



Rapport nr 2015-013

Kontroll av Chunkygrafit i lösningshärdat segjärn

Henrik Borgström



Swerea SWECAST AB
Box 2033, 550 02 Jönköping
Telefon 036 - 30 12 00
Telefax 036 - 16 68 66
swecast@swerea.se
<http://www.swereastwecast.se>

© 2015, Swerea SWECAST AB

Kontroll av Chunkygrafit i lösningshärdat segjärn

Flertalet slutanvändare efterfrågar de lösningshårdade segjärnen på grund av dess fördelaktiga bearbetningsegenskaper till följd av låg hårdhetsvariation. Dessvärre ger ofta det kisel som lösningshårdar och stabiliserar ferriten uppkomst till chunkygrafit. Till projektets gjutförsök valdes den lösningshårdande legeringen EN-GJS-500-14. De ingående gjutparametrarna; Gjuttemperatur, Antimon-tillsats, Sektionstjocklek samt ympmedel identifierades som lämpliga att studera i gjutförsöken efter samråd med projektgruppen. För att ge ytterligare svar på hur gjutindustrin kan mäta samt styra uppkomsten av chunkygrafit gjordes en robusthetsanalys av förekommande analystekniker och resultat. Avslutningsvis ritades processkartor för de olika ympmedlen för att bättre visualisera effekterna av valda gjutparametrar.

Nyckelord:

Chunky Grafrit, Segjärn, Defekter

Methods for Limiting Chunky Graphite in Ductile Iron

An increasing number of end users are demanding solution hardened ductile irons because of their favorable machining properties due to low hardness variation. Unfortunately, only too often the silicon solution hardening of the ferrite provokes the appearance of chunky graphite. The solution hardening alloy EN-GJS-500-14 was selected for the project's casting trials. The casting parameters; Casting temperature, Antimony addition, section thickness and inoculant were identified as suitable to study in casting trials after consultation with the project team. To provide further answers on how the foundry industry can measure and control the occurrence of chunky graphite a robustness analysis of existing analysis techniques and results was conducted. Finally, process maps were drawn for the different inoculants to better visualize the effects of selected casting parameters.

Keywords

Chunky Graphite, Ductile iron, Defects

Innehållsförteckning

1	TILLKOMST	1
2	INLEDNING.....	1
3	SYFTE OCH MÅL.....	1
4	TEORI.....	2
4.1	NIVÅ PÅ CERIUM I BEHANDLINGSLEGERINGEN.....	2
4.2	GRÄNSVÄRDEN FÖR ANTIMON I SEGJÄRN	2
4.3	ANALYSOSÄKERHET KRING CERIUM OCH ANTIMON	2
4.4	ANALYS AV SMÄLTAN MED TERMISKANALYS	2
5	EXPERIMENT.....	4
6	RESULTAT	5
7	DISKUSSION	9
7.1	NIVÅ PÅ CERIUM I BEHANDLINGSLEGERINGEN.....	10
7.2	GRÄNSVÄRDEN FÖR ANTIMON I SEGJÄRN	10
7.3	ANALYSOSÄKERHET KRING CERIUM OCH ANTIMON	10
7.4	ANALYS AV GJUTPARAMETRAR FÖR ATT KONTROLLERA CHUNKY GRAFIT	11
7.5	ANALYSOSÄKERHET KRING ÖVRIGA ÄMNEN	20
7.6	ANALYS AV SMÄLTAN MED TERMISKANALYS	24
8	SLUTSATS	24
9	FORTSATT ARBETE	24
	REFERENSER	25

1 Tillkomst

Flertalet slutanvändare efterfrågar de lösningshårdade segjärnen på grund av dess fördelaktiga bearbetningsegenskaper till följd av låg hårdhetsvariation. Dessvärre ger ofta det kisel som lösningshårdar och stabiliserar ferriten uppkomst till chunkygrafit. Därför valdes den utmanande lösningshårdade gjutlegeringen EN-GJS-500-14 till projektets gjutförsök.

2 Inledning

Hos Swerea SWECAST har chunkygrafit området tidigare behandlas i ett antal forskningsprojekt. I projekten har projektresultaten gett inblick i hur höghållfasta segjärn kan hållas fria från oönskade grafitformer t.ex. chunkygrafit. Projekten har även sonderat kunskapsläget om chunkygrafit och tagit fram en gjutmodell med beräknade stelningstider. För att möjliggöra att denna förbättrade kunskap om chunkygrafit når industrin har Gjuteriföreningens forskningsråd beställt ett CIC-G-projekt. Denna har bestått av två delprojekt. Delprojekt 1 har behandlat orsaker, åtgärder och inverkan av chunkygrafit. Detta återfinns i G910J projektrapport *Metoder för att begränsa chunkygrafit i segjärn* samt publikationen *A Review of Side-lined Chunky Graphite Phenomena*. Delprojekt 2, G932J, har utvärderat strategier för att kontrollera chunkygrafit industriellt genom lämpliga gjutförsök.

3 Syfte och mål

Huvudmålet är att skapa tillförlitligare gjutningar av utmanande järnlegeringar hos de deltagande gjuterierna. Nyckel aspekterna inom ramen för det tilltänkta projektet är:

1. Kan man hitta chunkygrafit med OFP?
Detaljerna Röntgas och ultraljud testas
2. Vilka ämnen motverkar chunkygrafit?
Våtkemiska prover och OES analyser utförs av underkonsulter
3. Hur påverkas den statiska hållfastheten?
Dragprov utförs
4. Hur bildas chunkygrafit,
Metallurgisk utvärdering med LOM och SEM utförs av Swerea SWECAST AB
5. Vilka gjutparametrar finns det för att kontrollera chunky grafit industriellt t.ex. gäller kemisk sammansättning, godstjocklek, temperaturer, termiskanalys och smältabehandling?

4 Teori

Från det kunskapsuppbyggande projektet G910J *Metoder för att begränsa chunkygrafit i segjärn* har följande strategier samt inverkan av gjuttemperatur, sektionstjocklek och effekten av olika ympmedel studerats i gjutförsöken:

4.1 Nivå på Cerium i behandlingslegeringen

För ett segjärn med komposition $<0,5$ vikt-% Mn, kunde en resthalt på ca 0,003 vikt-% (Ce-rika) tolereras i både laboratorium i charger om 500 kg samt vid produktion av en 1,6 T komponent¹, innan chunkygrafit började uppträda i mikrostrukturen². Detta motsvarade legerande tillsatser av 0,05 vikt-% Ce. Detta antyder att det verkar finnas ett gränsvärde för varje enskilt RE ämne, beroende på godsets storlek och chargeringsstrategi. Detta innebär att sänkt RE-halt i behandlingslegeringen bör ge mindre Chunky grafrit. Därför har en Ce fri behandlingslegering används i samband med gjutförsöken.

4.2 Gränsvärden för Antimon i Segjärn

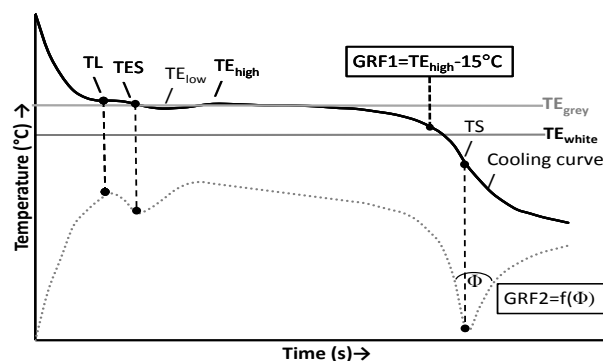
För att begränsa effekterna av RE t.ex. Ce på slutliga mikrostrukturen tillsätts vanligen Sb. I praktiken har upp till 0,005 % Sb använts och kan hänföras till en Sb: CE-kvot mellan 0,6 och 1,2³, med betydligt mindre Chunky för ett förhållande större än 0,8⁴. Nyligen hade förhållandet mellan 2 och 2,5 använts i en teoretisk studie, där RE halten var över 2,5 % i behandlingslegeringen⁵. Här fungerar Sb (men även Sn!) som en diffusionsspärr på ca 1 till 4 nm runt grafiten⁶ och leder till högre nodularitet. För att studera effekten av Sb tillsats, har 10 g av ämnet lagt ovan på behandling 2.

4.3 Analysosäkerhet kring Cerium och Antimon

Tidigt har det framkommit att Sb tillsätts för att motverka effekten från Ce och övriga chunkygrafitbildare. En viktig frågeställning är om det vanliga coinprovet, som analyseras med OES är lämpat för att anpassa Sb-och Ce-nivåerna under gjutprocesserna. Speciellt med tanke på att ingående material har stor variation på svåranalyserade RE ämnen. Således har OES metodens precision på hundradelar jämförts med en våtkemisk metod.

4.4 Analys av smältan med Termiskanalys

På senare år kan smältans kvalitet mätas genom termisk analys. Metoden går ut på att hålla smältan i en gjutkopp med förbestämda termoelement och geometri för att kunna mäta dess svalningskurva i t.ex. Figur 1. Därigenom kan vissa nyckelparametrar identifieras ur svalningskurvan. Med hjälp av t.ex. NovaCast's ATAS termiskanalys av stelningsförloppet kan följande parametrar utskiljas:



Figur 1: ATAS termiskanalys av stelningsförloppet

Grundläggande nyckeltal

TL, Liquidus Temperaturen, där den första fasta fasen kärnbildas

TES, Eutektiska Start Temperaturen, där den första eutektiska fasen kärnbildas

TL_{low}, Lägsta eutektiska temp. där värmeförluster & smältentalpin är balanserade

TL_{high}, Högsta eutektiska temp., där grafit expansionen har max. latent värme

Beräknade nyckeltal

GRF1= TL_{high} -15°C grafitfaktor 1 tidig grafitkärnbildningsindikator

GRF2=f[Φ] grafitfaktor sen grafitkärnbildningsindikator

TE_{grey} grått stelning av fri grafit ⁷:

$$TE_{grey} \{T_{Stable}\} = 1154^{\circ}C + 4 \cdot Si + 4 \cdot Ni + 8 \cdot Al - 2 \cdot Mn - 2 \cdot Mg$$

TE_{white} Vit stelning av cementit ⁷:

$$TE_{white} \{T_{Metastable}\} = 1148^{\circ}C - 15 \cdot Si - 6 \cdot Ni - 15 \cdot Al + 3 \cdot Mn + 3 \cdot Mg$$

ACEL = 14.45 - 0.089 · TL (= TE_{low}), Aktiva kol (carbon) ekvivalenten av likvidus

R= TL_{high} - TL_{low}, Recalescensen en indikator av för tidig grafit bildning, men även en indikator på sugningsbenägenheten

S1 = TL- TES, primär-austenit/dendritisk kärnbildningsindikator

S2 = TES-TE_{high}, Blandade austenit & grafit kärnbildningsindikator

S3 = TE_{high}-TS, eutektiska austenit kärnbildningsindikator

$$A = \frac{S1}{S1 + S2 + S3}, \text{ andel primär austenit kärnbildningsindikator}$$

$$OXF = \frac{S2}{S2 + S3}, \text{ oxidationsfaktor}$$

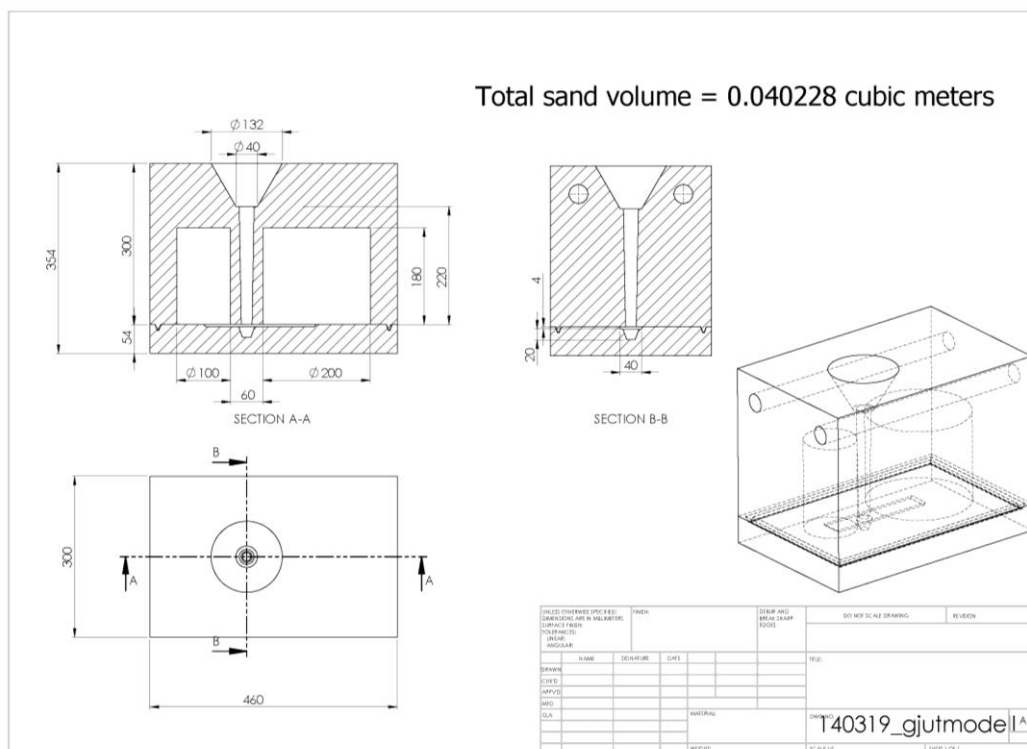
I praktiken brukar en ökning på recalescensparametern användas för att prediktera chunkygrafitbildning ⁸. En annan studie visade att lång stelningstid (ökad processtid) bidrog till sänkningen av TE_{low} och därmed en höjning av den aktiva kolekvivalenten, ACEL, vilket resulterade i att mer primär austenit bildades. Detta främjade bildningen av Chunkygrafit genom en kombination av ökad segring och ökad risk för kolflotation.

5 Experiment

Den utmanande lösningshårdade gjutlegeringen EN-GJS-500-14 valdes till projektets gjutförsök. De ingående gjutparametrarna; Gjuttemperatur, Antimon tillsats, Sektionstjocklek samt ympmedel identifieras som lämpliga att studera i gjutförsöken genom samråd med projektgruppen. Detta eftersom det visade sig omöjligt att ta med ytterligare behandlings legering med en högre Ce nivå inom rimlig tid. För att vidga försöket har fadning parametern lagts till för att studera inverkan av MgFeSi legeringens avklingning. Detta eftersom det nyligen avslutade projektet G911J ”Minskad känslighet för tidsvariationer från behandling till avgjutning hos segjärn” gav tydliga tapp i Nodularitet samt nodultäthet för oxiderad/varmhållen MgFeSi. Följaktligen, tog projektet in inverkan av gjuttemperatur (genom en tidsfördröjning på ca 7-8 min) utöver de redan beslutade sektionstjocklekarna 100 och 200mm (Formarna handformades av SKF Mekan i ett utförande liknande CAD ritning i Figur 2 som togs fram i samband med delprojekt 1) samt inverkan av olika ympmedel för den lösningshårdade gjutlegeringen EN-GJS-500-14. Slutligen, tillsates 10g antimon i samband med den andra Mg-behandlingen för att studera dess inverkan på Chunkygrafit. Förteckningen över genomförda försök finns i Tabell 1:

Tabell 1 En översikt över smältorna i gjutförsöken.

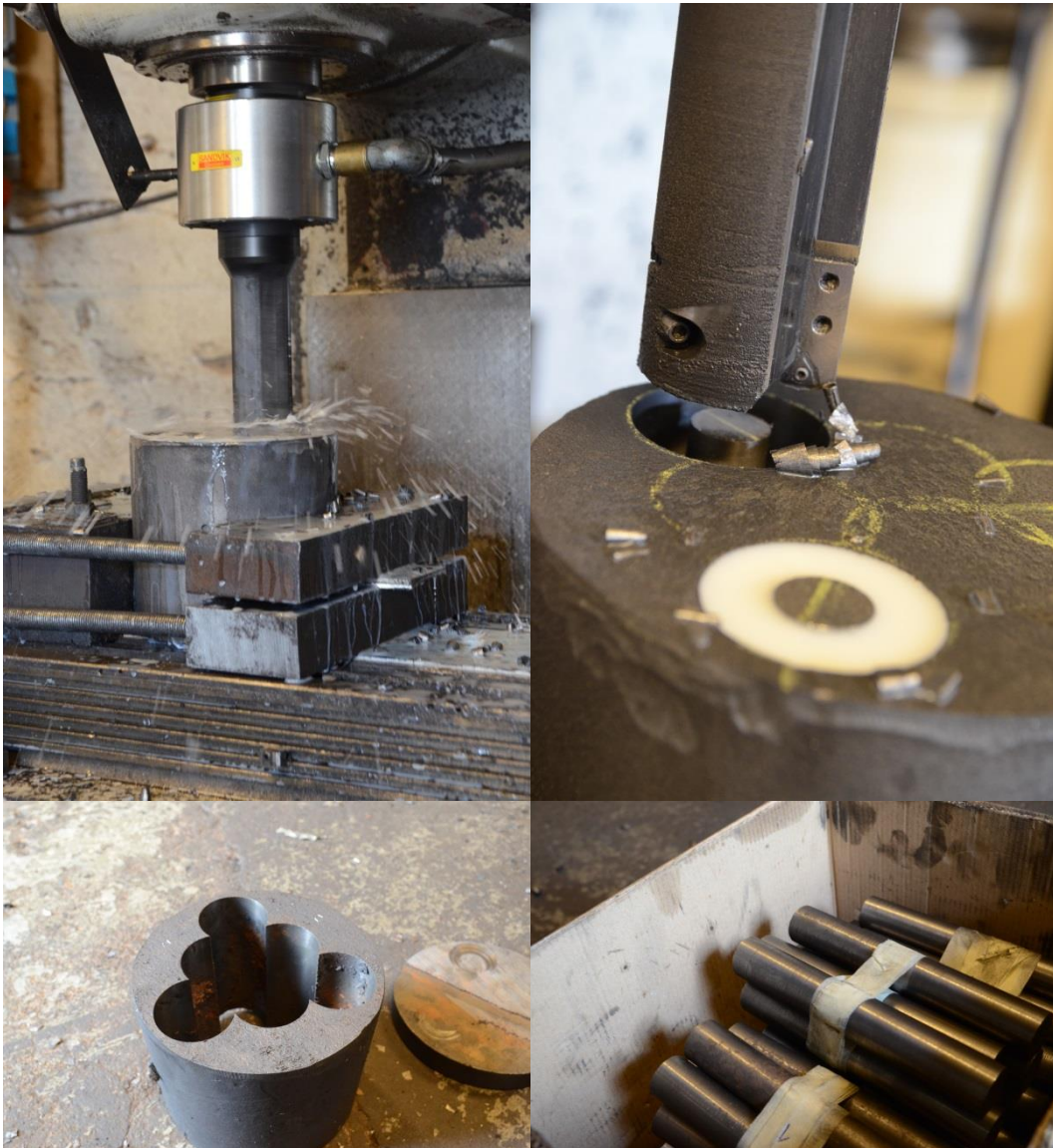
Smälta	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Sb (g)	0	0	0	0	0	0	10	10	10	10	10	10
Gjuttemp. (°C)	1370	1370	1370	1320	1320	1320	1370	1370	1370	1320	1320	1320
Ympmedel	Al	Zr	Sr	Al	Zr	Sr	Al	Zr	Sr	Al	Zr	Sr



Figur 2. En CAD ritning över gjutformen för 100 och 200 mm cylindrarna.

6 Resultat

Förutsättningarna för resultaten utgjordes av noggrant uttag av dragprovstavar från 100 och 200 mm cylindrarna med kärnborring enligt bild schemat i Figur 3. En förhoppning i projektets början var att visuellt identifiera chunkygrafit redan vid dragprovsmestillverkningen. Det visade sig inte vara möjligt. Efter dragprovsmäna bearbetades till 14 mm provstavar testades de enligt ISO-EN-. För att underlätta en översikt över erhållna dragprovsvärden presenteras enbart medelvärden i Tabell 2. Observera att de enskilda värdena användes för den berikande statistiska Minitab 16 analysen i diskussionen.



Figur 3. Kärnborring av dragprovsmäna ur 200 mm cylindern

För att kartlägga de olika smältorna kemiskt samt att säkra maximal spårbarhet snittades vissa av – de redan provade – dragprovstavarna. I Tabell 3 erhöles den kemisksammansättning med OES för smältor 1 till 12 samt två extra prover från såväl smälta 1 och 7 av robusthets skäl (ej i Tabell 3!). För att kartlägga utfall utan och med Sb tillsats där dragprovresultaten var konsekvent låga respektive höga analyserades 3 prover från smälta 1 och 7. Den våtkemiska ICP-MS analysen med HF upplösning kan visualiseras i Tabell 4 och den Gravimetriska Si analysen i Tabell 5. Observera att resultaten utvärderats med statistisk analys i diskussionen.

Tabell 2 Egenskapsmedelvärde av tre dragprovstavar

Smälta	Antimon (g)	Temp (°C)	Ympmedel	Cylinder/ Läge	Rp (MPa)	Rm (MPa)	A5 (%)
1	0	1370	Al	100mm	404,7	516,3	12,9
				200mm	383,3	486,3	12,6
				200mm yt	382,7	481,3	12,1
2	0	1370	Zr	100mm	414,7	519,7	12,1
				200mm	389,7	496,0	12,0
				200mm yt	389,0	488,3	11,5
3	0	1370	Sr	100mm	392,0	507,3	13,9
				200mm	386,7	490,3	12,4
				200mm yt	387,0	484,0	12,6
4	0	1320	Al	100mm	405,3	520,3	14,3
				200mm	395,7	503,0	13,8
				200mm yt	394,7	496,0	11,1
5	0	1320	Zr	100mm	402,3	509,0	11,6
				200mm	394,0	502,3	12,6
				200mm yt	395,0	497,7	12,7
6	0	1320	Sr	100mm	396,0	510,3	15,4
				200mm	387,7	491,7	12,3
				200mm yt	384,3	485,3	11,6
7	10	1370	Al	100mm	412,0	536,0	16,7
				200mm	404,7	521,0	11,8
				200mm yt	404,0	520,3	12,3
8	10	1370	Zr	100mm	421,3	546,3	16,0
				200mm	408,0	526,3	13,1
				200mm yt	409,0	524,3	12,2
9	10	1370	Sr	100mm	420,3	546,0	16,5
				200mm	407,7	525,0	11,7
				200mm yt	407,7	525,3	13,2
10	10	1320	Al	100mm	414,7	540,0	16,8
				200mm	404,7	526,7	15,2
				200mm yt	405,7	526,3	14,4
11	10	1320	Zr	100mm	425,0	550,3	15,5
				200mm	408,3	529,3	14,7
				200mm yt	409,0	528,7	12,9
12	10	1320	Sr	100mm	426,0	550,7	15,1
				200mm	407,3	527,7	13,5
				200mm yt	408,0	526,7	14,6

Tabell 3 Kemisksammansättning med OES över smältorna i gjutförsöken

ID	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C	3,0092	3,0634	3,0169	3,0572	3,0308	3,075	3,0326	3,0517	3,021	3,0391	3,0458	3,0557
Si	3,705	3,7812	3,67	3,6999	3,667	3,7088	3,7928	3,8098	3,8015	3,7614	3,8465	3,8159
Mn	0,2026	0,2017	0,2028	0,2006	0,201	0,2013	0,2078	0,2062	0,2083	0,2085	0,2075	0,2082
P	0,0239	0,0242	0,0242	0,0238	0,0246	0,0239	0,0241	0,0239	0,0246	0,0239	0,0236	0,0239
S	0,0043	0,0048	0,0048	0,0046	0,0056	0,0048	0,0057	0,0059	0,0052	0,0051	0,005	0,0056
Mg	0,031	0,0335	0,033	0,0298	0,0302	0,029	0,0322	0,0259	0,0277	0,0227	0,0244	0,0237
Ce	0,0033	0,0035	0,0033	0,0031	0,0032	0,0036	0,0035	0,0036	0,0037	0,0037	0,0036	0,0036
La	0,0007	0,0006	0,0006	0,0007	0,0005	0,0008	0,0007	0,0007	0,0005	0,0006	0,0007	0,0006
Pr	0,0013	0,0014	0,0013	0,0012	0,0012	0,0015	0,0014	0,0014	0,0015	0,0015	0,0015	0,0014
Nd	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cu	0,055	0,0548	0,0555	0,0546	0,0553	0,0549	0,0547	0,0545	0,0552	0,0556	0,0551	0,0554
Ni	0,0402	0,0393	0,0392	0,0391	0,0397	0,0402	0,0392	0,0401	0,0392	0,0395	0,0392	0,0395
Cr	0,0338	0,0342	0,0341	0,0331	0,0347	0,0351	0,0347	0,0353	0,0355	0,0356	0,0346	0,035
Al	0,012	0,0087	0,007	0,0102	0,0073	0,0071	0,0103	0,0077	0,0067	0,0106	0,0077	0,0064
Ti	0,0143	0,0142	0,0142	0,0141	0,0141	0,0142	0,0146	0,0147	0,0146	0,0144	0,0144	0,0145
V	0,0143	0,0142	0,0143	0,0142	0,0143	0,0144	0,0144	0,0146	0,0145	0,0144	0,0143	0,0144
Mo	0,0009	0,0009	0,0008	0,0008	0,001	0,0014	0,001	0,0012	0,0009	0,001	0,0008	0,0008
Zr	0,0005	0,0025	0,0009	0,0004	0,0012	0,0013	0,0005	0,0022	0,0015	0,0005	0,0022	0,0023
Sn	0,0037	0,0041	0,0038	0,0037	0,0038	0,0038	0,0039	0,004	0,0041	0,004	0,004	0,004
Sb	0,0019	0,0021	0,0019	0,0019	0,0021	0,002	0,0115	0,0114	0,0121	0,0118	0,0115	0,0115
Nb	0,004	0,004	0,004	0,0039	0,004	0,004	0,004	0,004	0,0041	0,004	0,004	0,004
As	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0013	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014
Zn	0,001	0,001	0,001	0,0009	0,001	0,001	0,001	0,001	0,0011	0,0011	0,001	0,001
Se	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0004	0,0005	0,0007	0,0006	0,0005	0,0005
Te	0,0011	0,0012	0,0011	0,0011	0,0012	0,0012	0,0011	0,0011	0,0013	0,0013	0,0011	0,0012
W	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Pb	0,0012	0,0012	0,0011	0,0013	0,0013	0,0013	0,0012	0,0013	0,0013	0,0014	0,0013	0,0013
Bi	0,0014	0,0016	0,0013	0,0015	0,0016	0,0016	0,0015	0,0016	0,0017	0,0017	0,0016	0,0016
Ca	0,0005	0,0006	0,0004	0,0004	0,0005	0,0003	0,0007	0,0008	0,0004	0,0006	0,0008	0,0005
Co	0,02	0,0199	0,02	0,0199	0,02	0,0202	0,02	0,0201	0,02	0,0201	0,0199	0,0199
B	0,0004	0,0005	0,0004	0,0004	0,0004	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005
Ba	0,0205	0,02	0,0192	0,0194	0,0197	0,0194	0,0215	0,0212	0,0198	0,0208	0,0207	0,0211
Y	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0003	0,0003	0,0002	0,0002
N	0	0,0006	0	0	0	0	0,0014	0,0002	0,0016	0,0006	0,0004	0,001
O	0,0073	0,0076	0,0076	0,0075	0,0072	0,0072	0,0073	0,0072	0,0074	0,0074	0,0078	0,0083
Sr	0,0666	0,0666	0,0678	0,0662	0,0662	0,0694	0,0668	0,067	0,07	0,0669	0,0668	0,0748

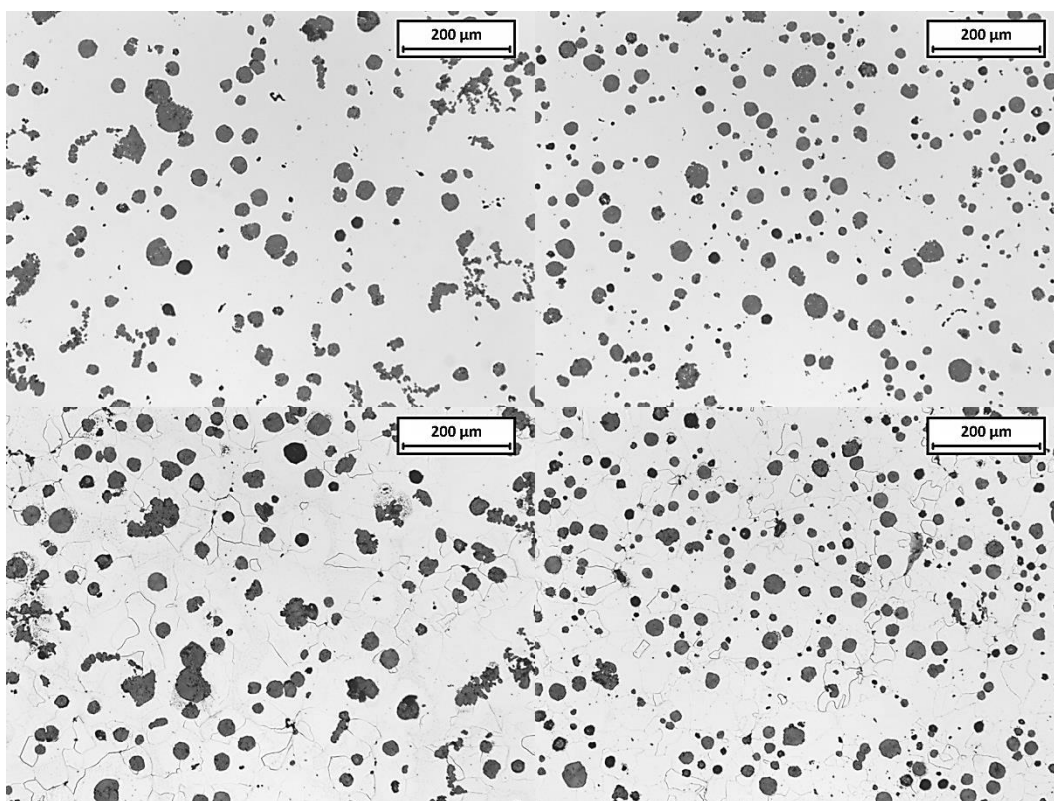
Tabell 4 *Kemisksammansättning med ICP för smälta 1 och 7 i gjutförsöken*

ELEMENT	ENHET	SMÄLTA 1				SMÄLTA 7	
Al	mg/kg	148	135	120	114	116	112
As	mg/kg	6,43	5,26	5,84	5,9	6,41	5,84
B	mg/kg	<2	<2	<2	<2	<2	<2
Ba	mg/kg	1,1	1,25	1,03	1,47	1,5	1,77
Be	mg/kg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Bi	mg/kg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ce	mg/kg	4,39	4,46	5,08	4,51	4,52	4,5
Co	mg/kg	214	203	194	198	202	192
Cr	mg/kg	363	344	322	324	339	329
Cu	mg/kg	558	520	508	502	511	487
La	mg/kg	3,1	3,06	3,5	2,97	2,96	3,03
Mg	mg/kg	400	378	375	325	358	340
Mn	mg/kg	2110	2030	1930	1980	2060	1950
Mo	mg/kg	33,3	32,1	32,7	29,8	31	31,1
Nb	mg/kg	47,3	42,3	44	41,1	40,9	41,7
Nd	mg/kg	0,13	0,128	0,149	0,122	0,13	0,134
Ni	mg/kg	444	428	396	408	424	419
P	mg/kg	137	132	116	114	124	123
Pb	mg/kg	0,635	0,519	0,584	0,6	0,61	0,674
Pr	mg/kg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
S	mg/kg	<100	<100	<100	<100	<100	<100
Sb	mg/kg	9,84	9,62	9,98	106	103	105
Se	mg/kg	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Si	mg/kg	32800	31500	28300	29000	29200	28800
Sn	mg/kg	15,3	14,7	15,6	14,6	14,2	15
Sr	mg/kg	0,333	0,157	0,128	0,142	0,135	0,19
Te	mg/kg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Ti	mg/kg	158	157	145	147	150	151
V	mg/kg	165	155	154	151	160	147
W	mg/kg	3,89	3,66	4,42	4,29	4,17	4,16
Y	mg/kg	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Zr	mg/kg	4,42	4,05	4,26	3,4	3,48	3,53

Tabell 5 Gravimetrisk Si för tre prover av smälta 1 och 7 i gjutförsöken

ID	Smälta 1			Smälta 7		
Si	3,73	3,7	3,73	3,71	3,7	3,71

Mikrostrukturen i Figur 4 visualiserar skillnaden i dragprovsegenskaper för smälta 1 utan Sb och smälta 7 utan Sb. För smälta 1 i Figur 4 (t.v.) är det tydligt att ca 10% chunkygrafit finns i mikrostrukturen. För smälta 7 med Sb tillsats i Figur 4 (t.h.) är mikrostrukturen i linje med den förväntade för 500-14. I etsat utförande saknas perlit helt i Figur 4 (nederst t.v.) för smälta 1 och finns till <0,5% i Figur 4 (nederst t.h.). Bild analysen i Tabell 6 visar att nodulariteten och nodultätheten för smälta 7 är betydligt högre och respektive något högre än för smälta 1.



Figur 4 Mikrostruktur i 110x för smälta 1 (t.v.) och 7 (t.h.) etsat utförande nederst!

Tabell 6 Bildanalys för 100mm cylindern för tre prover av smälta 1 och 7

Prov	Smälta 1			Smälta 7		
Nodulalitet	70	68	66	92	94	95
Nodultal	142	124	117	116	162	150

7 Diskussion

I detta avsnitt sker en kortfattad summering om hur lyckade de utvalda strategierna samt övriga gjutparametrar är för att motverka chunkygrafit bildande, i lösningshärdat segjärn.

7.1 Nivå på Cerium i behandlingslegeringen

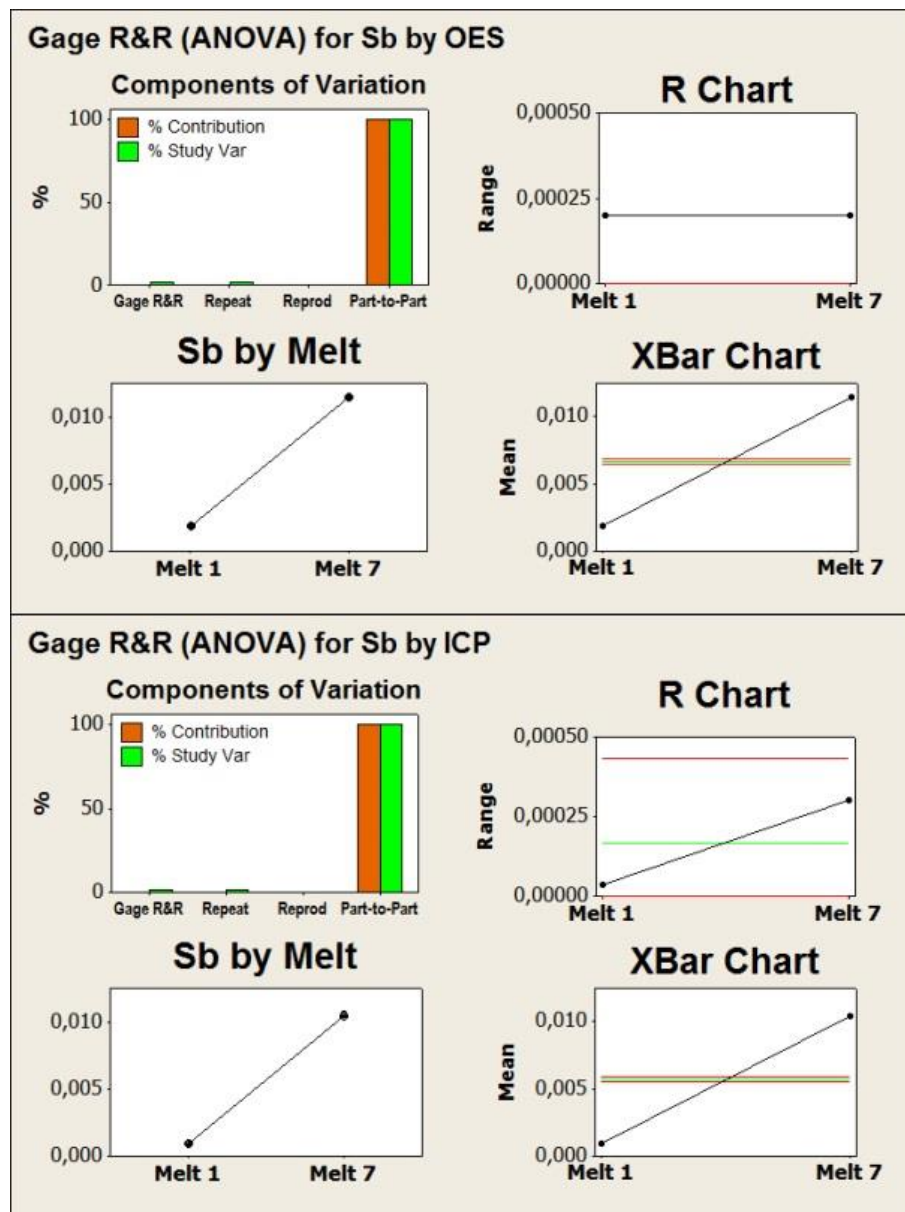
I gjutförsöken har en Ce fri behandlingslegering används för att understiga legerande tillsatser av 0,05 vikt-% Ce ². ICP visade på en resthalt på ca 0,0045 vikt-% Ce och OES analysen 0,0035 vikt-% Ce, vilka båda ligger strax över 0,003 vikt-% Ce gränsvärdet för när chunkygrafit börjar uppträda i mikrostrukturen ². Detta, efterspeglas även i mikrostrukturen för den antimon fria smältan, där chunkygrafit kan visualiseras i Figur 4. Detta stärker utsagan att – i avsaknad av Antimon – att det verkar finnas ett gränsvärde för varje enskilt RE ämne, beroende på godsets storlek och chargeringsstrategi.

7.2 Gränsvärden för Antimon i Segjärn

För att begränsa effekterna av RE Ce på slutliga mikrostrukturen i gjutförsöken gjordes en 10 g Antimon tillsats i samband med behandling 2. Dessvärre visade OES analysen 0,0115 vikt% Sb och ICP analysen 0,0105 vikt% (105 mg/kg) Sb fanns i gjutförsöken med antimon, vilket kraftigt överstiger dess 0,005 % gränsvärdet ⁴. Detta motsvarar en Sb: CE-kvot på 2, vilket är högre än det sedvanliga Sb: CE-kvoten mellan 0,6 och 1,2 ³ men under det nyligen rapporterade förhållandet mellan 2 och 2,5 ⁵. Möjligen kan resultatet peka på att högre Sb halter kan tolereras för de Si lösningshärdade segjärnen på grund av Si grafitstabiliserande egenskaper. Från bildanalysen i Tabell 6 av mikrostrukturen med och utan Antimon kunde en nodularitets höjning från ca 65% till 92% uppmätas. Detta är förrenligt med att Antimon har skapat en diffusionsspärr runt grafiten ⁶ och skapat förutsättningar för högre nodularitet. Emedan har parametrarna sektionstjocklek, gjuttemperatur och valet av ympmedel stor betydelse på Antimon diffusionsspärrs effektivitet. Detta kan visualiseras i processkartorna för Rp, Rm och A i Figur 6 till 9.

7.3 Analysosäkerhet kring Cerium och Antimon

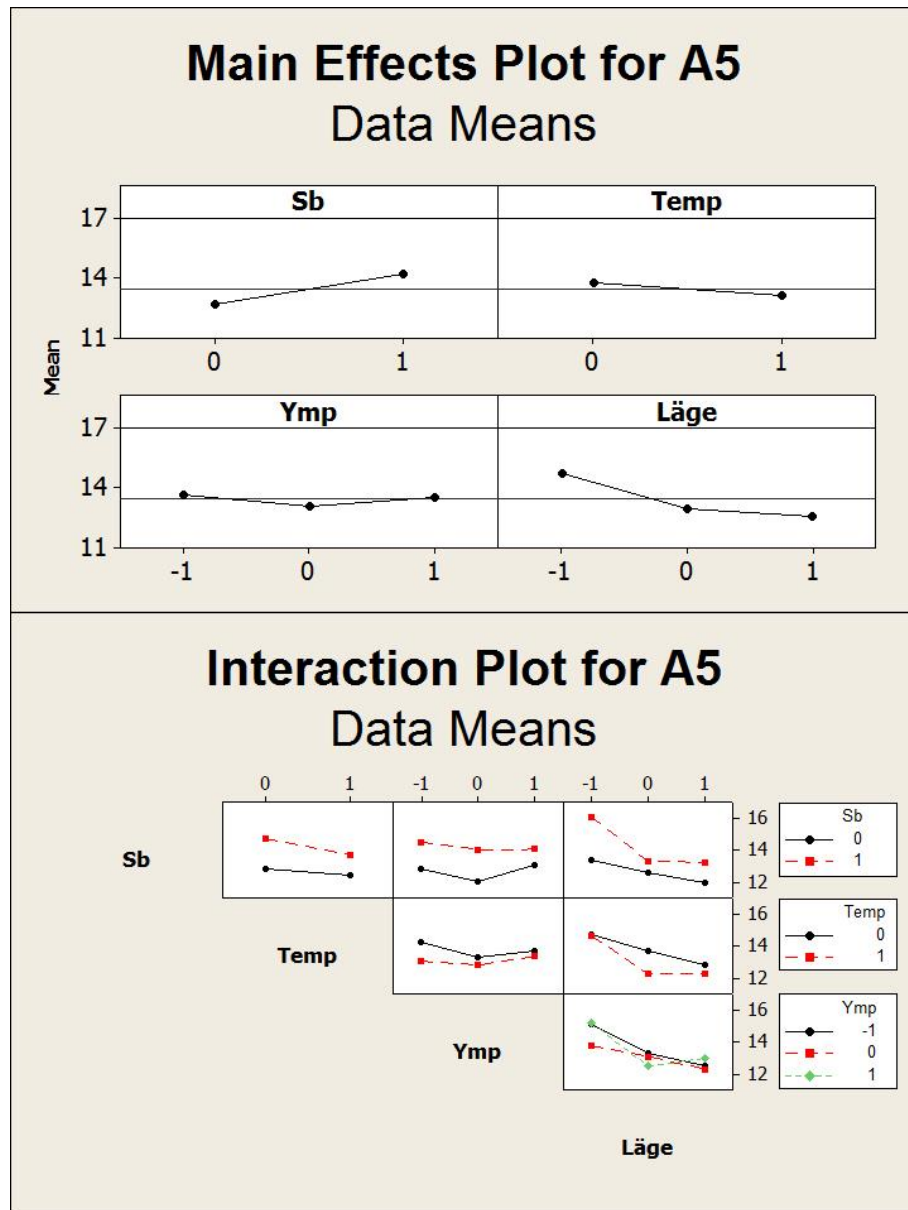
En viktig frågeställning hur det vanliga coinprovet, som analyseras med OES lämpar sig för att anpassa Sb-och Ce-nivåerna under gjutprocesserna. Överaskande var att resultatet för Mätssystem analysen i Figur 5 var 1,47% (Guage R&R) för OES och 1,62% för ICP, vilka vilket innebär att OES metodens precision är förträfflig för analys av Antimon efter OES utrustningen har kalibreras mot den våtkemiska metoden ICP.



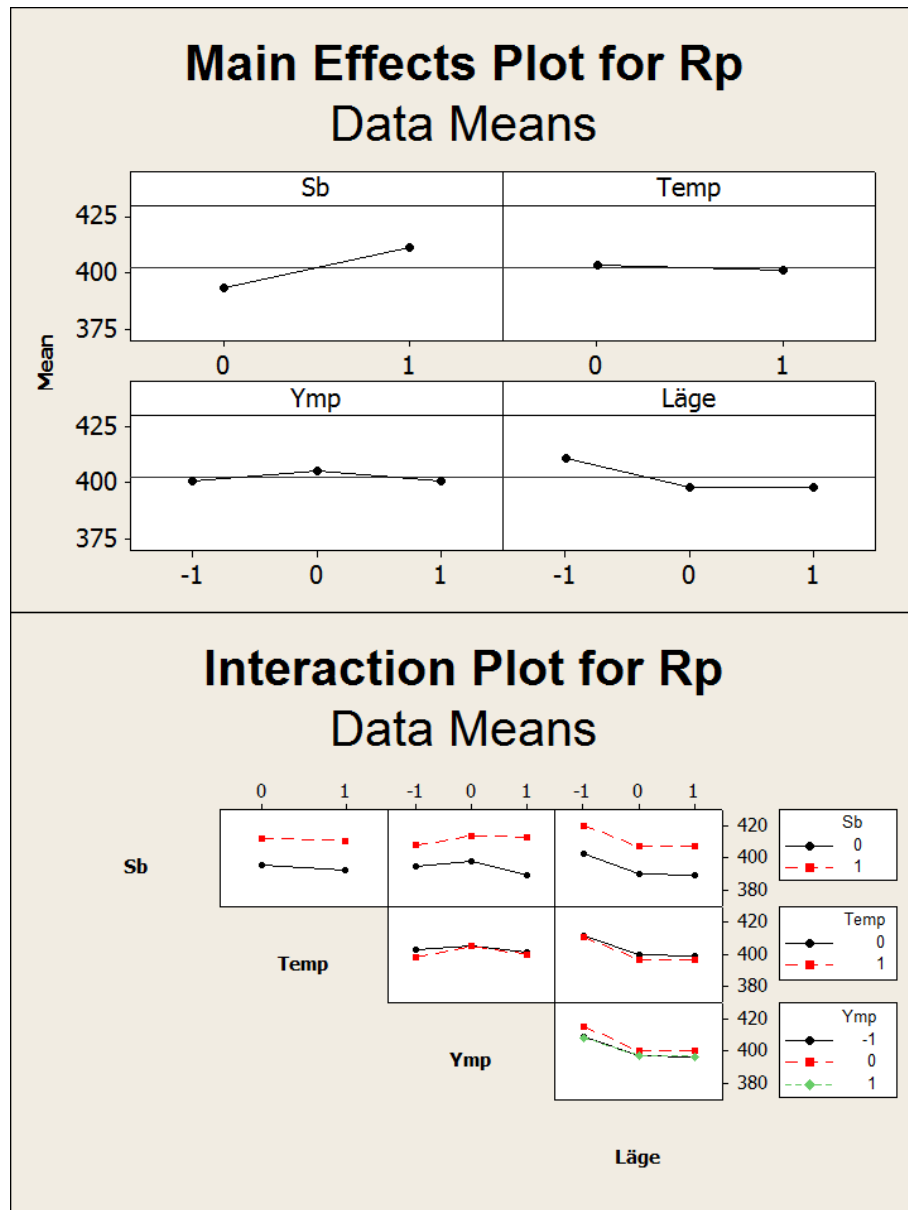
Figur 5 Mätssystem analys för Sb analyserat med OES (Överst) och ICP (Nederst)

7.4 Analys av gjutparametrar för att kontrollera chunky grafit

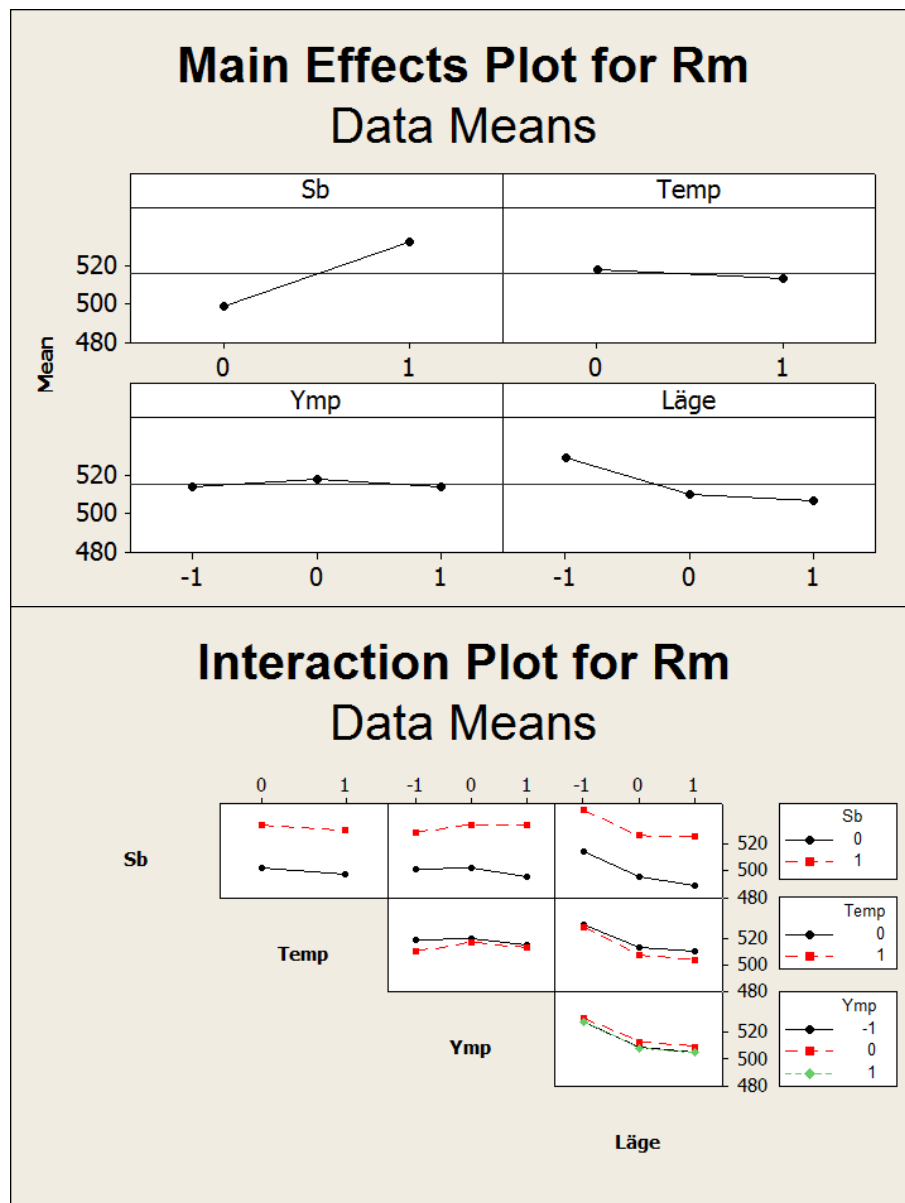
Den enskilt viktigaste gjutparametern är Antimon vars effekt är beskriven i förgående avsnitt. I Figur 6 till 8 är det tydligt att Sb tillsatts har positiv effekt på förlängning, stäckgräns och brottgräns genom att kombinationer med Sb konsekvent ligger högre trots att den har kombinerats med övriga gjutparametrar.



Figur 6 Effekter och interaktioner för förlängningen (A5) för samtliga gjutförsök

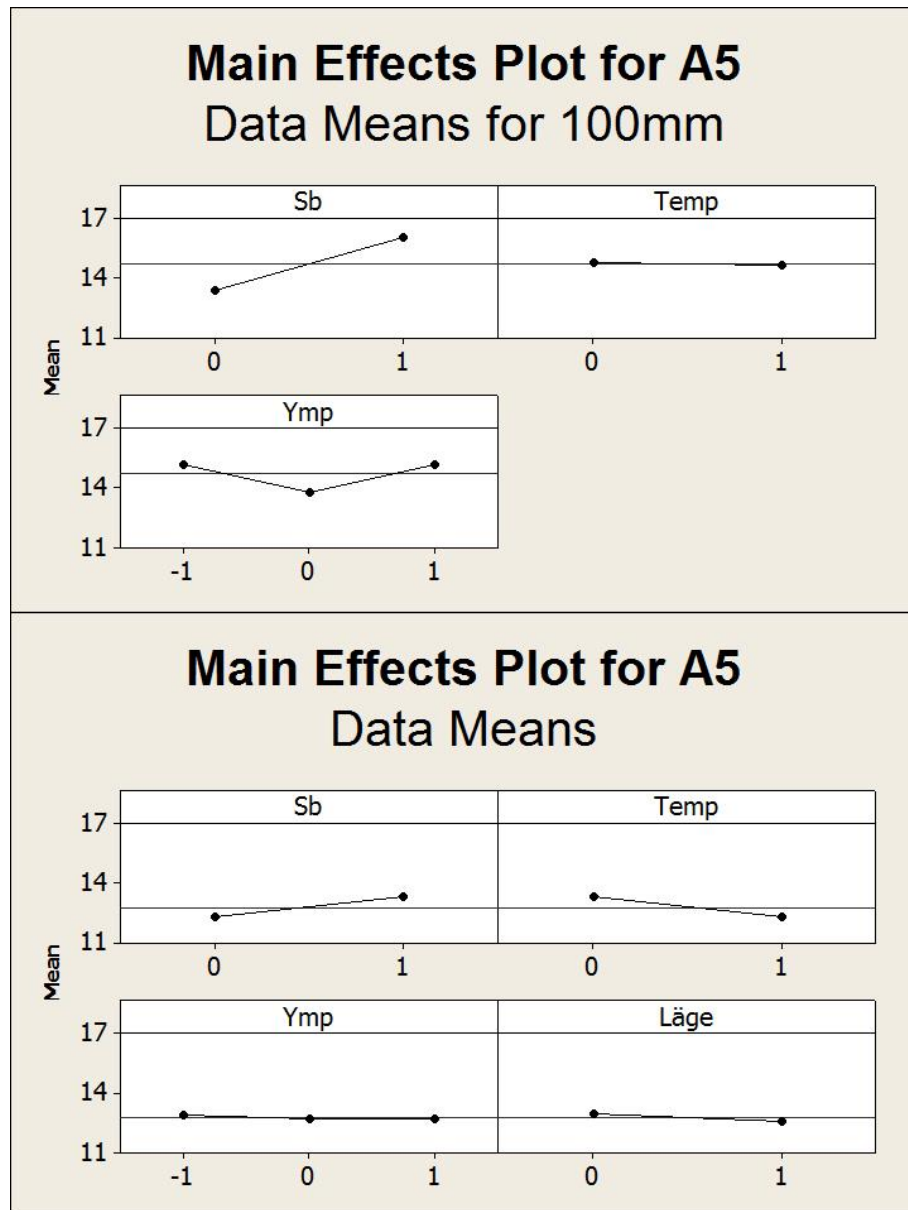


Figur 7 Effekter och interaktioner för Sträckgräns (Rp) för samtliga gjutförsök

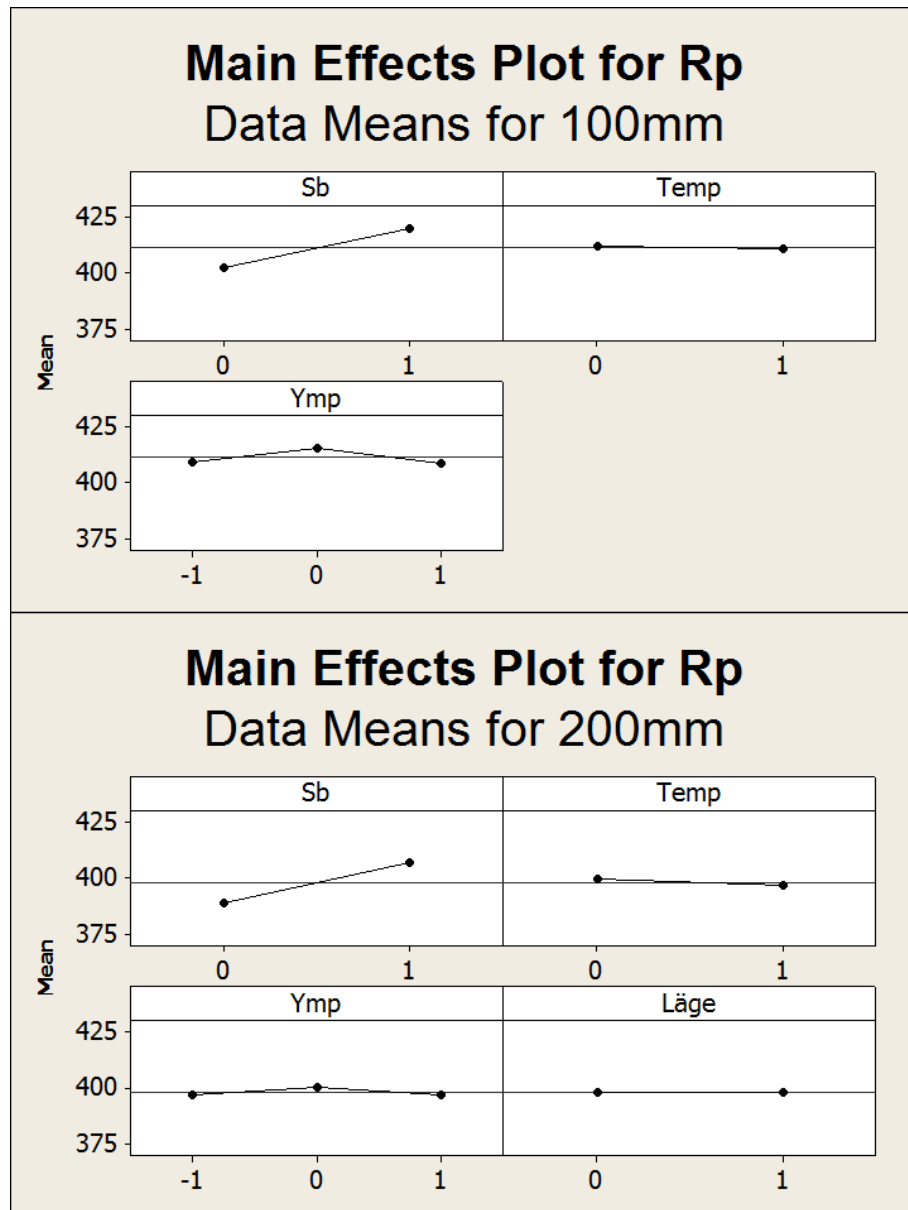


Figur 8 Effekter och interaktioner för Brottröns (Rm) i samtliga gjutförsök

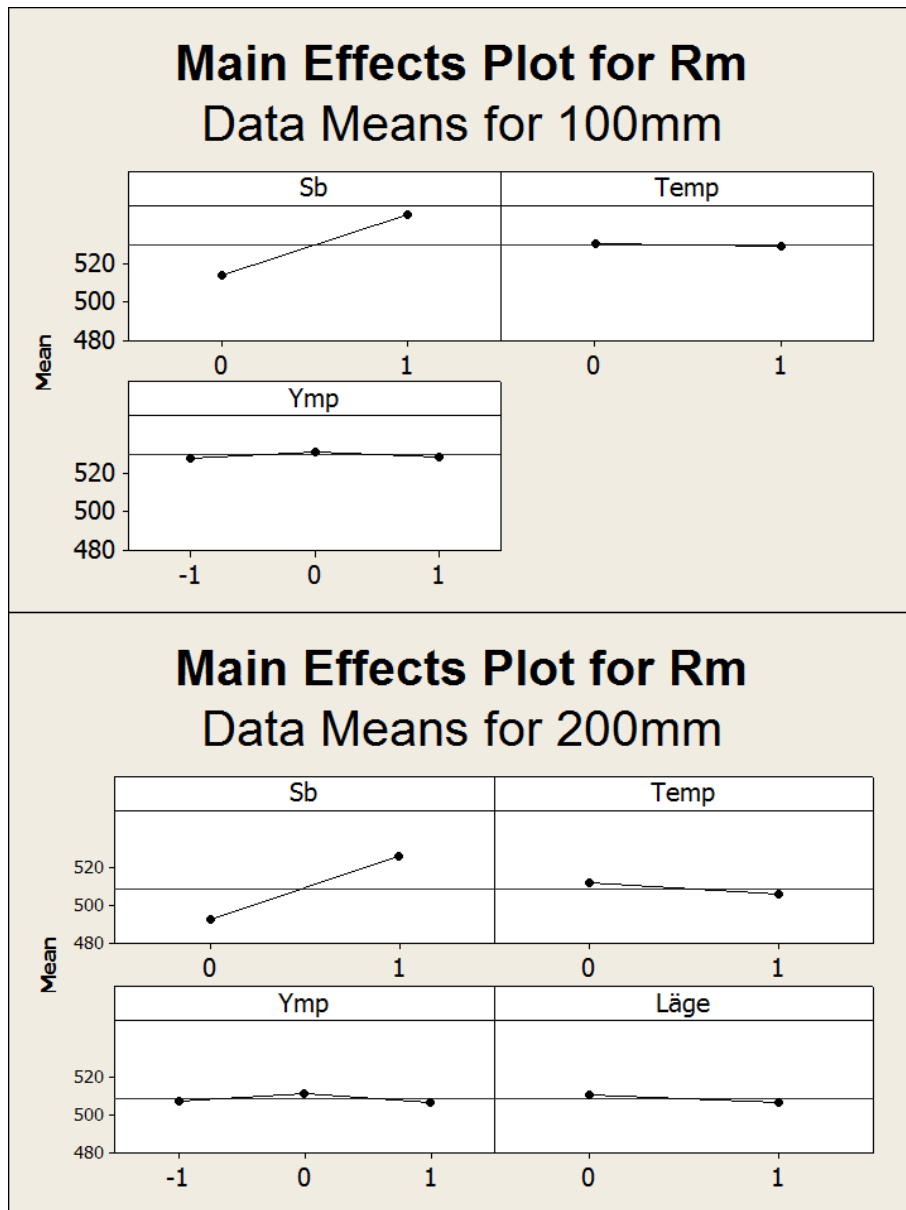
Den näst viktigaste gjutparametern är Läget vilken beskriver skillnaden mellan 100, 200 inre och 200 yttre mm cylindrar. Eftersom värdet på förlängning, stäckgräns och brottröns avviker för 100 och 200 mm cylinder är resultaten uppdelade i Figur 9 till 11. Här inses relativt lätt att det är möjligt att uppnå specifikation med avseende på mekaniska egenskaper för 100 mm cylindern utan Sb tillsats om de övriga gjutparametrarna väljs omsorgsfullt.



Figur 9 Effekter för förlängning (A5) i alla gjutförsök uppdelade i 100 mm (överst) & 200 mm (nedan)



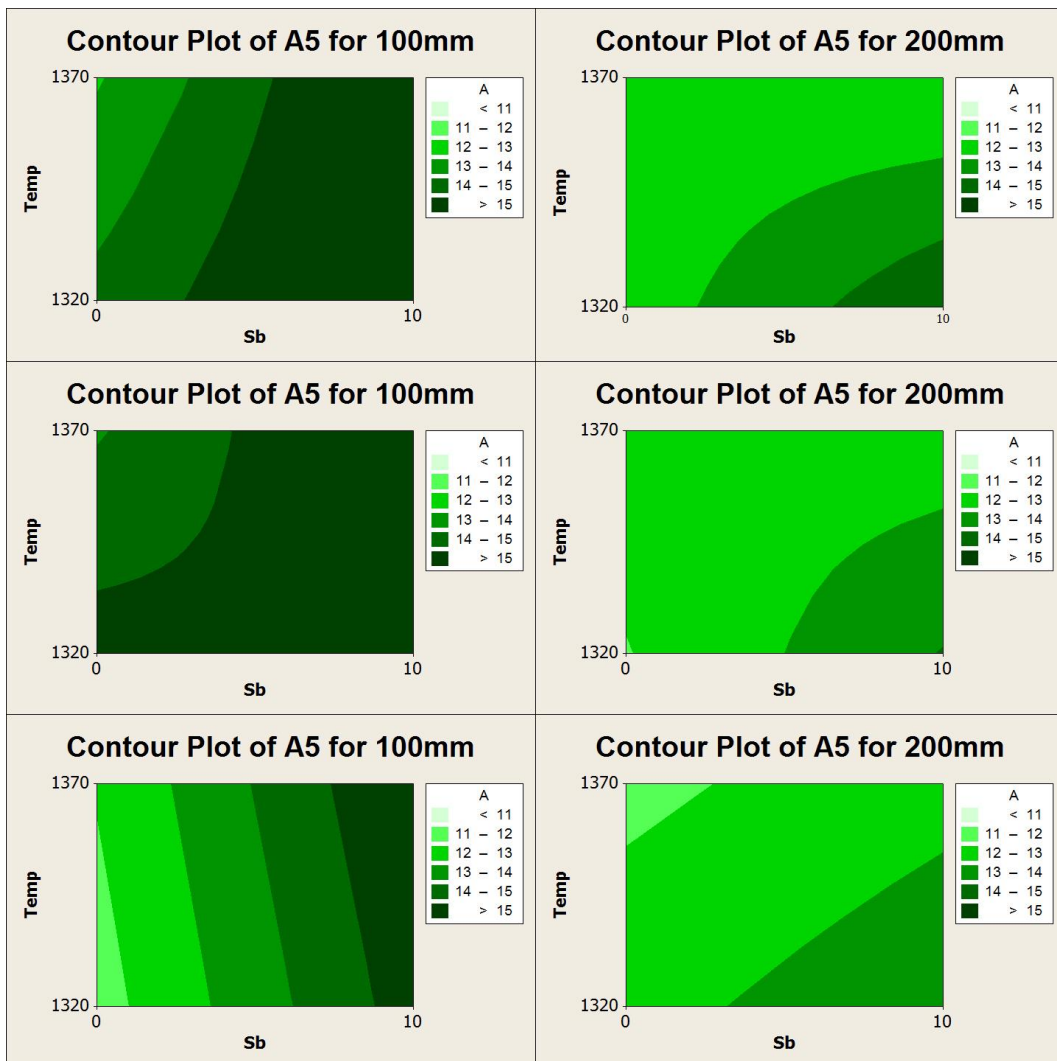
Figur 10 Effekter för sträckgräns (Rp) i alla gjutförsök uppdelade i 100 mm (överst) & 200 mm (nedan)



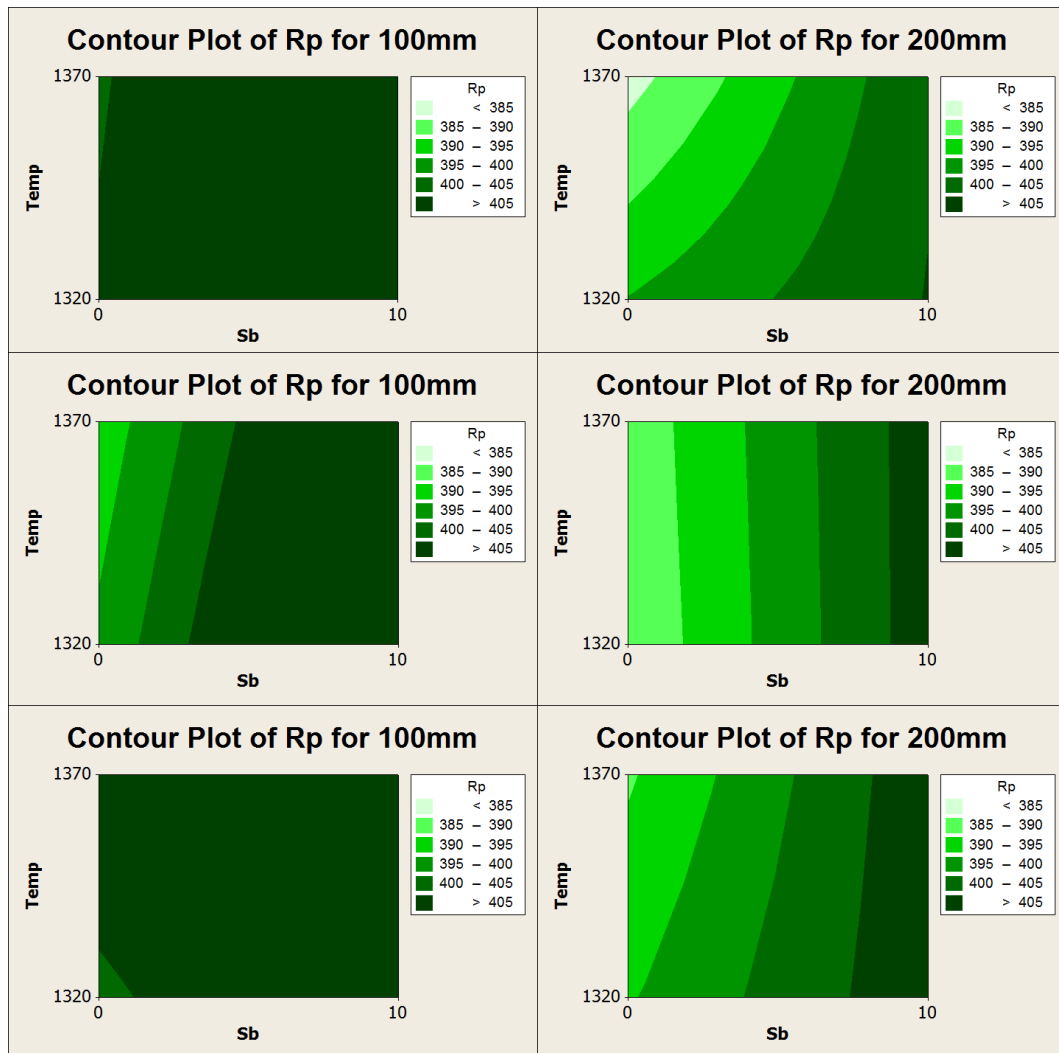
Figur 11 Effekter för brottgräns (Rm) i alla gjutförsök uppdelade i 100 mm (överst) & 200 mm (nedan)

För att ytterligare belysa skillnaderna för de olika Al, Sr och Zr ympmedlen har processkartor ritas för förlängning, stäckgräns och brottgräns. Generellt, visar att analysen av resultaten att det krävs en större processkontroll ju större gods som ska produceras. För den stora cylindern var det tydligt att låg gjuttemperaturen är extra viktig.

I Figur 12 och 13 är det tydligt att förlängning och sträckgräns skiljer sig markant för de olika ympmedlen. Här har det Al-rika ympmedlet ”bredast” processfönster, jämfört med det Sr rika som är något smalare och det Zr-rika som är smalast.

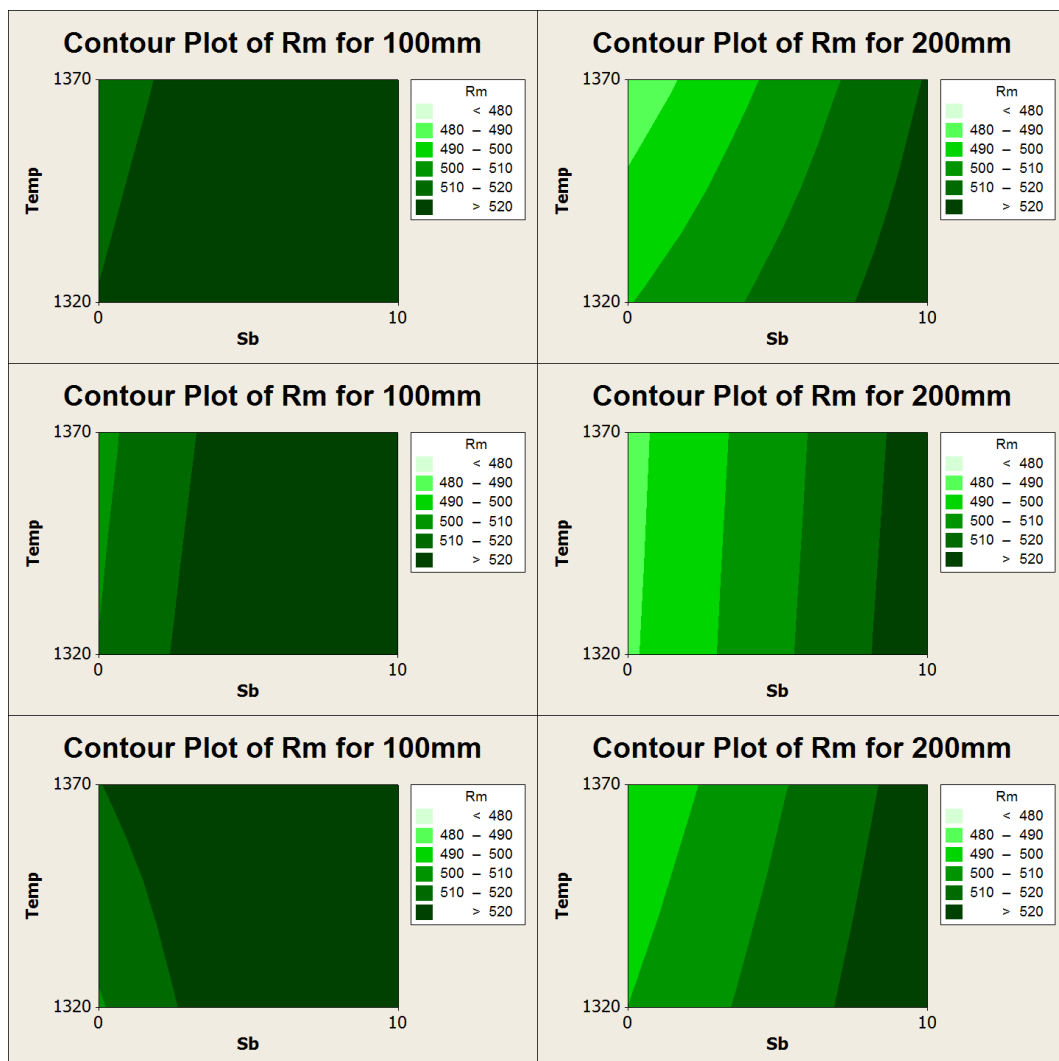


Figur 12 Förlängningskartor för försök uppdelade i 100 mm (t.v) & 200 mm (t.h.) samt i olika Ympmedel anrikade i Al (Överst), Sr (Mitt) & Zr (Nederst)



Figur 13 Sträckgränskartor för försök uppdelade i 100 mm (t.v) & 200 mm (t.h.) samt i olika Ympmedel anrikade i Al (Överst), Sr (Mitt) & Zr (Nederst)

I avseende på brottgräns är skillnaderna mellan ympmedel minimala. Det är tydligt att det finns sätt att kombinera specifika gjutparametrar för att uppnå specifikation.



Figur 14 Brottgränskartor för försök uppdelade i 100 mm (t.v) & 200 mm (t.h.) samt i olika Ympmedel anrikade i Al (Överst), Sr (Mitt) & Zr (Nederst)

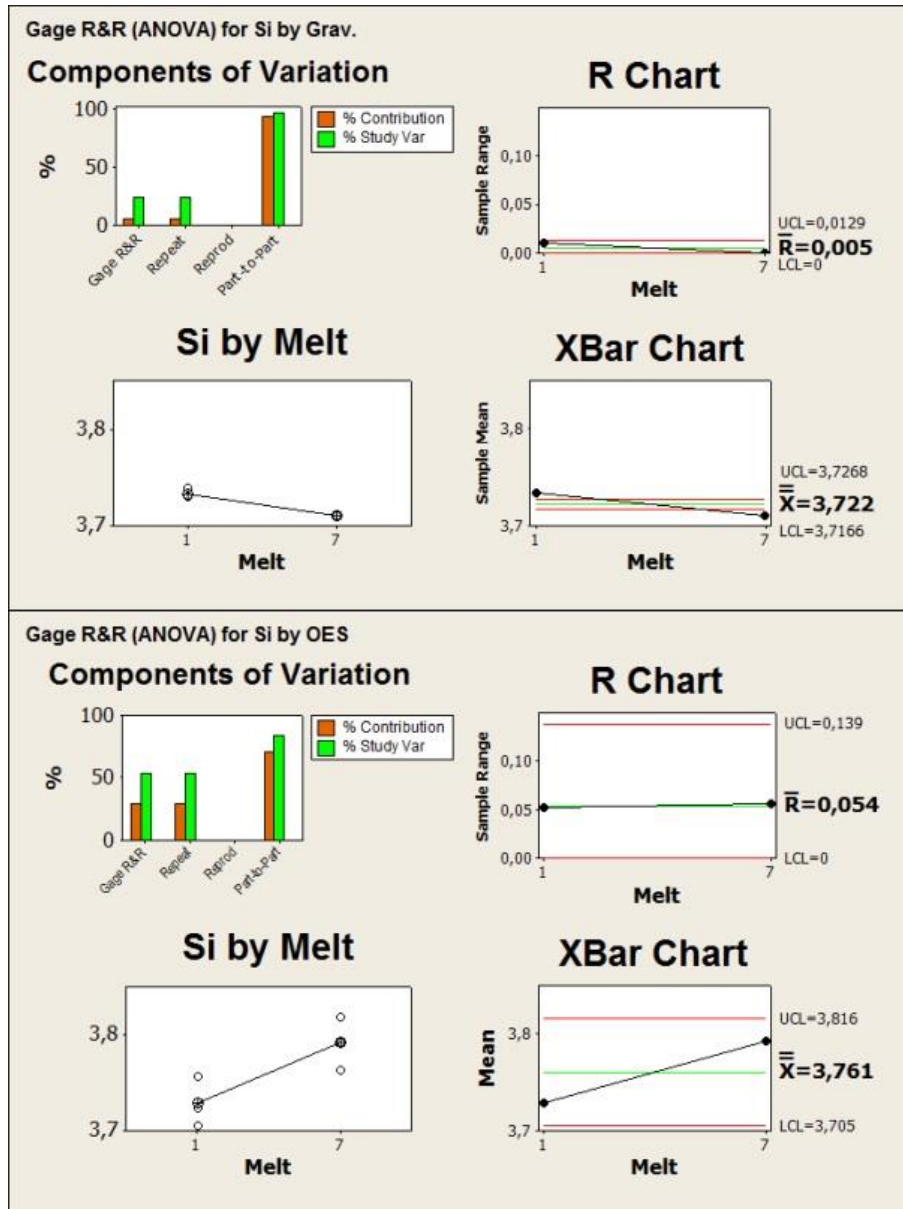
7.5 Analysosäkerhet kring övriga ämnen

En svårighet med att de lösningshärdare järnen har funnits i kort tid är att låglegerade CRM och RM standarder saknas för att kalibrera OES. De tillgängliga standarderna är baserade på SIMO och är därmed något mindre lämpade för de lösningshärdade järnen. I synnerhet identifierades Si, Mg och Ce som viktiga att kontrollera i gjutprocessen för att borga för dess stabilitet.

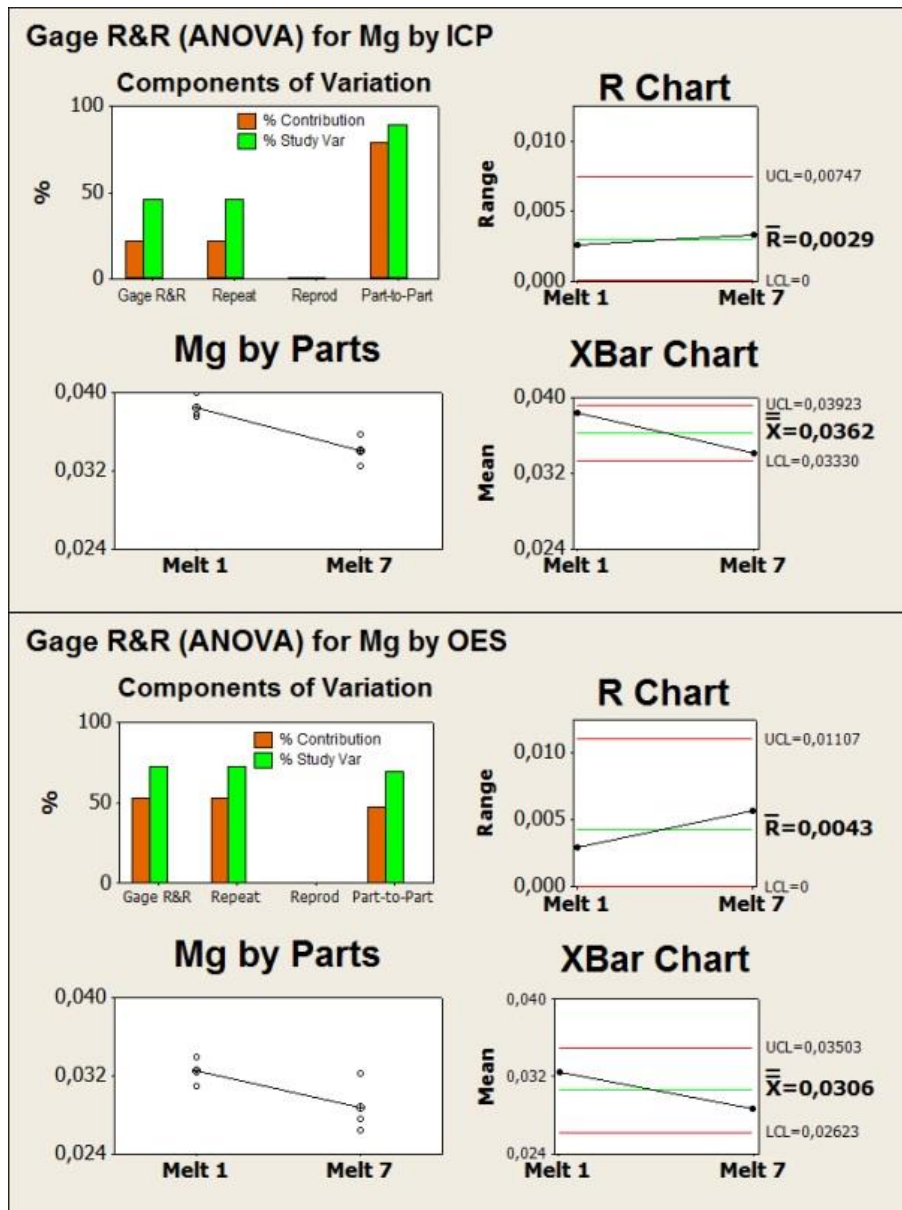
Den noggrannaste men i särklass långsammaste sättet att mäta Si är med en våtkemisk metod kallas gravimetri, där Si löses upp i peklorsyra. När gravimetri användes för 6 utfall med och utan Sb, etablerades Si halten till 3,72 % Si, med en variation på 5 tusendelar samt ett Guage R&R på 20% (se Figur 15). För samma prov serie, gav OES 3,76 % Si, med en variation på 5 hundradelar samt ett Guage R&R på 50%. Däremot när upplösningen av Si gjordes med HF syra underskattades Si halten kraftigt till 3,1% Si (Visas ej!). Detta belyser vikten av att kalibrera OES mot extra gravimetriska analyser vid arbetet med lösningshärdade järn.

Mg är ett annat svår analyserat ämne beroende på dess löslighet i vatten och förångningstendenser. Här indikerar Figur 11 felaktigt att 0,031 % Mg finns i proverna från OES analysen, men den verkliga ligger på 0,036 % Mg vilket undviker en potentiell CGI struktur.

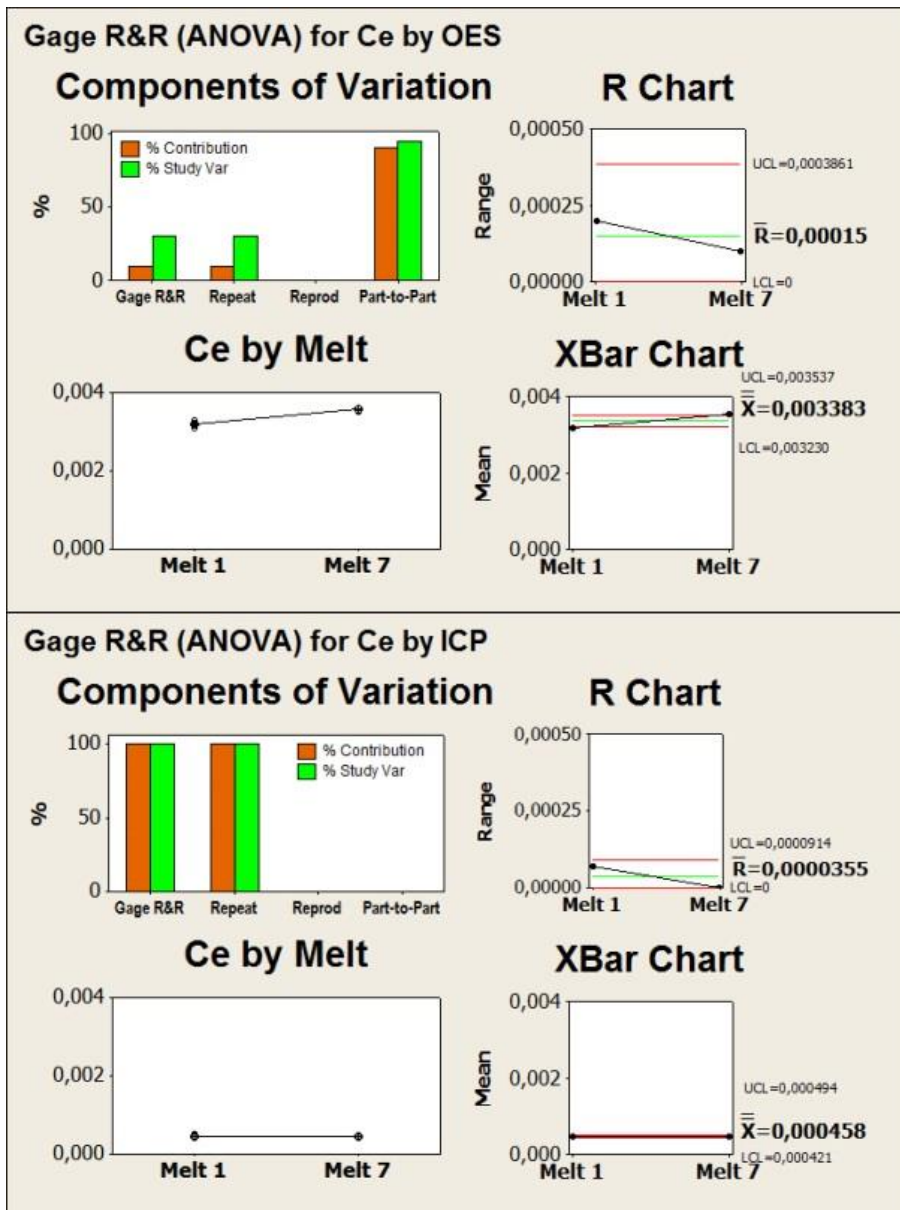
Ett förvånande resultat är att Ce har underskattats en faktor 10 med den våt kemiska metoden ICP jämfört med OES analysen. Andledningen till det är oklart men troligen ligger Ce halten för nära är HF upplösningsmetodens detektionsgräns.



Figur 15. Olika Metoder för att analysera Si med Gravimetrisk Si (överst) och OES (Nederst)



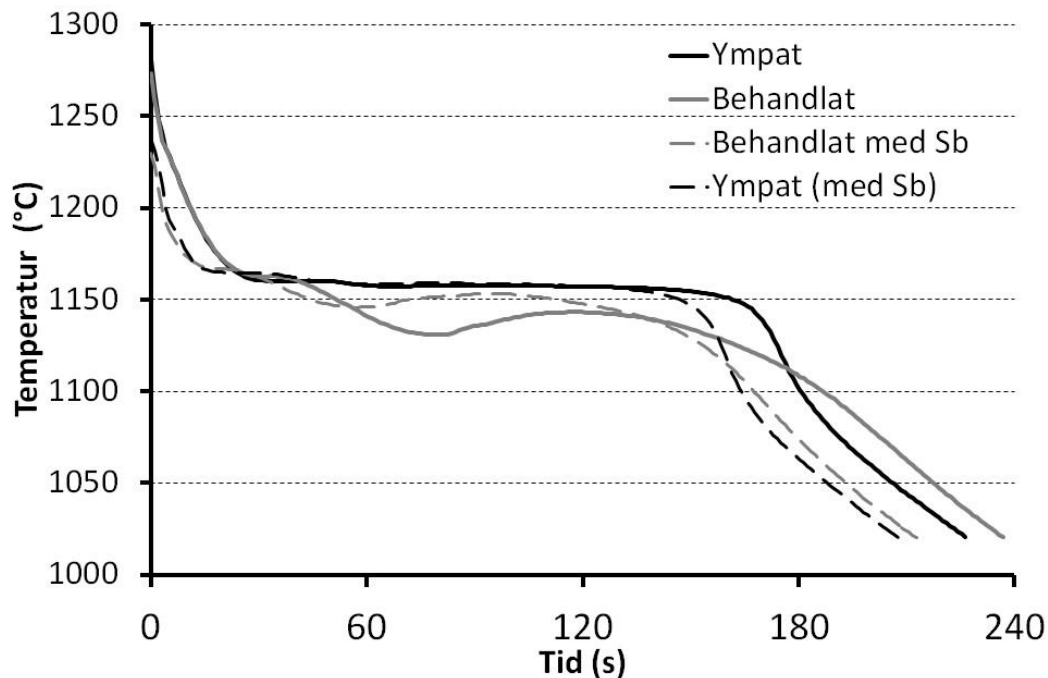
Figur 16. Olika Metoder för att analysera Mg med Våtkemi, ICP, (överst) och OES (Nederst),



Figur 17. Olika Metoder för att analysera Ce med Våtkemi, ICP, (överst) och OES (Nederst),

7.6 Analys av smältan med Termiskanalys

Recalescens-parametern, sänkning av TE_{low} och därmed en höjning av den aktiva kolekvivalenten, ACEL, vilket resulter i att mer primär austenit bildades är starka indikatorer för chunkygrafitbildning^{10, 21}. Allt detta kan visualiseras i Figur 18. För behandlat järn med Sb tillsats fås ett lägre värde på recalescens-parametern samt ett högre värde på TE_{low} och ett kortare primär austenit steg än behandlingen utan Sb tillsats. För det Al ympade järnet med Sb tillsats (i behandlingen) är även svalningskurvan brantare vilket tyder på ett högre värde på GrF1, som är en indikator på tidig grafit bildning.



Figur 18 Termiskanalyskurvor för behandlat och Al-ympat järn utan Sb

8 Slutsats

Kontroll av följande gjutparametrar är viktigast för minskad andel chunkygrafit:

1. Lämplig tillsats av Antimon
2. Val av lägre gjuttemperatur
3. Prova Al och Sr baserade ympmedel

I övrigt har det visat sig att OES är en robust metod för att analysera Sb och Ce.

Dessvärre visade det sig viktigt att fastställa rätt Si halt med gravimetri, då denna överskattades med OES och underskattades med våtkemi (ICP).

Rätt Mg halt erhöles med våtkemisk metod, som underskattades med OES

9 Fortsatt arbete

I fortsättningen önskas en fördjupad analys av de framtagna dragprovstavarna från 200mm cylindern genom tillsättning av ett ytterligare examensarbete. Under hösten kommer ett examensarbete där en mer djupgående analys av de framtagna dragprovstavarna från 100mm cylindern presenteras. Ett annan tilltänkt fortsättning är att finna lämpliga intervall på Ce tillsammans med olika Sb-tillsatser för den utmanade legeringarna 500-14 och 600-10.

Referenser

- [1] Y. Niu and Z. Zhang A Study of the Rare Earth Effect on Chunky Graphite Formation in Heavy Section Ductile Iron. Foundryman. 1988 Vol. 81 (8), pp. 390-398.
- [2] K. E. Metzloff, R. D. Nelson and C. R. Loper Jr. Carbon Dissolution in Cast Tiron Melts Reexamined. AFS Transactions 1983, Vol. 111 No 05-168(05) pp. 781-790.
- [3] Rio Tinto Iron & Titanium. Chunk Graphite Defects in ductile Iron. The Sorelmetal Book of Ductile Iron, 2006 p 93
- [4] P. Larrañaga, I. Asenjo, J Sertucha, S. Suárez, 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. Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, Vol. 40, No. 3, pp. 654-661.
- [5] L. Zhe, C. Weiping and D. Yu, China Foundry, 2012, Vol. 9 (2) pp. 114-118
- [6] B. Kovacs, Method for Increasing Mechanical Properties In Ductile Iron by Alloy Additions. United States Patent 4363661, Dec 14th, 1982
- [7] A. Shayesteh-Zeraati, H. Naser-Zoshki, A. R. Kiani-Rashid and M. R. Yousef-Sani. The effect of aluminium content on morphology, size, volume fraction, and number of graphite nodules in ductile cast iron. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications 2010, Vol. 224, No 3, pp. 117-122
- [8] J Sertucha, S. Suárez, I. Asenjo, P. Larrañaga, J. Lacaze, I. Ferrer and S. Armendariz. Thermal Analysis of the Formation of Chunky Graphite during Solidification of Heavy-Section Spheroidal Graphite Iron Parts. Journal for the Iron and Steel Institute of Japan (ISIJ International), 2009, Vol. 49, No. 2 pp. 220-228.