerer tilsvarende jern- eller siliciumniveauet.

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

Tabel 1. Sammensætning af typiske podemidlerr på verdensplan

Næsten alle grundstoffer, der er vist i tabellen, har en stor affinitet til O og/eller S. Nogle af disse grundstoffer er mere almindeligt anvendt i podemidler til gråjern, andre finder større anvendelse til SG-jern.

For eksempel blev Sr-holdige podemidler udviklet til gråjern af Dawson.¹⁹ Siden denne opfindelse i 1960'erne har strontium været det mest populære podestof til brug i gråjern, især i gråjern med højt S-indhold. De Ti-holdige podemidler bruges primært til gråjern. Selvom Al-holdige podemidler primært anvendes til SG-jern, er Al også vigtig for grafitkindannelse i gråjern.²⁰⁻²²

HVORDAN VIRKER ET PODEMIDDEL

Et podemiddel, med FeSi (eller Si) som bæremiddel, leverer egnede substrater til grafitkindannelse i støbejernet, og på samme tid skaber et passende miljø for heterogen kindannelse og dannelse af grafit.

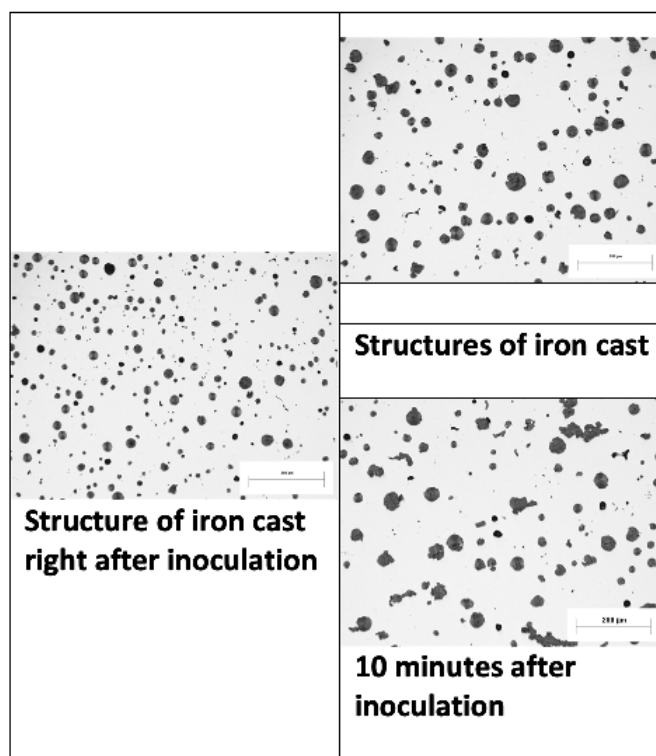
Opløseligheden i jern af grundstofferne i tabel 1 er begrænset, og i FeSi bliver de opløst eller bundet til Si-rige faser i FeSi. Når et podemiddel baseret på FeSi tilsættes støbejernsmelten, vil smelten blive beriget med Si lokalt omkring det sted, hvor FeSi-partiklerne opløses. Si reducerer opløseligheden af C i støbejern og skaber en zone, hvor der er stor drivkraft for, at C udfældes af opløsningen og danner grafit. Derudover afgiver zonen omkring det opløste FeSi elementer, der har en høj affinitet til S og O.

Disse forbindelser danner egnede substrater for grafitkim og vækst af disse. (Harding et al.8)

Det kan forklare, hvorfor 75 % FeSi-baserede podemidler er mere effektive end 50 % FeSi-baserede produkter. Den Si-berigede zone omkring FeSi-partiklerne er mindre under opløsningen af 50 % FeSi end med 75 % FeSi. Dette reducerer gradienten mellem Si-indholdet tæt på FeSi-partiklen og jernet, der omgiver partiklen. Som et resultat udjævnes den Si-berigede zone hurtigere med 50% FeSi.

UDKLINGNING AF PODNING

Virkningerne af podning varer i en begrænset periode, som vist i figur 9, hvor strukturen efter 10 minutters holdetid efter podning er vist for to forskellige podningsmidler.



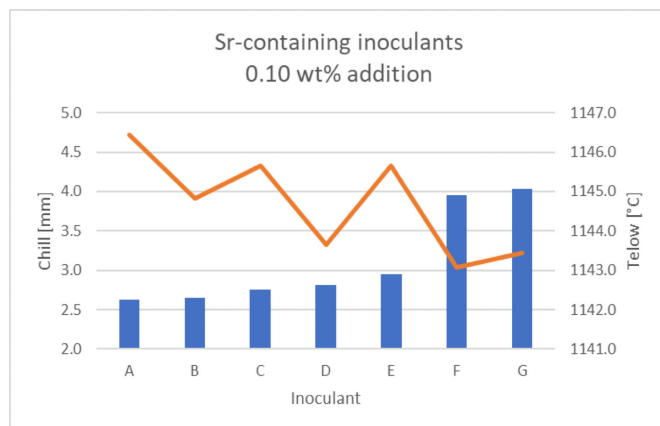
Figur 9. Effekt af udklingning på SG-jern. Udklingning reducerer nodulariteten og antallet af noduler (skala er 200 µm).

Man mener, at umiddelbart efter podemidlets opløsning og reaktion med jernsmelten begynder indeslutningerne at vokse for sidst blive for store til at være de egnede kinddannere, der er nødvendige for grafitdannelse - et fænomen, der almindeligvis kaldes Ostwald-ripening-effekten.^{23, 24}

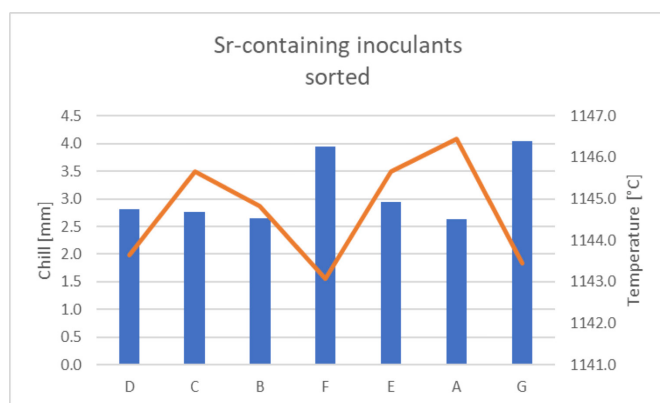
Zonen med lokalt højere Si-koncentrationer vil også udjævnes over tid og reducere drivkraften til kulstofudfældning.⁹ Dette øger hvidstørkning i grå- og SG-jern, og det reducerer nodultæthed (antal noduler /areal), nodularitet (kugleform) og eutektisk cellestørrelse i SG-jern.

Desuden udklinger forskellige podemidler forskelligt.

Dette blev tidligt erkendt under præsentationer af flere forfatters arbejde såsom H. Morgan,¹⁴ A. Moore,²⁵ J.V. Dawson,²⁶ og A.G. Fuller.²⁷ Nogle podemidler har en stærk virkning i starten, men udklinger hurtigt, mens andre har en mere stabil og vedværende podelvirkning over en længere periode.



Figur 10. Variation i hvidstørkningsniveau og TElow for 7 kommercielt tilgængelige Sr-holdige podemidler.



Figur 11. Hvidstørknings- og TElow-resultater med stigende Sr-indhold i podemidlet.

HVAD PÅVIRKER PODNINGENS VIRKNING

For at opnå optimale podningsresultater bør støberier overveje specifikke produkt egenskaber og driftsparametre, herunder:

- Podningskemi
- Tidspunkt for podning
- Podningstemperatur
- Magnesiumbehandling (til SG-jern)

I det følgende afsnit omtales eksempler fra litteraturen samt resultater fra R&D-forsøg og projekter udført af Elkem Silicon Products.

EFFEKT AF PODNINGSKEMI

Et podemiddel anvendes normalt i samme tilsætningsmængder, og derfor bør resultaterne af disse podninger også være ensartede. Disse resultater hænger sammen

med tilstedeværelsen af det eller de aktive grundstoffer i podemidlet. For at få ensartede resultater er det derfor vigtigt, at niveauet af de(t) aktive element(er) i podemidlet defineres, helst med minimums- og maksimumsniveauer. Undersøgelserne af McClure⁹ og Bilek et al.¹⁸ viste, hvor kritisk niveauet af et element som Ca er for podningseffekten.

EFFEKT AF SAMME AKTIVE ELEMENT

Betydningen af et individuelt aktivt grundstof blev undersøgt i et projekt, der evaluerede forskellige grundstoffer i podemidler til gråjern, især i de Sr-holdige podemidler. Som tidligere nævnt blev Sr-holdige podemidler udviklet til podning af gråjern i 1960'erne. I dag findes adskillige Sr-holdige podemidler på markedet.

De udførte forsøg blev udført på et støbejern med en basis sammensætning på 3,25 % C, 1,90 % Si, 0,7 % Mn, 0,07 % S, 0,5 % Cu og 0,13 % Cr, og med en lav kulstofækvivalent på 4,13. Ved at være hypoeutektisk er der en større tilbøjelighed til hvidstørkning, og kravet til en effektiv podning er også større.

Figur 10 viser hvidstørkningsniveauer sammen med TElow fra syv forskellige Sr-holdige podemidler. I en termisk analyse er TElow almindeligvis den værdi, der bruges som mål for underafkøling til den eutektiske størkning.⁶ Et højere TElow betyder, at mindre underafkøling er nødvendig, før grafitkimdannelsen og vækstprocessen (rekalescens) starter, hvilket er en indikator for, at smelten har et godt kintal.

Som figur 10 viser, ser der ud til at være to podemiddelgrupperinger - podemidler A, B, C, D og E, som giver et hvidstørkningsniveau i området 2,5 til 3 mm og podemidler F og G, der giver et hvidstørkningsniveau på ca. 4 mm - en 50 % højere hvidstørkning end den første gruppe. Denne forskel vil ikke være mærkbar under de fleste støberiforhold.

Men hvorfor findes denne forskel? Selvom denne forskel kan minimeres ved at øge niveauet af det aktive grundstof Sr, afslørede yderligere undersøgelser en yderligere faktor, som vist i figur 11. Her blev resultaterne fra figur 10 omarrangeret for at vise hvidstørkning og TElow fra podemidler med et stigende indhold af Sr.

Forskellen i Sr-indhold mellem podemidlerne D og G var 200 %; anvendelse af podemiddel G med højt Sr indhold gav dog ikke en signifikant forbedring i hvidstørknings- eller TElav-resultater, hvilket indikerer, at podemidlets effektivitet ikke kun var forbundet med niveauet af det aktive grundstof Sr. I stedet er der i tråd med observationer af Hummer¹⁸ og en forklaring af Skaland¹⁹ et optimalt område for de forskellige aktive elementer. Hvis dette område har et korrekt støkiometrisk forhold, vil der dannes forbindelser, der har et godt gittersammenhæng med grafit.

Som følge heraf skal et podemiddel ikke kun indeholde aktive grundstoffer, det skal have et optimalt udvalg af disse

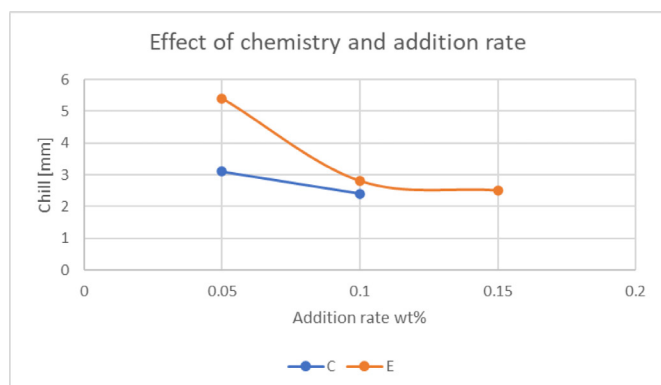
grundstoffer. Dette udvalg er forskelligt for forskellige podemidler. For Ca er det optimale område blevet angivet til at være 0,4 til 1,0 %. Og da Sr og Ba danner forbindelser med samme optimale grafitgitteroverensstemmelse som Ca, antages det optimale område at være det samme for disse grundstoffer.

Øgede koncentrationer af aktive grundstoffer ud over det optimale støkiometriske forhold, der giver det bedste krystalmatch med grafit, øger risikoen for dannelse af forbindelser med en større gitteruoverensstemmelse, hvilket reducerer effektiviteten af de dannede substrater. Da disse aktive elementer alle har høj affinitet for S og O, er der risiko for, at de vil skabe kimdannelsesteder for grafit, der danner ineffektive indeslutninger, mere kendt under navnet slaggeindeslutninger.

SAMME AKTIVE GRUNDSTOF (Sr) MEN MED EN ANDEN VIRKNING

Blandt de syv afprøvede podemidler blev der foretaget yderligere test på podemidlerne C, E og F, som ifølge specifikationen skulle være de "samme" podemidler, men fra forskellige leverandører. Det var derfor naturligt at forvente, at disse tre podemidler ville give samme resultater i støbejern.

I figur 12 og 13 blev podemiddel C testet mod podemidler E og F ved varierende tilsætningsmængder.

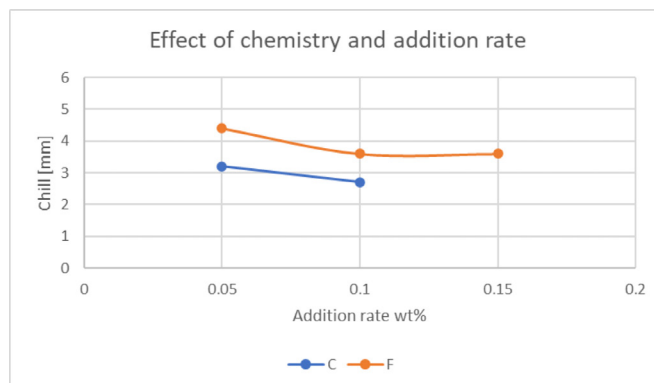


Figur 12. Sammenligning af podemiddel C vs. podemiddel E ved forskellige tilsætningsmængder

Figur 12 viser, at virkningen af podemiddel C er konsistent, selv ved lave tilsætningsmængder. Podemiddel E giver lignende resultater som podemiddel C ved 0,10 vægt% tilsætningsmængder, men meget dårligere resultater ved lavere tilsætningsniveau. I virkeligheden kan tilsætningsmængden af podemiddel C reduceres med 50 % sammenlignet med podemiddel E.

For podemiddel F er virkeligheden endnu værre, som det kan ses i figur 13. Selvom en øget tilsætning af podemiddel F reducerer forskellen i hvidstørkning mellem podemiddel C og F, giver podemiddel F ikke samme reduktion i hvidstørkning som podemiddel C, selv ved den dobbelte tilsætningsmængde.

Disse resultater viser, at støberier muligvis ikke oplever de samme resultater med podemidler fra forskellige leverandører, selvom produkterne indeholder de samme grundstoffer.

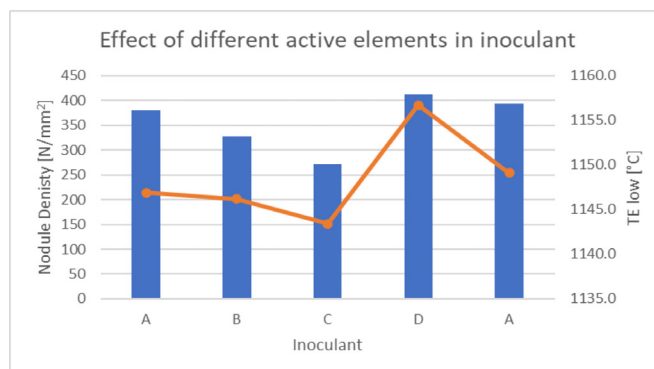


Figur 13. Sammenligning af podemiddel C vs. podemiddel F ved forskellige tilsætningsmængder

EFFEKT AF FORSKELLIGE KOMBINATIONER AF AKTIVE ELEMENTER

En anden faktor, der kan påvirke podemidlets effekt, er kombinationen af aktive grundstoffer i podemidlet. Nogle kombinationer af aktive grundstoffer fungerer bedre end andre, men dette afhænger af anvendelsen. I de fleste tilfælde kan podemidler anvendes til både gråjern og SG-jern; dog giver nogle podemidler normalt bedre resultater i gråjern, mens nogle andre er bedre til SG-jern. For eksempel bruges Sr-podemidlerne primært til gråjern, mens Al, Ce-Ca, La-Ca, Bi-R.E. podemidler er blevet udviklet til SG-jern. Ba-Ca podemidler er normalt effektive i både gråjern og SG-jern.

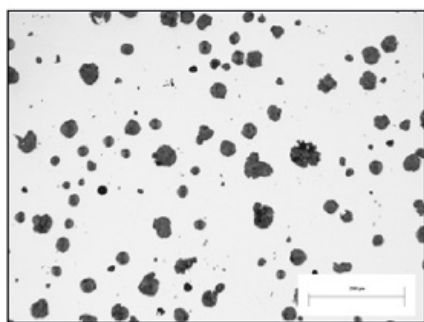
Figur 14 viser virkningen på SG-jern af podemidler med forskellige kombinationer af aktive grundstoffer.



Figur 14. Sammenligning af podemidler ved samme tilsætningsmængde men med forskellige aktive grundstoffer.

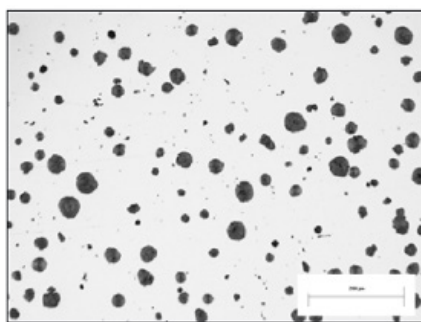
I figur 14 er nodultætheden og TE_{low} vist for fire podemidler med forskellige kombinationer af aktive grundstoffer. I forsøget blev en ske med 280 kg magnesiumbehandlet jern fordelt til seks støbeskeer på hver 32 kg jernkapacitet.

Støbeskeerne var forinden tilsat podemidlet, og efter 60 s



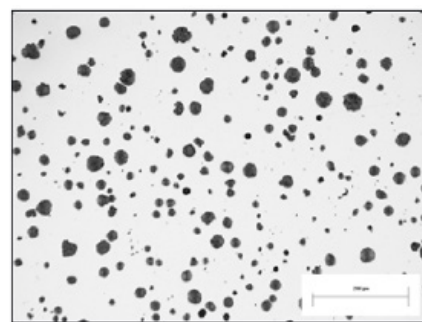
Uninoculated iron

Nodule density: 167 N/mm²



Ladle inoculated (0.20 wt%)

Nodule density: 212 N/mm²



Inoculated in pouring cup and mold (0.07 wt%)

Nodule density: 369 N/mm²

Figur 15. Tilsætning af podemiddel så tæt på udstøbning som muligt øger podningens virkning og reducerer den nødvendige tilsætningsmængde. (Skalastreg er 200 µm)

holdetid blev jernet udstøbt. Nodultætheden blev målt i en 25 mm prøvetrækstang, mens Telow er gennemsnittet af fire individuelle termiske analyser (TA-kop), som blev taget på samme tid som prøvetrækstangen. Det samme podemiddel blev brugt i den første og sidste støbeske som kontrol af reproducerbarheden. Som figuren viser, gav nogle kombinationer af aktive elementer bedre resultater end de andre. Faktisk kan valget af podemiddel betyde så meget som 50 % forskel i nodultæthed.

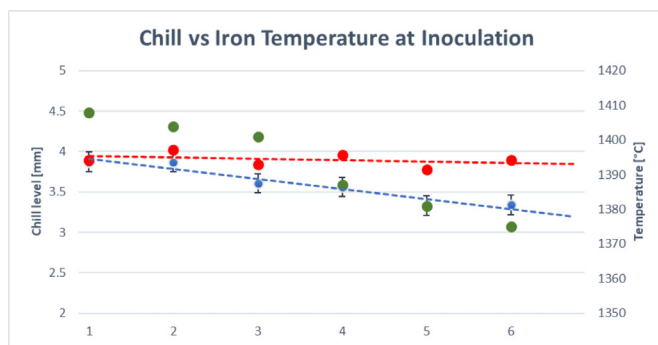
Som vist i dette forsøg bør valget af et podemiddel afhænge af støberiets anvendelse såvel som kemien.

EFFEKT AF TILSÆTNINGSTIDSPUNKT

En anden vigtig faktor, der påvirker virkningen af et podemiddel, er tilsætningstidspunktet for podemidlet. Som regel skal podemidlet tilsættes så tæt som muligt på afstøbningstidspunktet. Dette skaber en zone med høje Si-niveauer omkring podemiddelpartiklerne, når de opløses, hvilket skaber gunstige betingelser for kimdannelse af grafit.

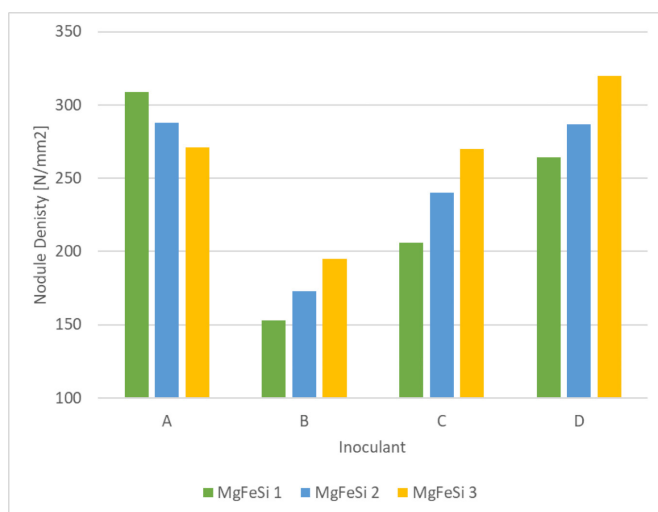
Når tiden mellem podning og udstøbning øges, bliver jernets kemiske sammensætning og temperatur omkring podemidlets partikler mere ensartet, hvilket mindsker podningens virkning. Figur 15 viser effekten af tilsætnings-tidspunktet på mikrostrukturen af SG-jern.

Skepodning øgede nodultætheden og nodulariteten i forhold til det upodede jern. Ved formpodning udsættes podningen til udstøbningstidspunktet, og dermed forbedres nodultætheden og nodularitet yderligere. Derudover kan man ved senpodning opnå disse samme resultater ved en mindre mængde podemiddel.



Grøn = Støbetemperatur Blå = Faktisk hvidstørkning Rød = Temperaturkorrigeret hvidstørkning

Figur 16. Effekt af temperatur ved podning på hvidstørkningsniveau.



Figur 17. Forskel i nodultæthed fra fire forskellige podemidler i kombination med tre forskellige Mg-FeSi-legeringer med forskellige sjældne jordart niveauer og sammensætninger.

EFFEKT AF PODNINGSTEMPERATUR

Jernets temperatur ved podning har også en effekt på podningseffektiviteten som vist i figur 16 for gråt jern.

Resultaterne viser med blå det faktiske hvidstørkningsniveau i forhold til de målte støbetemperaturer, der er vist som grønne prikker. Det ses, at med faldende støbetemperatur reduceres hvidstørkningsniveauet. De viste resultater er fra en forsøgssopstilling, der blev brugt til afprøvning af podemidler, hvor seks individuelle støbeskeer, udstyret med termoelementer for at registrere temperaturen, var monteret i et anlæg, hvor der blev tilsat den samme mængde af et podemiddel. Hver af de individuelle skeer fyldtes derefter med samme mængde jern fra samme smelte og blev holdt i et bestemt tidsrum, før støbningen fandt sted. Dette forsøg blev udført for at se, hvilken effekt temperaturen havde på resultaterne, og som det kan ses, falder hvidstørkningsniveauet for gråt jern med faldende temperatur. Yderligere undersøgelser viste den samme effekt i SG-jern, hvor der med faldende temperatur blev opnået en forøget nodultæthed. For en korrekt fortolkning af resultaterne kan det derfor ved test af podemidler være klogt at korrigere for temperaturens påvirkning eller at vende rækkefølgen af ethvert forsøg for at se påvirkningen af høj og lav støbetemperatur. I figur 16 er den temperaturkorregerede hvidstørkning vist med røde prikker og stiplede røde linjer.

EFFEKT AF MAGNESIUMBEHANDLING

Effektiviteten af podemidler til SG-jern kan også påvirkes af det anvendte Mg-FeSi. For eksempel viste A.G. Fuller²⁷ i sit arbejde fra 1979, at ceriumtilsætninger kan forbedre grafitens udklingskarakteristika.

I figur 17 er podningens effekt påvirket af typen af Mg-FeSi, der anvendes i kombination med forskellige typer podemidler. Dette tyder på, at der kan være en forstærkende effekt mellem Mg-FeSi og et podemiddel, og at man skal være forsigtig, når man vælger et podemiddel til brug sammen med et bestemt Mg-FeSi nodulariseringsmiddel.

SAMMENFATNING

Formålet med podning er at tilvejebringe et passende substrat, der tillader grafit at vokse med mindre underafkøling. Podning er vigtig og kræver større tilsætninger til SG-jern end til gråjern.

Typisk består podemidler af FeSi-legeringer, der indeholder et eller flere deoxiderende grundstoffer, som kan danne et passende miljø, hvor grafitkimdannelse kan finde sted.

Podningens virkning kan måles på en række måder, herunder termisk analyse, kileprøver og evaluering af jernets mikrostruktur og eutektiske celler. Podningens virkning afhænger af kemi, tid, temperatur, tilsætningsmængde og historikken for det jern, der behandles. Disse effekter bør overvejes nøje, når man udarbejder en effektiv podningsstrategi til støbegods i grå- og SG-jern.

ANERKENDELSE

Vi takker John Crane for hans værdifulde hjælp og støtte.

APPENDIX

I denne artikel blev Termodynamiske simuleringer brugt til at fremstille ligevægtsfasediagrammerne i fig. 1 og 2. Simuleringerne er baseret på Fe-C-systemets minimering af fri energi (stabil og metastabil), beregnet ved hjælp af FStel-databasen i FactSage.²⁸

Oversat for STØBERIET af Herbert Wolthoorn

REFERENCER

1. <https://thesaurus.plus/synonyms/inoculation> (site accessed 3-17-21)
2. Clark, R.A.; Union Carbide Corporation, Metals Division, Communication with Vernon Patterson, Foote Mineral Company (1976).
3. U.S. Patent No. 2,290,273.
4. Lacaze, Jacques, "Thermodynamics Principles as Applied to Cast Iron" (2017).
5. W. Kurz, D.J. Fisher, "Fundamentals of Solidification," Trans Tech Publications (1992).
6. Stefanescu, Doru M. "Thermal analysis—Theory and Applications in Metalcasting." AFS, International Journal of Metal Casting, 9.1, 7-22 (2015).
7. Loper, C.R., "Inoculation of Cast Iron – Summary of Current Understanding," AFS Transactions, 99-36, pp. 523-528 (1999).
8. 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).
9. 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).
10. 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).
11. Lampic, M., "Inoculation of Cast Irons to Stimulate Crystallization," International Foundry Research 65, No. 2 (2013).
12. Jiyang, Z., "Colour Metallography of Cast Iron" pp. 61, Figure 1.7 (2009).
13. Bramfitt, B.L., "The Effect of Carbide and Nitride Additions on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron," Metallurgical Transactions, 1(7): pp. 1987-1995 (1970).
14. Morgan, H.L., "Inoculation of Cast Iron," BCIRA Journal 32, pp. 339-350 (1984).
15. Bex, T., "Gray Iron Inoculation Revisited," AFS, Modern Casting, pp. 51-55 (1991).
16. Pearce, J., "Inoculation of Cast Irons: Practices and Developments," Foundry Trade Journal, pp. 28-32 (2008).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. 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).
21. 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 Transactions, 04-096 (2004).
22. Riposan, I.; Chisamera, M.; Stan, S.; Skaland, T. and Onsjøen, M., "Analysis of possible nucleation sites in Ca/Sr over-inoculated grey irons" AFS Transactions, vol. 109, pp. 1151-1162 (2001).
23. Ostwald, W., "Lehrbuch der Allgemeinen Chemie," vol. 2, part 1. Leipzig, Germany, (1896).
24. Ostwald, W., "Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper" [Studies on the formation and transformation of solid bodies]. Zeitschrift für Physikalische Chemie. vol. 22, pp. 289-330 (1897).
25. Moore, A., "Some factors influencing inoculation and inoculant fade in flake and nodular graphite irons," AFS Transactions, vol. 81, pp. 268-277 (1973).
26. Dawson, J.V. and Maitra, S., "Recent research on the inoculation of cast iron." British Foundryman. vol. 60 No. 4, pp. 117-127 (April 1967).
27. Fuller, A.G., "Fading of inoculants." Proceedings American Foundrymen's Society Cast Metals Institute Conference on modern inoculating practices for gray and ductile iron. Sheraton-O'Hare Hotel, Rosemont, Illinois, Session 8, pp. 141-183 (February 1979).
28. Bale, C.W., E. Bélisle, P. Chartrand, S.A. Decterov, G. Eriksson, A.E. Gheribi, K. Hack, I.H. Jung, Y.B. Kang, J. Melançon, A.D. Pelton, S. Petersen, C. Robelin, J. Sangster, P. Spencer and M.A. Van Ende (2016). "FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016." Calphad 54: 35-53.