Utjecaj brzine hlađenja i dodatka cerija i bizmuta na morfologiju grafita u debelostijenim odljevcima od nodularnoga lijeva

Mihalic Pokopec, Ivana

Doctoral thesis / Disertacija

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:235:002378

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-19**

Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Ivana Mihalic Pokopec

UTJECAJ BRZINE HLAĐENJA I DODATKA CERIJA I BIZMUTA NA MORFOLOGIJU GRAFITA U DEBELOSTIJENIM ODLJEVCIMA OD NODULARNOGA LIJEVA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.

UNIVERSITY OF ZAGREB

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE

Ivana Mihalic Pokopec

INFLUENCE OF COOLING RATE AND ADDITION OF CERIUM AND BISMUTH ON GRAPHITE MORPHOLOGY IN HEAVY-SECTION SPHEROIDAL GRAPHITE IRON CASTINGS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

Ivana Mihalic Pokopec

UTJECAJ BRZINE HLAĐENJA I DODATKA CERIJA I BIZMUTA NA MORFOLOGIJU GRAFITA U DEBELOSTIJENIM ODLJEVCIMA OD NODULARNOGA LIJEVA

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer

Prof. dr. sc. Primož Mrvar

Zagreb, 2016.

UNIVERSITY OF ZAGREB

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING AND NAVAL ARCHITECTURE

Ivana Mihalic Pokopec

INFLUENCE OF COOLING RATE AND ADDITION OF CERIUM AND BISMUTH ON GRAPHITE MORPHOLOGY IN HEAVY-SECTION SPHEROIDAL GRAPHITE IRON CASTINGS

DOCTORAL THESIS

Supervisors:
Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer
Prof. dr. sc. Primož Mrvar

Zagreb, 2016.

PODACI ZA BIBLIOGRAFSKU KARTICU

UDK:	669.131.9
Ključne riječi:	nodularni lijev, debelostijeni odljevci, brzina hlađenja, bizmut, cerij
Znanstveno područje:	Tehničke znanosti
Znanstveno polje:	Strojarstvo
Institucija u kojoj je rad izrađen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu
Mentori rada:	Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer Prof. dr. sc. Primož Mrvar
Broj stranica:	208
Broj tablica:	39
Broj slika:	152
Broj korištenih bibliografskih jedinica:	136
Datum obrane:	1. lipnja 2016.
Povjerenstvo:	Prof. dr. sc. Zdravko Schauperl, predsjednik Izv. prof. dr. sc. Branko Bauer, mentor Prof. dr. sc. Primož Mrvar, mentor Izv. prof. dr. sc. Zoran Glavaš Doc. dr. sc. Matjaž Godec
Institucija u kojoj je rad pohranjen:	Fakultet strojarstva i brodogradnje, Sveučilište u Zagrebu

mojoj obitelji...

ZAHVALA

Velika hvala mom mentoru, izv. prof. dr. sc. Branku Baueru na podršci, vođenju, stručnim savjetima i strpljenju tijekom planiranja i izrade ovog rada. Također hvala na velikoj pomoći pri analizi i pregledu svih rezultata te komentarima i sugestijama koji su pridonijeli kvaliteti ovog rada. Zahvaljujem i na potpori, savjetima te povjerenju koje mi je iskazao od mog prvog radnog dana.

Zahvaljujem mom drugom mentoru, prof. dr. sc. Primožu Mrvaru na vođenju, podršci, stručnim savjetima i pomoći pri planiranju i izradi ovog rada te prenesenom znanju iz područja metalurgije i željeznih lijevova. Također velika hvala na gostoprimstvu prilikom boravka na Naravoslovnotehniškoj fakulteti Univerze u Ljubljani. Hvala za omogućavanje provođenja ispitivanja na spomenutom fakultetu te pomoći pri analizi dobivenih rezultata.

Zahvaljujem se ostalim članovima Povjerenstva, prof. dr. sc. Zdravku Schauperlu, izv. prof. dr. sc. Zoranu Glavašu i doc. dr. sc. Matjažu Godecu na savjetima, komentarima i smjernicama. Posebno hvala doc. dr. sc. Matjažu Godecu koji je omogućio provođenje SEM/EDS analize na Inštitutu za materiale in tehnologije u Ljubljani.

Velika hvala prof. dr. sc. Faruku Unkiću koji me uveo u znanstveno područje metalurgije željeznih lijevova i chunky grafita. Također hvala na svim idejama, smjernicama, savjetima i uputama.

Zahvalila bih svim djelatnicima Oddelka za materiale in metalurgiju, Naravoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani na gostoprimstvu, susretljivosti, pomoći i savjetima prilikom izrade ovog rada. Posebno hvala doc. dr. sc. Mitji Petriču na nesebičnoj pomoći, idejama te posvećenom vremenu prilikom provođenja eksperimentalnog dijela te analize rezultata. Velika mu hvala i na svim odgovorima i objašnjenjima na poveći broj mojih pitanja. Velika hvala gospodinu Tomažu Martinčiću za pomoć pri izradi uzoraka i metalografskoj analizi. Dipl. ing. Almiru Mahmutoviću (TC Livarstvo) velika hvala za pomoć pri izradi simulacije lijevanja i skrućivanja te interpretaciji dobivenih rezultata.

Zahvaljujem mr.sc. Franji Tureku, Zdravku Kranjčiću, dipl. ing. Marini Špirelji, mr.sc. Štefici Tuđan i svim ostalim djelatnicima ljevaonice MIV d.d. na omogućavanju provedbe opsežnog eksperimentalnog dijela ovog rada. Također im hvala na stručnoj pomoći te brojnim korisnim savjetima koji su doprinijeli kvaliteti ovog rada.

Zahvaljujem se također:

- *prof. dr. sc. Jožefu Medvedu za ustupanje opreme te pomoći pri STA analizi*
- *dr. sc. Sanji Šolić za pomoć pri SEM/EDS analizi*
- *djelatnicima Laboratorija za ispitivanje mehaničkih svojstava na provedbi statičkog vlačnog ispitivanja*
- *kolegi Ivanu Vovku na slikama uzoraka*
- *tvrtki TMT na izradi uzoraka za STA analizu i epruveta za statičko vlačno ispitivanje*
- *tvrtki MIVA na izradi makro i mikrouzoraka*
- *tvrtki FEAL-Inženiring na donaciji pojila*

Zahvaljujem Željku Šerbeđiji i Vladimiru Štefanoviću na pomoći pri izradi ovog rada. Hvala mojim kolegicama, gospođi Sunčici Tucman i dipl. ing. Ines Mance na poticaju, ohrabrenju i podršci u trenutcima kada mi je to bilo najpotrebnije.

Zahvaljujem i svim dragim kolegicama i kolegama sa Zavoda za tehnologiju i Katedre za zavarene konstrukcije koji su mi bili moralna i tehnička podrška tijekom izrade rada.

Velika hvala mojim roditeljima, Katarini i Ivanu te sestrama Tanji i Tei za nesebičnu ljubav, razumijevanje, bodrenje i potporu. Uvijek su me podržavali i pomagali mi koliko god da je bilo potrebno bez da sam išta morala tražiti.
Posebno hvala mom suprugu Oliveru na razumijevanju i strpljenju te velikoj potpori i ohrabrenju prilikom izrade ovog rada.

SADRŽAJ

PREDGOVOR I
SAŽETAK RADA II
SUMMARY III
KLJUČNE RIJEČI IV
KEY WORDS V
POPIS OZNAKA VI
POPIS KRATICA IX
POPIS SLIKA X
POPIS TABLICA XVII
1. UVOD 1
1.1 Motivacija i obrazloženje istraživanja 1
1.2 Hipoteza rada 3
2. LITERATURNI PREGLED 4
2.1 Općenito o željeznim lijevovima 4
2.2 Nodularni lijev 5
2.2.1 Klasifikacija nodularnog lijeva 7
2.2.2 Mikrostruktura i mehanička svojstva nodularnog lijeva 9
2.2.3 Kemijski sastav nodularnog lijeva 15
2.2.3.1 Utjecaj stalnih elemenata 15
2.2.3.2 Utjecaj nodulatora 19
2.2.3.3 Utjecaj legirnih elemenata 21
2.2.3.4 Utjecaj subverzivnih elemenata 22
2.2.4 Skrućivanje nodularnog lijeva 26
2.2.4.1 Nukleacija i rast austenita i grafita 28
2.2.4.2 Nukleacija i rast austenita 28
2.2.4.3 Nukleacija i rast grafita 30
2.2.4.4 Eutektičko skrućivanje 39
2.2.4.4.1 Austenitna ovojnica 45
2.3 Lijevanje debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva 48
2.3.1 Chunky grafit 49
2.3.2 Teorije tvorbe i rasta chunky grafita 54

2.3.2.1 Teorija odlomljenih komadića (Karsay i Campomanes) 54
2.3.2.2 Teorija pogoršanja nodularnog grafita - piramidalni model (Liu i suradnici) 55
2.3.2.3 Nedostatak mjehurića Mg – teorija položaja (Itofuji i suradnici) 55
2.3.2.4 Teorija slabe povezanosti eutektičkih faza (Zhou i suradnici) 57
2.3.2.5 Teorija konstitucijskog pothlađenja (Gagné i Argo) 59
2.3.2.6 Teorija pojave tekućih kanala zbog segregacije (Zhang i suradnici) 61
2.3.2.7 Teorija niske količine raspoloživog kisika (Källbom i suradnici) 62
2.3.3 Nastajanje chunky grafita 63
2.3.4 Utjecajni faktori na pojavu chunky grafita 66
2.3.4.1 Kemijski sastav 66
2.3.4.1.1 Utjecaj CE, silicija i nikla 66
2.3.4.1.2 Djelovanje elemenata u tragovima 68
2.3.4.2 Čistoća uložnog materijala 70
2.3.4.3 Temperatura ulijevanja 70
2.3.4.4 Broj nodula 70
2.3.4.5 Cijepljenje 71
2.3.4.6 Utjecaj segregacija 73
2.3.4.7 Djelovanje pothlađenja 73
2.3.5 Metode sprječavanja chunky grafita 74
3. EKSPERIMENTALNI DIO 76
3.1 Konstrukcija i izrada modela 77
3.2 Numerička simulacija lijevanja i skrućivanja ispitnih uzoraka u ProCAST® 78
3.3 Proizvodnja taljevina nodularnog lijeva 80
3.3.1 Cijepljenje 82
3.3.2 Dodatak bizmuta 83
3.4 Izrada kalupa 83
3.5 Lijevanje ispitnih uzoraka 85
3.6 Analiza kemijskog sastava 88
3.7 Jednostavna toplinska analiza 89
3.8 Snimanje krivulja hlađenja odljevka 91
3.9 Metalografska analiza 92
3.9.1 Izrada uzoraka za metalografsku analizu 92
3.9.2 Makroanaliza poprečne površine stošca 94

3.9.3 Metalografska analiza svjetlosnim mikroskopom....95
3.9.3.1 Priprema uzoraka za metalografska ispitivanja svjetlosnim mikroskopom 96
3.9.3.2 Određivanje površinskog udjela područja chunky grafita....96
3.9.4 EDS analiza....97
3.10 ICP – OES analiza....98
3.11 Izračun termodinamičkog ravnotežnog skrućivanja....100
3.12 Simultana toplinska analiza....100
3.13 Ispitivanje mehaničkih svojstava....103
4. REZULTATI I RASPRAVA....104
4.1 Rezultati kemijskog sastava....104
4.2 Rezultati jednostavne toplinske analize....106
4.3 Rezultati simulacije lijevanja i skrućivanja....110
4.4 Rezultati snimanja krivulja hlađenja u odljevku....115
4.5 Rezultati metalografske analize....119
4.5.1 Makroanaliza poprečnih presjeka stožaca....119
4.5.2 Površinski udio područja chunky grafita na presjeku stošca....124
4.5.3 Analiza mikrostrukture....128
4.5.3.1 Mikrostrukturna svojstva grafita....131
4.5.3.2 Udio ferita i perlita u metalnoj matrici....142
4.5.3.3 Morfologija grafita....145
4.5.4 Površinski udio područja chunky grafita u mikrostrukturi uzoraka....157
4.5.5 Matematički model....161
4.5.6 Rezultati EDS analize....166
4.6 Mikrosegregacije....172
4.7 Rezultati ICP-OES analize....173
4.8 Rezultati termodinamičkog izračuna ravnotežnog skrućivanja....175
4.9 Rezultati DSC analize....178
4.10 Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja....191
5. ZAKLJUČAK....195
6. LITERATURA....199

KRATKI ŽIVOTOPIS/SHORT BIOGRAPHY

PREDGOVOR

Nodularni lijev koristi se zbog vrlo dobrih mehaničkih svojstava, dobre strojne obradivosti i dobre livljivosti. Mikrostruktura nodularnog lijeva sastoji se od metalne matrice i grafita izlučenog u obliku nodula.

Posljednjih godina proizvodnja odljevaka od nodularnog lijeva znatno je porasla uslijed sve veće primjene na postojećem tradicionalnom tržištu, ali i ekspanzije u sektoru debelostijenih odljevaka čija se masa kreće u rasponu od 10 do 300 tona - kao što su glavčine za vjetroagregate, dijelovi za teška transportna vozila, posude za trajno odlaganje nuklearnog otpada, a za očekivati je da će se ovaj trend ekspanzije nastaviti barem sljedećih dvadeset godina. S time će rasti i zahtjevi za povećanjem debljine stijenke te za povećanom kvalitetom i poboljšanim svojstvima tih odljevaka; čime neophodno raste i važnost postizanja idealno sferoidalnog oblika grafita. Naime, upravo je sferoidalna morfologija grafita najznačajniji faktor za osiguranje zahtijevanih mehaničkih svojstava pa stoga svaka degeneracija grafita, što je kod proizvodnje debelostijenih odljevaka česta i nadasve nepoželjna pojava, dovodi do pada istih.

Nekoliko je vrsta degeneriranog grafita, a jedna od najčešćih i najštetnijih je chunky grafit (CHG). Chunky grafit se pojavljuje lokalno, u toplinskom centru odljevka te uzrokuje pad mehaničkih svojstava, osobito vlačne čvrstoće, istezljivosti i dinamičke izdržljivosti. Ova se greška može vidjeti vizualnom metodom pregleda na poprečnom presjeku odljevka nakon rezanja pilom kao tamnije područje. Mikroanalizom je ustanovljeno da se chunky grafit sastoji od velikih ćelija visokorazgranatih i međusobno povezanih niti grafitnih čestica koje rastu spiralnim modelom duž c-osi. Iako je mehanizam rasta isti kao i kod pravilnih grafitnih nodula, rast chunky grafita uzrokuju druge pokretačke sile.

Brojna istraživanja provedena su sa ciljem utvrđivanja točnog mehanizma tvorbe i rasta chunky grafita te utvrđivanja utjecajnih faktora uslijed kojih se umjesto nodularnog grafita razvije chunky grafit. Unatoč tome, ovo područje još uvijek nije dovoljno istraženo, a spoznaje pojedinih autora se razlikuju. Poznato je da do pojave chunky grafita dolazi u prvom redu zbog smanjenja brzine hlađenja te prisustva određenih kemijskih elemenata u taljevini. Od posebnog je značaja djelovanje elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja te njihova međusobna interakcija. U ovom će se radu istraživanje usmjeriti na utjecaj omjera Ce/Bi na tvorbu i rast chunky grafita.

Iako je utvrđeno da povoljna kombinacija udjela cerija i bizmuta može spriječiti pojavu chunky grafita u debelostijenim odljevcima, još uvijek nije potpuno razjašnjeno i

dovoljno istraženo koja je to točno kombinacija udjela te da li uz to djeluje još neki element ili neki drugi utjecajni faktor. Definiranjem djelovanja različitih kombinacija udjela cerija i bizmuta na morfologiju grafita te mehanička svojstva pri različitim brzinama hlađenja uvelike će se doprinijeti proizvodnji visokokvalitetnih debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva bez degeneracije grafita. Uz to će se dobiti jasnije objašnjenje mehanizma tvorbe i rasta chunky grafita, što je od izuzetne važnosti.

SAŽETAK RADA

Ispitivanjem svojstava odljevaka od nodularnoga lijeva otkriveno je da dodatak cerija i bizmuta u točno određenom omjeru može povoljno utjecati na sferoidalnu morfologiju grafita i mehanička svojstva, posebno kod debelostijenih odljevaka.

U uvodnom dijelu rada, dan je kratak opis osnovnih svojstava nodularnog lijeva, utjecaja kemijskog sastava na mikrostrukturu te tijeka skrućivanja. Poseban naglasak stavljen je na lijevanje debelostijenih odljevaka. Dan je pregled dosadašnjih spoznaja i istraživanja na području chunky grafita, najštetnije i najučestalije greške koja se javlja pri lijevanju debelostijenih odljevaka od nodularnoga lijeva. Obrađene su teorije nastanka i mehanizma rasta chunky grafita te su opisani utjecajni faktori koji dovode do nastanka chunky grafita umjesto nodularnog. Također su navedene metode sprječavanja nastanka chunky grafita.

U eksperimentalnom dijelu rada, radi dobivanja različitih brzina hlađenja, odliveni su stošci dimenzija Φ 300 mm × 350 mm. Korištene su tri grupe ispitnih taljevina, EN-GJS-400-15, EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si i EN-GJS-400-18 s 0,7 % Ni. Ispitivan je utjecaj povišenja silicija i dodatka nikla pri različitim kombinacijama udjela cerija i bizmuta na morfologiju grafita i mehanička svojstva. Bizmut je dodan kao čisti metal, a cerij kao sastavni dio cjepiva. Primarne taljevine proizvedene su u srednjefrekventnoj indukcijskoj peći. Obrada noduliranjem provedena je Sandwich postupkom. Od svake je taljevine, nakon obrade, uziman uzorak za toplinsku analizu i određivanje kemijskog sastava. Krivulje hlađenja snimane su na dva mjesta u odljevku te su izračunate za svaku točku stošca pomoću programa za simulaciju lijevanja i skrućivanja. Svaki je stožac prepiljen na pola te su na uzdužnim presjecima stošca određeni udjeli područja zahvaćenog chunky grafitom. Iz druge polovice stožaca izrađeni su uzorci za metalografsku analizu iz dijelova s različitim brzinama hlađenja. Na istim je uzorcima u mikro- i makrostrukturi određen udio područja zahvaćenog chunky grafitom. SEM/EDS analiza provedena je s ciljem određivanja mikrosegregacija. Morfologija grafita definirana je pomoću metode dubokog nagrizanja. Statičkim vlačnim ispitivanjem određena su mehanička svojstva odljevaka. Udjeli elemenata u tragovima određivani su ICP-OES metodom. Također su napravljene STA analiza te termodinamički izračun ravnotežnog skrućivanja.

Formiran je matematički model za procjenu udjela područja chunky grafita u ovisnosti od brzine hlađenja i kemijskog sastava taljevine. Dodatak bizmuta taljevini sa povišenim udjelom silicija pokazao se vrlo djelotvoran pri sprječavanju nastanka chunky grafita.

SUMMARY

Testing of spheroidal graphite iron castings revealed that addition of cerium and bismuth in a specific ratio can favorably affect spheroidal graphite morphology and mechanical properties, especially in heavy-section castings.

In the introduction, influence of chemical composition on the microstructure, mechanical properties and solidification have been studied. A detailed literature review of chunky graphite appearance has been carried out. Formation and growth theories and influential factors on the formation of chunky graphite have been discussed. The methods used for prevention of chunky graphite have been mentioned.

In the experimental part, in order to obtain different cooling rates, conical blocks Φ 300 mm × 350 mm have been casted. Three different groups of test melts, EN-GJS-400-15, EN-GJS-400-15 with 3,5 % Si and EN-GJS-400-18 with 0,7 % Ni have been used. The influence of high silicon content and nickel addition on graphite morphology and mechanical properties at different Ce/Bi ratios have been studied. Bismuth was added as a pure element, while Ce was added in Ce containing commercial inoculant. Melts have been prepared in medium frequency induction furnace. Sandwich method has been used for spheroidising treatment. A sample of each melt, after treatment, has been taken for thermal analysis and the estimation of the chemical composition. Cooling curves have been recorded in two locations of the cone block and calculated for each location of the block using casting simulation software. After casting, each block has been sectioned. A macrograph of the sections has been taken and areas affected by chunky graphite have been estimated. Samples with three different cooling rates have been prepared for metallographic examinations. On the same samples chunky graphite area has been estimated in micro- and macrostructure. SEM/EDS has been used as analyzing tool in orders to investigate microsegregation tendencies. The graphite morphology has been revealed by deep etching technique. Mechanical properties have been determined on tensile test bars taken from center of the casting. Attempts to determinate content of low level elements have been carried out by ICP-OES method. STA analysis and thermodynamic calculation of phase equilibrium solidification have also been carried out.

Mathematical model for estimation of chunky graphite area depending on cooling rate and chemical composition has been established. Addition of bismuth to melt with increased level of silicon has been proven effective in preventing the formation of chunky graphite.

KLJUČNE RIJEČI: nodularni lijev, debelostijeni odljevci, brzina hlađenja, bizmut, cerij

KEY WORDS: spheroidal cast iron, heavy-section castings, cooling rate, bismuth, cerium

POPIS OZNAKA

Latinske oznake

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje
(γ+G)		grafitni eutektik
A	mm^2	površina
A_5	%	istezljivost
ACEL	%	aktivni ekvivalent ugljika
CE	%	ekvivalent ugljika
c_p	W/kgK	specifični toplinski kapacitet
d	mm	debljina, promjer
d_0	mm	početni promjer ispitnog uzorka
d_1	mm	promjer glave epruvete za statičko vlačno ispitivanje
D_o	mm	vanjski promjer umetka
d_o	mm	unutarnji promjer umetka
D_u	mm	vanjski promjer umetka kod vrata pojila
Fe_3C		cementit
G		grafit
G^{id}		eutektoidni grafit
GRF1		grafitni faktor 1
GRF2		grafitni faktor 2
H	J/kg	entalpija
h	mm	visina
HB		tvrdoća po Brinellu
$H_{skr.}$	J/kg	entalpija skrućivanja
$H_{talj.}$	J/kg	entalpija taljenja
HV		tvrdoća po Vickersu
k	W/m^2K	koeficijent prijenosa topline
K		karbid
K_1		Thielmanov faktor
L, l	mm	duljina

L_0	mm	početna mjerna duljina epruvete za statičko vlačno ispitivanje
L_c	mm	duljina tijela epruvete za statičko vlačno ispitivanje
L_t	mm	duljina epruvete za statičko vlačno ispitivanje
N	mm	promjer vrata pojila
P (α+Fe_3C)		perlit
R	mm	radijus
R	°C	rekalescencija
R_m	N/mm^2	vlačna čvrstoća
$R_{p0,2}$	N/mm^2	konvencionalna granica razvlačenja
T	°C, K	temperatura
t	s	vrijeme
T		taljevina
T_1	mm	udaljenost vrata pojila od odljevka
T_E	°C	temperatura eutektičkog skrućivanja
T_{Ehigh}/T_{ER}	°C	najviša eutektička temperatura/ temperatura eutektičke rekalescencije
T_{Elow}/T_{EU}	°C	najniža eutektička temperatura/ temperatura eutektičkog pothlađenja
T_{ES}	°C	temperatura početka eutektičkog skrućivanja
T_L	°C	temperatura likvidus
T_N	°C	temperatura nukleacije
T_S	°C	temperatura solidus
V	mm^3	volumen
v	m/s	brzina
v_a	mm/s	brzina rasta u smjeru a-osi
v_c	mm/s	brzina rasta u smjeru c-osi
v_{hl}	K/s, °C/s	brzina hlađenja
x	%	udio komponente B u leguri (sastav legure)

Grčke oznake

Oznaka	Mjerna jedinica	Značenje
α		ferit
γ		austenit
γ'		primarni austenit
δ		delta ferit
λ	W/mK	toplinska vodljivost
ρ	kg/m^3	gustoća

POPIS KRATICA

Kratica	Značenje
ADI	izotermički poboljšan nodularni lijev
ATAS®	sustav za toplinsku analizu željeznih lijevova
CA	cellular automaton
CHG	chunky grafit
DAAS	Direct Austempering After Solidification - izravno izotermičko poboljšavanje nakon skrućivanja
DSC	diferencijalna pretražna kalorimetrija
DTA	diferencijalna toplinska analiza
EDS	energijski razlučujuća rendgenska spektrometrija
GDOES	optička emisijska spektroskopija s tinjajućim izbojem
ICP-MS	induktivno spregnuta masena spektrometrija
ICP-OES	induktivno spregnuta optička emisijska spektrometrija
JTA	jednostavna toplinska analiza
RE	elementi rijetkih zemalja
RT	sobna temperatura
SEM	skenirajući elektronski mikroskop
STA	simultana toplinska analiza
TA	toplinska analiza
TEM	transmisijski elektronski mikroskop
TG	termogravimetrija

POPIS SLIKA

Slika 2.1 Osnovna podjela željeznih lijevova 4
Slika 2.2 Primjeri odljevaka od nodularnog lijeva [30]....6
Slika 2.3 Klasifikacija grafita u Fe-C ljevovima sukladno HRN EN 945-1 (100:1) [32] 7
Slika 2.4 Normirane veličine grafitnih nodula (oblik VI) u nodularnom lijevu, pri povećanju 100x [32]....7
Slika 2.5 Morfologija nodularnog lijeva: a) polirano stanje, b) SEM slika nodule grafita [25] .9
Slika 2.6 Djelovanje nodule grafita u sprječavanju širenja pukotine [35]....10
Slika 2.7 Utjecaj metalne matrice na mehanička svojstva nodularnog lijeva [20] 10
Slika 2.8 Djelovanje grafitnih čestica na metalnu matricu [43]....14
Slika 2.9 Podjela željeznih lijevova obzirom na udio ugljika i silicija [45] 16
Slika 2.10 Optimalno područje ugljika i silicija u proizvodnji nodularnog lijeva [28]....17
Slika 2.11 Utjecaj subverzivnih elemenata na K_1 faktor [3]....24
Slika 2.12 Ravnotežni Fe-C dijagram [26] 26
Slika 2.13 Ternarni Fe-C-Si fazni dijagram pri 2,5 % Si [62] 27
Slika 2.14 Morfologija primarnog austenitnog dendrita: a) shematski prikaz, b) nagrizanje u boji, c) SEM slika [65] 29
Slika 2.15 Nukleacijska mjesta za grafit [48] 30
Slika 2.16 Promjena sastava na površini uključaka nakon cijepljenja [66]....32
Slika 2.17 Kristalna struktura grafita [68] 33
Slika 2.18 Rast različitih tipova grafita [68]....34
Slika 2.19 Promjena brzine rasta grafita zbog adsorpcije stranih atoma prema Herfurthu 35
Slika 2.20 Zvijezdoliko grananje grafita [73] 36
Slika 2.21 Nodula grafita snimljena svjetlosnim mikrsokopom [71]....36
Slika 2.22 Modela rasta grafita vijčanim dislokacijama [73] 37
Slika 2.23 Model konično spiralnog rasta grafita 37
Slika 2.24 Nukleacija i rast nodule grafita spiralnim koničnim modelom [77]....38
Slika 2.25 Obodni model rasta grafita [69]....39
Slika 2.26 Mehanizam rasta nodularnog grafita preko austenitne ovojnice [80]....40

Slika 2.27 Slijed skrućivanja eutektičkog nodularnog lijeva prema Engleru i Ellerbroku [84] 40
Slika 2.28 Slijed skrućivanja eutektičkog nodularnog lijeva prema Stefanescu [85] 41
Slika 2.29 Slijed skrućivanja eutektičkog nodularnog lijeva prema Liu i suradnicima [86]....41
Slika 2.30 Odvojena nukleacija i nepovezani rast grafita i austenita prema Ruxandi [87].....42
Slika 2.31 Morfologija podeutektičkog nodularnog lijeva dobivena simulacijom i eksperimentalnim putem [78] 43
Slika 2.32 SEM slika primarnog austenitnog dendrita i eutektičke ćelije nodularnog lijeva u mikrousahlini [87] 45
Slika 2.33 Smanjenje udjela ugljika u području oko grafita [88] 46
Slika 2.34 Shematski prikaz tvorbe austenitne ovojnice oko grafitne nodule [88].....46
Slika 2.35 Tri tipa austenitne ovojnice i oblici grafitnih nodula [40] 49
Slika 2.36 a) Karakterističan debelostijeni odljevka (dio preše), b) područje chunky grafita u toplinskom centru odljevka vidljivo kao tamnije područje nakon reza pilom [17] 51
Slika 2.37 Chunky grafit (svjetlosni mikroskop, polirano stanje): 51
Slika 2.38 Mikrostruktura chunky grafita (SEM, duboko nagrizanje): a) ćelija chunky grafita, b) ćelija chunky grafita, veće povećanje, c) niti chunky grafita, veće povećanje, d) nodula na kraju niti chunky grafita, veliko povećanje) [9,17].....52
Slika 2.39 Rast chunky grafita [77].....53
Slika 2.40 Mikrostruktura vermikularnog (a) i chunky grafita (b) u nodularnom lijevu [10]..54
Slika 2.41 Shematski prikaz piramidalnog rasta chunky grafita [95] 55
Slika 2.42 Shematski prikaz tvorbe chunky grafita prema teoriji položaja [94].....56
Slika 2.43 Shematski prikaz procesa razvitka chunky grafita u nadeutektičkom nodularnom lijevu [90].....58
Slika 2.44 Utjecaj pothlađenja na povezanost rasta eutektika i oblik grafita [90].....59
Slika 2.45 Brzina rasta ćelija chunky grafita u odnosu na pothlađenje dobivena toplinskom analizom. (Brzine rasta A i D tipa listićavog grafita uzete su iz literature) [11] 60
Slika 2.46 Piramidalni rast grana chunky grafita (SEM, duboko nagrizanje) [96].....62
Slika 2.47 Raspodjela segregirajućih elemenata u austenitu (A), chunky grafitu (C) i preostaloj taljevini (R) te utjecaj na nastanak CHG [90].....64
Slika 2.48 a) Krivulje hlađenja uzorka hlađenog do sobne temperature te uzorka gašenog nakon početka eutektičke reakcije; b) mikrostruktura gašenog uzorka [100] 65

Slika 2.49 Područja preostale taljevine smještena između ćelija chunky grafita - nodule grafita u taljevini koja zadnja skrućuje [11] 65
Slika 2.50 Utjecaj vremena skrućivanja i udjela Si na nastanak chunky grafita. Puna linija prema [105], isprekidana prema [90] 67
Slika 2.51 Morfologija grafita u toplinskom centru debelostijenog odljevka (400 mm × 400 mm) pri različitim udjelima Bi: a) bez Bi, b) 0,005 %, c) 0,008 %, d) 0,011 %, e) 0,014 % [8] 69
Slika 3.1 Nacrt i gotov model u obliku stošca 77
Slika 3.2 KALMINEX® TA pojilo 78
Slika 3.3 CAD model odljevka s pojilom 79
Slika 3.4 Ispust primarne taljevine iz peći u Sandwich lonac 80
Slika 3.5 Sandwich postupak nodulacije [29] 81
Slika 3.6 Dodavanje Ni u lonac za obradu taljevine 82
Slika 3.7 Cijepljenje u lonac, a) cjepivo u Sandwich loncu, b) prelijevanje taljevine preko cjepiva 82
Slika 3.8 Cijepljenje u mlaz 82
Slika 3.9 Bizmut 83
Slika 3.10 Dodavanje bizmuta na filter 83
Slika 3.11 Izrada kalupa CO_2 postupkom 84
Slika 3.12 Shematski prikaz izvođenja pokusa 86
Slika 3.13 Kalupi 5 i 6 neposredno nakon ulijevanja 88
Slika 3.14 Sustav za jednostavnu toplinsku analizu 89
Slika 3.15 Quik-cup® čašice i tipična snimljena krivulja hlađenja [116] 90
Slika 3.16 Shematski prikaz snimanja krivulja hlađenja u odljevku 91
Slika 3.17 Shematski prikaz smještanja termoparova u odljevak 92
Slika 3.18 Poprečni presjek kroz sredinu stošca uzduž vertikalne ravnine simetrije 93
Slika 3.19 Shematski prikaz uzimanja uzoraka za mikroanalizu 93
Slika 3.20 Određivanje mjesta uzimanja uzoraka za metalografsku analizu prema brzini hlađenja dobivenoj simulacijom skrućivanja (softver ProCAST®) 94
Slika 3.21 Sustav za metalografsku analizu 95
Slika 3.22 FE SEM JEOL-JSM-6500 F uređaj 97

Slika 3.23 Uređaj za ICP - OES analizu 99
Slika 3.24 Uređaj za STA analizu 101
Slika 3.25 Shematski prikaz uzimanja uzoraka za STA analizu 102
Slika 3.26 Mjesto uzimanja epruveta za statičko vlačno ispitivanje 103
Slika 3.27 Oblik epruvete B za statičko vlačno ispitivanje 103
Slika 4.1 Razdioba ACEL parametra noduliranih taljevina 105
Slika 4.2 Krivulja hlađenja primarne taljevine (šarža br. 6) 106
Slika 4.3 Krivulja hlađenja i prva derivacija krivulje hlađenja nodularnog lijeva (S12, L8). 107
Slika 4.4 Krivulje hlađenja (a) i prve derivacije (b) necijepljenog (crna linija) i cijepljenog (crvena linija) nodularnog lijeva [28] 109
Slika 4.5 Punjenje kalupa u ovisnosti o vremenu 110
Slika 4.6 Temperaturna raspodjela u odljevku i pojilu u ovisnosti o vremenu 111
Slika 4.7 Vrijeme do solidusa 111
Slika 4.8 Udio krute faze 112
Slika 4.9 Usporedba krivulja hlađenja dobivenih iz simulacije skrućivanja na mjestima S1, S2 i S3 113
Slika 4.10 Krivulja hlađenja odljevka (a) i prva derivacija krivulje hlađenja (b) 116
Slika 4.11 Usporedba izračunate i izmjerene krivulje hlađenja na mjestu S1 118
Slika 4.12 Makroslike poprečnih presjeka stožaca 1 do 4 (EN-GJS-400-15): a) cijepljenje u lonac, b) cijepljenje u lonac + 0,01 % Bi, c) cijepljenje u mlaz, d) cijepljenje u mlaz + 0,01 % Bi 119
Slika 4.13 Makroslike poprečnih presjeka stožaca 6 do 9 (EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si): a) 0 % Bi, b) 0,002 % Bi, c) 0,006 % Bi, d) 0,01 % Bi 120
Slika 4.14 Makroslike poprečnih presjeka stožaca 5, 10, 11 i 12 (EN-GJS-400-18 s 0,7 % Ni): a) 0 % Bi, b) 0,002 % Bi, c) 0,006 % Bi, d) 0,01 % Bi 121
Slika 4.15 Određivanje udjela CHG područja na poprečnom presjeku stošca 5 a) makroslika b) ocrtano područje chunky grafita 125
Slika 4.16 Dijagramski prikaz utjecaja Bi na površinski udio CHG područja 125
Slika 4.17 Utjecaj a) silicija i b) nikla na površinski udio područja chunky grafita u stošcu. 127
Slika 4.18 Mikrostruktura stožaca 1 do 4 (EN-GJS-400-15), polirano: a) cijepljenje u lonac, b) cijepljenje u lonac + 0,01 % Bi, c) cijepljenje u mlaz, d) cijepljenje u mlaz + 0,01 % Bi. 128

Slika 4.19 Mikrostruktura stožaca 6 do 9 (EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si), polirano: 129
Slika 4.20 Mikrostruktura stožaca 5, 10, 11 i 12 (EN-GJS-400-18 s 0,7 % Ni),polirano:.....130
Slika 4.21 Raspodjela nodularnosti u uzorcima za metalografska ispitivanja.....132
Slika 4.22 Raspodjela površinskog udjela grafita u stošcima.....134
Slika 4.23 Raspodjela grafitnih čestica po razredima veličina za brzinu hlađenja 0,016 °C/s 135
Slika 4.24 Raspodjela grafitnih čestica po razredima veličina za brzinu hlađenja 0,024 °C/s 135
Slika 4.25 Raspodjela grafitnih čestica po razredima veličina za brzinu hlađenja 0,038 °C/s 136
Slika 4.26 Utjecaj brzine hlađenja na nodularnost (EN-GJS-400-15) 138
Slika 4.27 Utjecaj brzine hlađenja na površinski udio grafita (EN-GJS-400-15).....138
Slika 4.28 Utjecaj brzine hlađenja na nodularnost EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si pri različitim udjelima bizmuta 139
Slika 4.29 Utjecaj brzine hlađenja na površinski udio grafita EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si pri različitim udjelima bizmuta 140
Slika 4.30 Utjecaj brzine hlađenja na nodularnost EN-GJS-400-18 pri različitim udjelima bizmuta 141
Slika 4.31 Utjecaj brzine hlađenja na površinski udio grafita EN-GJS-400-18 pri različitim udjelima bizmuta 142
Slika 4.32 Udio ferita u metalnoj matrici 144
Slika 4.33 Područje chunky grafita (uzorak 6-S2) 147
Slika 4.34 SEM slika chunky grafita (uzorak 6-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) izdvojena nit chunky grafita.....148
Slika 4.35 Nodula grafita (uzorak 6-S2).....149
Slika 4.36 SEM slika graničnih područja ćelija chunky grafita s grubljim oblikom CHG (uzorak 7-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, duboko nagrizanje.....150
Slika 4.37 Različite morfologije grafita uočene u mikrostrukturi uzorka 7-S2, polirano stanje 152
Slika 4.38 SEM slika grubljeg oblika chunky grafita u graničnom području ćelija chunky grafita (uzorak 11-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje (izdvojena nit).....154

Slika 4.39 Grafit u uzorku 11-S2: a) manje povećanje, b) prijelazni oblik grafita, veće povećanje, c) morfologija grafitizacije [95].....155
Slika 4.40 SEM slika prijelaznog oblika grafita (uzorak 11-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) nakon dubokog nagrizanja 156
Slika 4.41 EDS mapiranje prijelaznog oblika grafita nakon dubokog nagrizanja (uzorak 11-S2).....157
Slika 4.42 Određivanje udjela područja chunky grafita na slikama mikrostrukture: a) polirano, b) analizirana slika.....158
Slika 4.43 Površinski udio CHG područja u mikrostrukturi stožaca 160
Slika 4.44 Određivanje udjela područja chunky grafita na uzorcima za metalografska ispitivanja: a) makroslika, b) obojeno područje chunky grafita, c) analizirana makroslika...161
Slika 4.45 Matematički model – utjecaj Si i Ni na udio CHG područja pri definiranoj brzini hlađenja i udjelu Bi: a) 0 % Bi, b) 0,005 % Bi, c) 0,01 % Bi.....164
Slika 4.46 Usporedba izračunatih i izmjerenih rezultata udjela CHG područja.....165
Slika 4.47 SEM slika uključka unutar čestice chunky grafita (uzorak 11-S2) 166
Slika 4.48 EDS spektar uključka unutar čestice chunky grafita (uzorak 11-S2).....166
Slika 4.49 Mjesta izvođenja EDS analize (uzorak 7-S2).....167
Slika 4.50 EDS točkasta analiza uključaka (uzorak 6-S2): a) analizirani uključci b) izdvojeni uključak i pripadajući EDS spektar.....169
Slika 4.51 Uključci u chunky grafitu nakon dubokog nagrizanja (uzorak 11-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) veliko povećanje.....171
Slika 4.52 SEM slika uključaka u prijelaznim oblicima grafita (11-S2), duboko nagrizanje, a) manje povećanje b) veće povećanje 171
Slika 4.53 EDS linijska analiza čestice chunky grafita 172
Slika 4.54 Ravnotežni izopletni fazni dijagram za EN-GJS-400-18.....175
Slika 4.55 Ravnotežni izopletni fazni dijagram EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si.....176
Slika 4.56 Režim zagrijavanja i hlađenja pri DSC ispitivanju.....178
Slika 4.57 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 5-D1 179
Slika 4.58 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 5-D1.....179
Slika 4.59 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 5-D2.....181
Slika 4.60 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 5-D2.....181
Slika 4.61 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 5-D3.....182

Slika 4.62 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 5-D3 182
Slika 4.63 Usporedba krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzoraka iz stošca 5 (5-D1-crvena, 5-D2- crna, 5-D3 –plava krivulja) 183
Slika 4.64 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 6-D1 185
Slika 4.65 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 6-D1 185
Slika 4.66 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 6-D2 186
Slika 4.67 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 6-D2 186
Slika 4.68 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 6-D3 187
Slika 4.69 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 6-D3 187
Slika 4.70 Usporedba krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzoraka iz stošca 6 (6-D1 - crvena, 6-D2 - crna, 6-D3 - plava krivulja) 188
Slika 4.71 Srednje vrijednosti vlačne čvstoće 192
Slika 4.72 Srednje vrijednosti konvencionalne granice razvlačenja 192
Slika 4.73 Srednje vrijednosti istezanja 193
Slika 4.74 Prijelomne površine epruveta za statičko vlačno ispitivanje 194

POPIS TABLICA

Tablica 2.1 Normom propisane minimalne vrijednosti mehaničkih svojstava [33] 8
Tablica 2.2 Porodica nodularnog lijeva [34,36].....11
Tablica 2.3 Odnos između debljine stijenke i vremena skrućivanja nodularnog lijeva [40]....14
Tablica 2.4 Odnos između debljine stijenke i broja nodula [40] 15
Tablica 2.5 Preporučene granične vrijednosti udjela silicija i ugljika u ovisnosti od debljine stijenke za sprječavanje flotacije grafita [46] 17
Tablica 2.6 Klasifikacija subverzivnih elemenata [48] 22
Tablica 2.7 Kritični udjeli najučestalijih subverzivnih elemenata u nodularnom lijevu 25
Tablica 2.8 Tip i sastav uključaka na kojima se odvija nukleacija grafita [48].....31
Tablica 2.9 Odnos između tipa austenitne ovojnice i oblika grafitne nodule [90] 49
Tablica 2.10 Utjecaj chunky grafita na istezljivost i vlačnu čvrstoću [4] 50
Tablica 2.11 Elementi koji imaju učinak na tvorbu chunky grafita [7].....66
Tablica 3.1 Dimenzije KALMINEX® TA pojila tipa ZTA 5 [112] 78
Tablica 3.2 Procesni parametri simulacije.....79
Tablica 3.3 Metalni zasip za proizvodnju primarne taljevine.....80
Tablica 3.4 Kemijski sastav predlegura za obradu.....81
Tablica 3.5 Kemijski sastav cjepiva 83
Tablica 3.6 Svojstva grafitnog premaza 84
Tablica 3.7 Plan izvođenja pokusa.....87
Tablica 3.8 Priprema uzoraka za metalografsku analizu 96
Tablica 3.9 Dimenzije epruvete za statičko vlačno ispitivanje.....103
Tablica 4.1 Kemijski sastav primarnih taljevina.....104
Tablica 4.2 Kemijski sastav noduliranih taljevina 104
Tablica 4.3 Temperature likvidusa primarnih taljevina određene pomoću JTA.....106
Tablica 4.4 Parametri noduliranih taljevina određeni pomoću JTA 107
Tablica 4.5 Karakteristične točke krivulje hlađenja odljevka.....117
Tablica 4.6 Površinski udio CHG područja na poprečnom presjeku stošca.....124
Tablica 4.7 Rezultati metalografske analize grafita 131
Tablica 4.8 Udio ferita i perlita u metalnoj matrici uzoraka.....143

Tablica 4.9 Površinski udio područja chunky grafita u mikrostrukturi stožaca 159
Tablica 4.10 Podaci za matematički model 162
Tablica 4.11 Vrijednosti izračunatih parametara i njihove greške.....163
Tablica 4.12 Kemijski sastav dobiven EDS analizom na prikazanim mjestima (uzorak 7-S2) 167
Tablica 4.13 Kemijski sastav uključaka dobiven EDS analizom na prikazanim mjestima, uzorak 6-S2 169
Tablica 4.14 Rezultati ICP-OES analize 173
Tablica 4.15 Značajne temperature taljenja i oslobođena energija taljenja za stožac 5.....184
Tablica 4.16 Značajne temperature skrućivanja i oslobođena energija skrućivanja za stožac 5 184
Tablica 4.17 Značajne temperature taljenja i oslobođena energija za stožac 6 189
Tablica 4.18 Značajne temperature skrućivanja i oslobođena energija za stožac 6.....189
Tablica 4.19 Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja.....191

1. UVOD

1.1 Motivacija i obrazloženje istraživanja

Željezni lijevovi koriste se već dugi niz godina zbog svoje cijene, izvrsne livljivosti i relativno dobrih mehaničkih svojstava. Nodularni, odnosno žilavi lijev je vrsta željeznog lijeva kod kojeg se ugljik izlučuje u obliku nodula grafita. Izlučivanjem grafita u obliku nodula postignuta je povoljna kombinacija svojstava: dobra mehanička svojstva, prije svega visoka vlačna čvrtoća i dobra žilavost, dobra livljivosti i strojna obradivost. Upravo je ova kombinacija visoke čvrstoće i dobre žilavosti, koja je inače nekarakteristična za ostale vrste željeznih lijevova (sivi lijev, vermikularni lijev), proširila dosadašnju te omogućila novu primjenu željeznih lijevova. Od razvoja tijekom 1940-tih godina i početka industrijske proizvodnje tijekom 1950-tih godina, proizvodnja nodularnog lijeva kontinuirano raste. Osim povoljne kombinacije svojstava, nodularni lijev ima vrlo povoljan omjer cijene i čvrstoće, što je dodatan razlog zašto je nodularni lijev na mnogim područjima primjene zamijenio sivi, temper i čelični lijev [1,2].

Posljednjih godina dolazi do ekspanzije proizvodnje debelostijenih odljevaka, a za očekivati je da će se ovaj trend nastaviti barem sljedećih dvadeset godina [3-5]. Međutim, pri proizvodnji debelostijenih odljevaka mnoge se ljevaonice suočavaju s problemom pada mehaničkih svojstava zbog degeneracije grafita. Nekoliko je vrsta degeneriranog grafita – vermikularni, šiljasti, koraljni, eksplodirani i chunky grafit. Chunky grafit (CHG) jedna je od najčešćih i najštetnijih degeneracija grafita u debelostijenim odljevcima (debljina stijenke preko 50 mm) od nodularnog lijeva. Ova se greška javlja u toplinskom centru odljevka te uzrokuje pad mehaničkih svojstava, osobito vlačne čvrstoće, istezljivosti i dinamičke izdržljivosti [4-12]. Prema [4,7,10,12] kod debelostijenih feritnih odljevaka od nodularnog lijeva, ovisno o količini chunky grafita, vrijednosti R_m i A_5 mogu biti u granicama od 25 % do 50 % traženih vrijednosti lijevova bez chunky grafita, dok se prema [13-16], ovisno o danom opterećenju, dinamička izdržljivost smanjuje pri pojavi chunky grafita za 30 % do 50 % te lomna žilavost za 45 %.

Chunky grafit je interkristalni eutektički grafit koji se sastoji od velikih ćelija visokorazgranatih i međusobno povezanih niti grafitnih čestica koje rastu spiralnim modelom duž c-osi [7-12,17]. Na kraju niti grafitnih čestica uvijek se nalazi nodula. Chunky grafit je lokalna greška i oko područja sa chunky grafitom nalaze se nodule grafita više ili manje idealno sferoidalnog oblika [3-6,8,16,17].

Poznato je da do pojave chunky grafita dolazi u prvom redu zbog smanjenja brzine hlađenja uz prisustvo određenih kemijskih elemenata u taljevini. Zbog dužeg vremena skrućivanja, koje karakterizira ove odljevke, broj nodula pada te je sve više velikih nodula s niskim stupnjem nodularnosti. Raznim ispitivanjima utvrđeno je djelovanje sljedećih elemenata: elementi koji u određenim udjelima potiču tvorbu chunky grafita su: C, Si, Ce, Ca, Ni, Al, Mg, Cu i P, dok tvorbu chunky grafita sprječavaju: Bi, Sb, As, Sn, Pb, B, Cu, O. Na tvorbu i rast chunky grafita također utječe ekvivalent ugljika, CE [3,5,7,11,12,16,17]. Od posebnog je značaja djelovanje elemenata u tragovima i elemenata rijetkih zemalja te njihova međusobna interakcija. U ovom će se radu istraživanje usredotočiti na djelovanje bizmuta (iz skupine subverzivnih elemenata) te cerija (najčešći element rijetkih zemalja u nodularnom lijevu).

Većina MgFeSi legura sadrži određeni udio elemenata rijetkih zemalja, posebno cerija, koji se dodaje kako bi se suzbilo negativno djelovanje subverzivnih elemenata, povećao broj nodula te poboljšala nodularnost. Međutim, previsok udio cerija može uzrokovati degeneraciju grafita, tj. nastanak chunky grafita, osobito kod debelostijenih odljevaka. Pošto je uvijek bolje raditi s dodatkom cerija, u taljevinu se, da bi se sprječila pojava chunky grafita u debelostijenim odljevcima, dodaju subverzivni elementi, najčešće bizmut i antimon. Istraživanja su pokazala kako vrlo mali udio bizmuta (od 0,002 % do 0,006 % Bi) povećava broj nukleusa i sprječava tvorbu i rast chunky grafita [9,18-23]. Neutralizirajući efekt kojim bizmut djeluju na suvišak cerija postignut je stvaranjem raznih intermetalnih spojeva, npr. Bi_3Ce_4, $BiCe_3$, SbCe i slično [5,18,24]. Ustanovljeno je da ovi spojevi ne samo da poništavaju negativno djelovanje cerija u suvišku, već djeluju i kao nukleusi za stvaranje grafita [5]. Pritom je vrlo bitno da se postigne odgovarajući odnos između udjela cerija i bizmuta, pošto i bizmut, ukoliko njegov udio prijeđe kritičnu vrijednost, ima štetan utjecaj na sferoidalnu morfologiju grafita [5,24]. Prema [24] omjeri Ce/Bi od 0,8 do 1,1 su dostatni da se postigne potpuna neutralizacija kod odljevaka s relativno dugim vremenom skrućivanja (npr. 3200 s), dok su za odljevke s kratkim vremenom skrućivanja (npr. 100 s) potrebni omjeri Ce/Bi iznad 1,1. Osim cerija, kao snažni promotori chunky grafita u debelostijenim odljevcima djeluju kalcij, silicij i nikal. Djelovanje cjepiva koje sadrži elemente rijetkih zemalja i bizmut na stvaranje chunky grafita može biti pozitivno i negativno.

Iako je utvrđeno da povoljna kombinacija udjela cerija i bizmuta može spriječiti pojavu chunky grafita u debelostijenim odljevcima, još uvijek nije potpuno razjašnjeno i dovoljno istraženo koja je to točno kombinacija udjela te da li uz to djeluje još neki element ili neki drugi utjecajni faktor. U ovom će se doktorskom radu istraživati utjecaj cerija (dodanog

kao sastavni dijela cjepiva) i bizmuta (dodanog kao čisti metal) variranog na tri različite razine – u rasponu između 0,002 % i 0,01 % na morfologiju grafita i mehanička svojstva odljevaka od nodularnoga lijeva kvalitete EN-GJS-400-15 i EN-GJS-400-18 pri različitim brzinama hlađenja. Pretpostavka je da će povoljna kombinacija udjela cerija i bizmuta za pojedine brzine hlađenja rezultirati sferoidalnom morfologijom grafita. Također će se promatrati utjecaj povišenja udjela silicija, odnosno dodatka nikla na morfologiju grafita i mehanička svojstva nodularnog lijeva. Silicij i nikal odabrani su na temelju literaturnih podataka gdje se oni navode kao snažni promotori chunky grafita i jer bez njih u preliminarnim ispitivanjima nije dobiven chunky grafit.

1.2 Hipoteza rada

Cilj ovog doktorskog rada je istražiti i definirati utjecaj različitih kombinacija udjela cerija i bizmuta pri različitim brzinama hlađenja na morfologiju grafita i mehanička svojstva debelostijenih odljevaka od nodularnoga lijeva kvalitete EN-GJS-400-15 i EN-GJS-400-18, radi dobivanja odljevaka bez grešaka i zadržavanja dobrih mehaničkih svojstava. Također ispitati utjecaj povišenja silicija i dodatka nikla pri različitim kombinacijama udjela cerija i bizmuta.

Postavljene hipoteze u radu su:

1. Dodatkom povoljnog udjela bizmuta taljevini s povišenim udjelom elemenata koji promoviraju tvorbu chunky grafita moguće je spriječiti nastanak nepoželjnih oblika grafita.

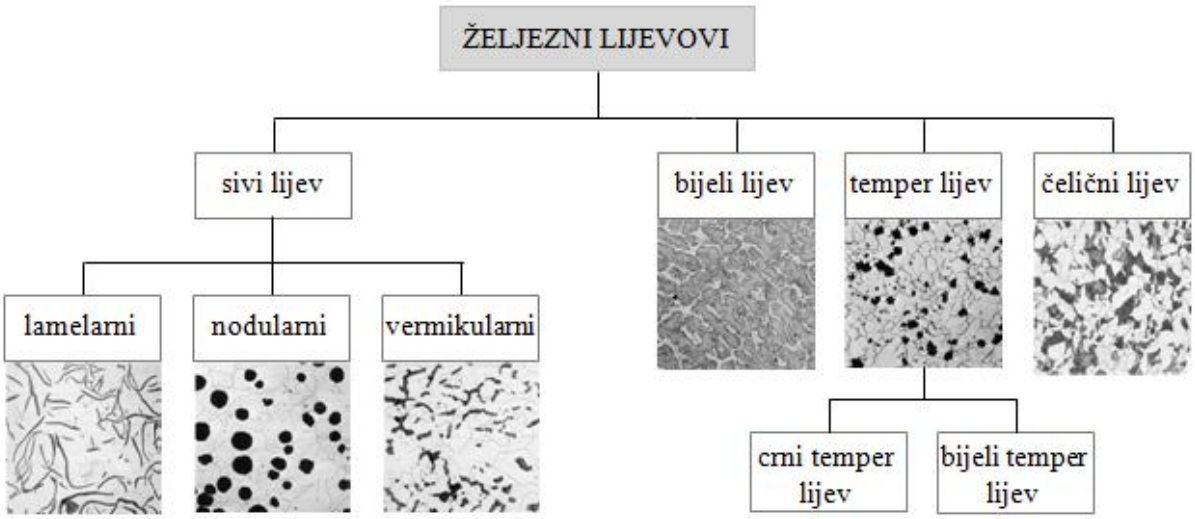
2. Moguće je definirati matematički model koji opisuje ovisnost udjela područja chunky grafita od brzine hlađenja pojedine zone odljevka i dodatka cerija i bizmuta.

2. LITERATURNI PREGLED

2.1 Općenito o željeznim lijevovima

Željezni lijevovi su prirodni kompozitni materijali („*in situ*") čija su svojstva određena mikrostrukturom – stabilnim i metastabilnim fazama koje nastaju tijekom skrućivanja ili naknadne toplinske obrade. Glavni mikrostrukturni konstituenti u željeznom lijevu su: kemijski i morfološki oblici koje poprima ugljik te kontinuirana metalna matrica u kojoj su ugljik i/ili karbidi raspršeni [25].

Ova grupa lijevova pruža jedinstvenu kombinaciju niske proizvodne cijene i konstrukcijske raznosvrsnosti [26]. Općenito gledajući, niska cijena proizvodnje u kombinaciji s dobrom livljivosti, čvrstoćom, strojnom obradivosti, tvrdoćom, otpornošću na trošenje, otpornošću na koroziju, toplinskom vodljivošću, prigušenjem vibracija itd. čini željezne lijevove najraširenijim i najvažnijim materijalom suvremene tehnike (masa odljevaka proizvedenih od željeznih lijevova veća je od ukupne mase odljevaka proizvedenih od svih ostalih ljevačkih legura) [27]. Osnovna podjela željeznih lijevova prikazana je na slici 2.1.



Slika 2.1 Osnovna podjela željeznih lijevova

2.2 Nodularni lijev

Nodularni lijev je vrsta željeznog lijeva kod kojeg je ugljik izlučen u obliku nodula grafita. Potreba suvremene industrije za materijalom koji posjeduje dobru kombinaciju mehaničkih svojstava, livljivosti i strojne obradivosti, uz nisku cijenu proizvodnje učinila je nodularni lijev materijalom koji je sve zastupljeniji na tržištu odljevaka.

Nodularni lijev je relativno novi materijal. Dobivanje nodularnog lijeva prvi je put opisano u radu H. Morrogha 1948. godine, gdje je on dodavanjem malog udjela cerija u taljevinu sivog lijeva nadeutektičkog sastava dobio izravno izlučivanje grafita u obliku nodula, bez naknadne toplinske obrade. Neposredno nakon objave ovog istraživanja, objavljen je i rad Keitha Millisa i suradnika koji su ranije, 1943. godine, dobili istu mikrostrukturu dodavanjem magnezija u željeznu taljevinu, no to istraživanje nisu bili objavili iz strateških razloga. Bez obzira na kasnije objavljivanje rezultata, patent je ipak 1949. godine pripao Keithu Millisu i suradnicima. Radovi Morrogha i Millisa postali su temelj razvoja novog lijeva na bazi željeza – nodularnog, odnosno žilavog lijeva, čija industrijska poizvodnja započinje 1950-tih godina [28].

Upravo zbog specifičnog (nodularnog) oblika grafita ovaj materijal ima povoljnu kombinaciju svojstava. Tako nodularni lijev objedinjuje dobru livljivost sivog lijeva i visoku vlačnu čvrstoću čeličnog lijeva. Uz to ga karakterizira visoko istezanje, visoka granica razvlačenja (u odnosu na sivi lijev), dobra žilavost, dobra strojna obradivost, otpornost na trošenje i koroziju te dobro prigušenje vibracija [29]. Ova se povoljna kombinacija svojstava postiže već u lijevanom stanju, što znači da su troškovi proizvodnje nodularnog lijeva znatno smanjeni, osobito u odnosu na čelični i temper lijev za koje je nužna naknadna toplinska obrada da bi se postigla željena svojstva čvrstoće i žilavosti. Osim niže cijene proizvodnje, nodularni lijev u odnosu na čelični lijev ima bolju livljivost te se puno bolje strojno obrađuje, što je velika prednost i razlog zašto ga nodularni lijev sve više istiskuje iz primjene. Kombinacija dobre livljivosti sivog lijeva i čvrstoće čeličnog lijeva djelomično je zadovoljena upotrebom temper lijeva. Međutim, uz visoke troškove proizvodnje temper lijeva te teškoće lijevanja većih odljevaka od bijelog lijeva, primjena temper lijeva ostala je ograničena. Iako je cijena proizvodnje sivog lijeva niža od cijene proizvodnje nodularnog lijeva, on mu ne može konkurirati s obzirom na vlačna svojstva, a pogotovo ne s obzirom na žilavost. Upravo ga je zato nodularni lijev u mnogim aplikacijama zamijenio. Također, svojstva nodularnog lijeva mogu se još dodatno poboljšati naknadnom toplinskom obradom te legiranjem.

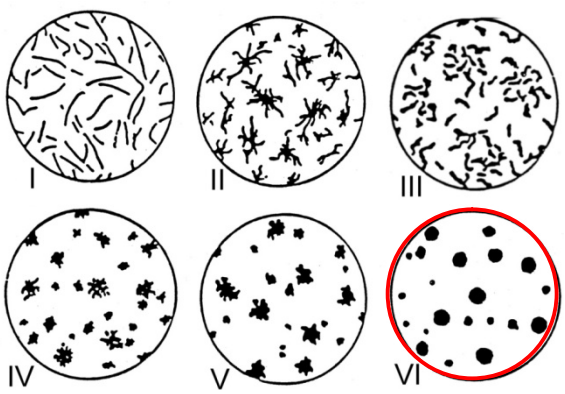
Osim povećanja proizvodnje na tradicionalnim područjima primjene, nodularni lijev sve više istiskuje ostale lijevove na svim područjima primjene, osobito na području strojogradnje. Tipični odljevci od nodularnog lijeva su razne komponente cestovnih vozila, kao što su npr. upravljački zglobovi i čeljusti, koljenaste i bregaste osovine motora, košuljice cilindara motora i kompresora, ovjes; vodovodne cijevi te ostala vodovodna armatura, pumpe i ventili te razni konstrukcijski dijelovi za poljoprivrednu, vojnu, rudarsku i željezničku industriju. Na slici 2.2 prikazani su tipični odljevci od nodularnog lijeva.

Slika 2.2 Primjeri odljevaka od nodularnog lijeva [30]

Posljednjih dvadesetak godina dolazi do ekspanzije proizvodnje nodularnog lijeva u sektoru debelostijenih odljevaka čija se masa kreće u rasponu od 10 do 300 tona - kao što su glavčine za vjetroagregate, brodski diesel motori, dijelovi turbina, dijelovi za teška transportna vozila ili posude za transport i konačno odlaganje nuklearnog otpada, a za očekivati je da će se ovaj trend ekspanzije nastaviti još barem sljedećih dvadeset godina [5,9,12,16,31]. S time će rasti i zahtjevi za povećanjem debljine stijenke te za povećanom kvalitetom i poboljšanim svojstvima tih odljevaka.

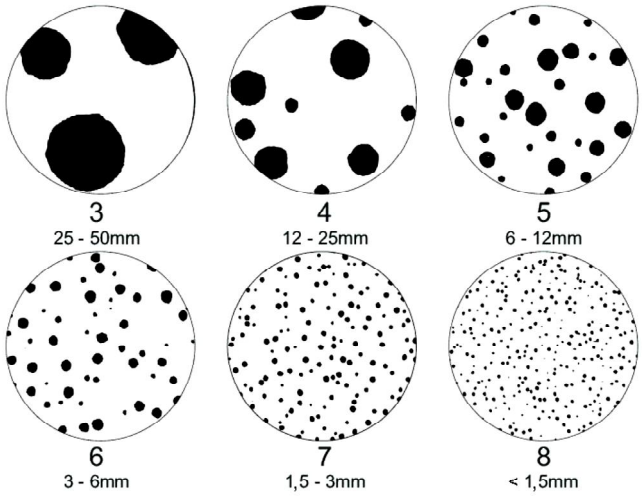
2.2.1 Klasifikacija nodularnog lijeva

Sukladno normi HRN EN ISO 945-1:2009 (Mikrostruktura željeznih lijevova – 1. dio: Razredba grafita vizualnom analizom) grafit se u nodularnom lijevu označava kao oblik VI, slika 2.3.



Slika 2.3 Klasifikacija grafita u Fe-C ljevovima sukladno HRN EN 945-1 (100:1) [32]

Ista norma propisuje normirane veličine grafitnih nodula (oblika VI) u nodularnom lijevu uz povećanje 100x, kao što je prikazano na slici 2.4.



Slika 2.4 Normirane veličine grafitnih nodula (oblik VI) u nodularnom lijevu, pri povećanju 100x [32]

Oznaka nodularnog lijeva temelji se na normi HRN EN 1560:2012. Iako za klasifikaciju nodularnog lijeva u svijetu postoji više prihvaćenih norma, Republika Hrvatska preuzela je europsku normu EN 1563:2011, koja se primjenjuje u zemljama EU. Prema toj normi (HRN EN 1563:2012) nodularni lijev se klasificira u više kvaliteta prema minimalnoj vrijednosti vlačne čvrstoće, granice razvlačenja i istezljivosti.

U tablici 2.1 prikazane su minimalne vrijednosti mehaničkih svojstava nodularnog lijeva izmjerene na ispitnim uzorcima koji su dobiveni mehaničkom obradom odvojeno lijevanih štapova, za svaku pojedinu kvalitetu.

Tablica 2.1 Normom propisane minimalne vrijednosti mehaničkih svojstava [33]

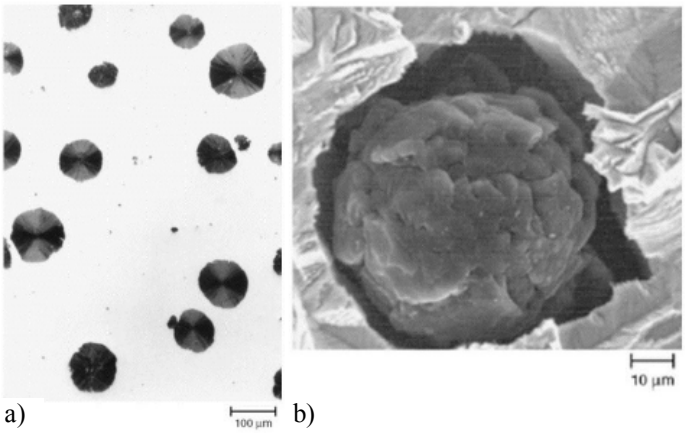
Označavanje materijala		**Vlačna čvrstoća, R_m, MPa,min.**	**Konv. granica razvlačenja, $R_{p0,2}$, MPa, min.**	**Istezljivost, A, %, min.**
Oznaka	**Broj**			
EN-GJS-350-22-LT[1)]	EN-JS1015	350	220	22
EN-GJS-350-22-RT[2)]	EN-JS1014	350	220	22
EN-GJS-350-22	EN-JS1010	350	220	22
EN-GJS-400-18-LT[1)]	EN-JS1025	400	240	18
EN-GJS-400-18-RT[2)]	EN-JS1024	400	250	18
EN-GJS-400-18	EN-JS1020	400	250	18
EN-GJS-400-15	EN-JS1030	400	250	15
EN-GJS-450-10	EN-JS1040	450	310	10
EN-GJS-500-7	EN-JS1050	500	320	7
EN-GJS-600-3	EN-JS1060	600	370	3
EN-GJS-700-2	EN-JS1070	700	420	2
EN-GJS-800-2	EN-JS1080	800	480	2
EN-GJS-900-2	EN-JS1090	900	600	2

[1)] LT (*eng. low temperature*) – žilavost pri niskoj temperaturi

[2)] RT (*eng. room temperature*) – žilavost pri sobnoj temperaturi

2.2.2 Mikrostruktura i mehanička svojstva nodularnog lijeva

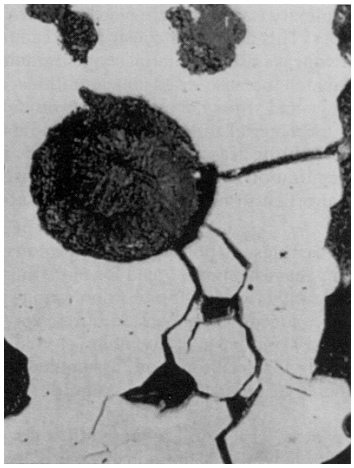
Nodularni lijev nije jedan materijal, već čitava grupa materijala unutar koje se razvojem mikrostrukture postiže širok raspon svojstava. Svojstva nodularnog lijeva određena su njegovom mikrostrukturom. Ovisno o kemijskom sastavu, brzini hlađenja i cijepljenju, ona se sastoji od metalne matrice (feritne, perlitne, bainitne, martenzitne, austenitne, ausferitne ili njihove međusobne kombinacije) i ugrađenih nodula grafita, slika 2.5.



Slika 2.5 Morfologija nodularnog lijeva: a) polirano stanje, b) SEM slika nodule grafita [25]

Upravo zbog mogućnosti postizanja različite mikrostrukture, odnosno širokog spektra svojstava, konstruktorima je omogućen odabir one vrste nodularnog lijeva koja osigurava najpovoljniju kombinaciju svojstava [29,31].

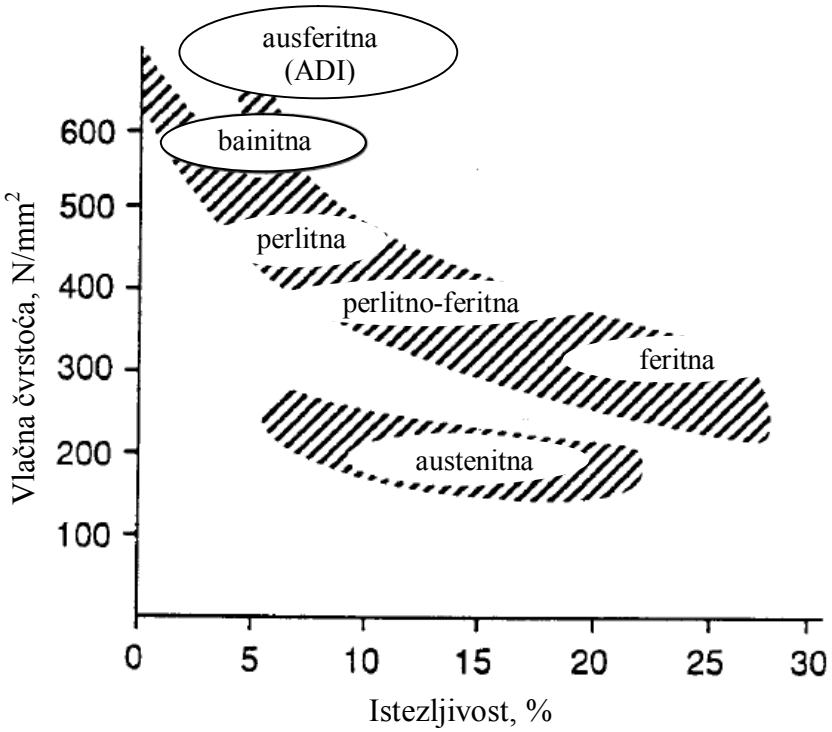
Osnovna karakteristika svih vrsta nodularnih lijevova je ugljik izlučen u obliku više ili manje idealno sferoidalnih nodula grafita. Nodule grafita sprječavaju širenje pukotina, slika 2.6, i razlog su zašto je nodularni lijev žilav. Dobivanje nodularne strukture presudno je za postizanje kvalitete i konzistentnosti nodularnog lijeva te se to u ljevaonicama konstantno kontrolira [26,34].



Slika 2.6 Djelovanje nodule grafita u sprječavanju širenja pukotine [35]

Kad je u strukturi nodularnog lijeva prisutan veliki broj nodula grafita, mehanička svojstva određena su njegovom metalnom matricom.

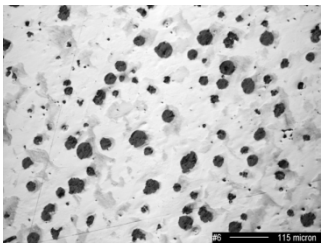
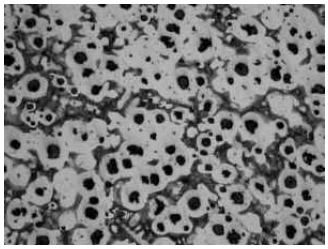
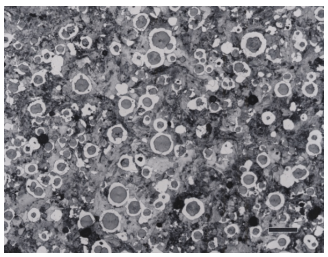
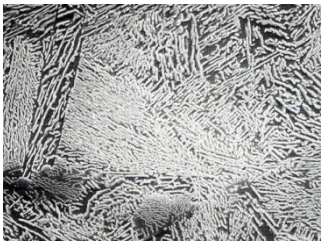
Slika 2.7 prikazuje utjecaj mikrostrukture metalne matrice na mehanička svojstva nodularnog lijeva.



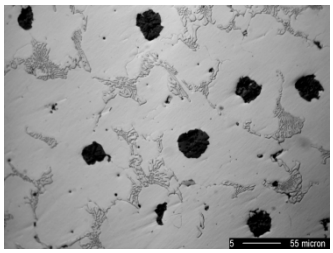
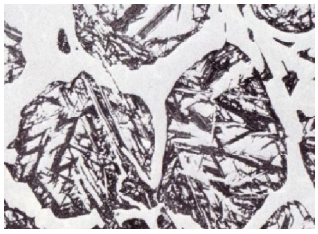
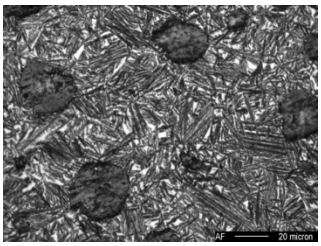
Slika 2.7 Utjecaj metalne matrice na mehanička svojstva nodularnog lijeva [20]

Važnost metalne matrice vidi se u tome što se prema njoj naziva pojedina vrsta nodularnog lijeva. Porodica nodularnog lijeva s osnovnim svojstvima prikazana je u tablici 2.2.

Tablica 2.2 Porodica nodularnog lijeva [34,36]

Vrsta nodularnog lijeva		Osnovna svojstva
Feritni		Mikrostruktura koja se sastoji od nodula grafita i feritne metalne matrice osigurava ovoj vrsti nodularnog lijeva visoku istezljivost i udarnu žilavost te osrednju vlačnu čvrstoću i tvrdoću. Feritni nodularni lijev može se koristiti u lijevanom stanju ili se može naknadno toplinski obraditi (žarenje) čime se postiže maksimalna istezljivost i žilavost pri niskim temperaturama. Ima dobru strojnu obradivost, u nekim uvjetima dobru korozijsku postojanost.
Feritno-perlitni		Najčešća vrsta nodularnog lijeva. Obično se koristi u lijevanom stanju. Mikrostruktura se sastoji od nodula grafita i feritno-perlitne metalne matrice. Svojstva su mu između feritnog i perlitnog nodularnog lijeva. Ima dobru strojnu obradivost i niske troškove proizvodnje.
Perlitni		Mikrostruktura s nodulama grafita smještenim unutar perlitne metalne matrice rezultira visokom vlačnom čvrstoćom i tvrdoćom, dobrom otpornošću na trošenje te nižom istezljivošću i udarnom žilavošću. Strojna obradivost je bolja u odnosu na čelike usporedivih fizikalnih svojstava.
Bainitni		Ova vrsta nodularnog lijeva može se dobiti legiranjem i/ili toplinskom obradom. Osnovna svojstva su povišena tvrdoća i otpornost trošenju.

Nastavak tablice 2.2.

Vrsta nodularnog lijeva		Osnovna svojstva
Austenitni		Dobiva se legiranjem nodularnog lijeva. Ima dobru otpornost na koroziju i oksidaciju, dobru čvrstoću i dimenzijsku stabilnost na povišenim temperaturama. Nemagnetičan je.
Martenzitni		Dobiva se legiranjem elementima koji sprječavaju stvaranje perlita te naknadnom toplinskom obradom. Dobivena zakaljena martenzitna struktura rezultira visokom čvrstoćom i otpornošću na trošenje te nižim vrijednostima istezljivosti i žilavosti. U lijevanom se stanju rijetko koristi jer je tvrd i krhak.
Ausferitni (ADI)		Relativno nova vrsta iz porodice nodularnih lijevova. Ima izvanrednu i jedinstvenu kombinaciju visoke vlačne i dinamičke čvrstoće, visoke žilavosti i otpornosti na trošenje te dobre strojne obradivosti. Dobiva se specijalnim postupkom toplinske obrade.

U lijevanom stanju može se postići feritna, feritno-perlitna, perlitna i austenitna metalna matrica. To su ujedno vrste iz porodice nodularnog lijeva koje imaju najširu i najdužu primjenu, s time da se austenitni nodularni lijev (visokolegirani materijal) koristi prije svega u uvjetima tražene otpornosti na visoke temperature, otpornosti na koroziju i trošenje [37].

Ostale vrste, koje se dobivaju toplinskom obradom i/ili legiranjem, imaju neka posebna svojstva koja se mogu iskorisiti za razne druge primjene. Pošto su to relativno nove vrste, njihove mogućnosti još uvijek nisu potpuno iskorištene i zastupljene u mjeri u kojoj bi mogle biti [34,36].

Osim metalnom matricom, mehanička svojstva nodularnog lijeva određena su brojem, veličinom i oblikom prisutnih nodula grafita. Veličina i broj grafitnih nodula uvelike ovise o vremenu hlađenja, odnosno debljini stijenke odljevka, ali i o svojstvima cjepiva.

Prvo, tijekom eutektičkog skrućivanja potreban je minimalan broj nodula u taljevini da se spriječi nastanak karbida i mikroporoznosti koje uzrokuju pad mehaničkih svojstava, s time da karbidi još pogoršavaju i strojnu obradivost [31]. Prema [38] minimalno potreban broj nodula koji sprječava pojavu karbida i/ili mikroporoznosti je 60 nodula/mm^2. Povećanje broja nodula smanjuje opasnost od nastanka karbida, što utječe na poboljšanje vlačne čvrstoće, granice razvlačenja i žilavosti te strojne obradivosti. Čak se i kod tankostijenih odljevaka povećanjem broja nodula može potpuno spriječiti stvaranje karbida.

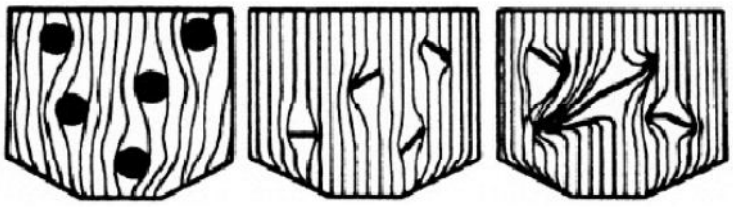
Osim na pojavu karbida i mikroporoznosti, broj nodula utječe i na udio ferita i perlita u mikrostrukturi.

Veći broj nodula rezultira većim udjelom ferita u mikrostrukturi jer se tako skraćuju putevi difuzije ugljika iz austenita na postojeće nodule pri eutektoidnoj pretvorbi, što u konačnici rezultira smanjenjem vlačne čvrstoće i granice razvlačenja te porastom istezljivosti. Broj nodula utječe i na homogenost metalne matrice. Veći broj nodula rezultira sitnijom i homogenijom strukturom [31]. Uz navedeno, broj nodula utječe i direktno na mehanička svojstva. Tako npr. veći broj nodula dovodi do povećanja dinamičke čvrstoće i izdržljivosti [39]. Općenito, visok broj nodula ukazuje na dobru metaluršku kvalitetu taljevine, međutim, potrebno je naglasiti da za svaku debljinu stijenke postoji optimalno područje broja nodula. Ukoliko broj nodula prijeđe tu optimalnu količinu, moguće je da će doći do pada svojstava.

Pod pretpostavkom da je ukupni volumni udio grafita konstantan, veći broj nodula rezultira smanjenjem njihove veličine. Bez obzira na strukturu metalne matrice, smanjenjem veličine nodula dolazi do velikog porasta istezljivosti i dinamičke izdržljivosti. Osim na povećanje istezljivosti i dinamičke izdržljivosti, smanjenje veličine nodula utječe i na povećanje vlačne čvrstoće, granice razvlačenja i udarne žilavosti. Ekperimentalno je dokazano da kod odljevaka s debljinom stijenke od 50 mm prosječna veličina nodula od 40 μm dovodi do povećanja vlačne čvrstoće za 40 MPa u odnosu na odljevke s nodulama većeg prosječnog promjera. Zbog toga za debelostijene odljevke nodularnog lijeva postoji kritični promjer koji utječe na njegova mehanička svojstva [40]. Nadalje, veći broj manjih nodula povezan je s manjom pojavom mikrosegregacija legirnih elemenata koja uzrokuje precipitaciju karbida i krhkih faza u mikrostrukturi odljevaka [29,31,41].

S povećanjem broja nodula smanjuje se njihov promjer, što rezultira nodulama pravilnijeg oblika. Oblik nodula utječe na vlačnu čvrstoću, granicu razvlačenja, istezljivost i lomnu žilavost [31]. Također utječe i na udarnu žilavost. Sa smanjenem nodularnosti grafita padaju i navedena svojstva. Što je nodula bliže idealno sferoidalnom obliku, to ona za isti volumen zauzima manju površinu u mikrostrukturi, odnosno manje utječe na slabljenje

metalne matrice, slika 2.8. To u konačnici rezultira višim vrijednostima mehaničkih svojstava [29,31,42].



Slika 2.8 Djelovanje grafitnih čestica na metalnu matricu [43]

Očito je da nastanak nodula slabe nodularnosti, vermikularnog ili listićavog grafita te eventualno degeneriranih oblika grafita utječe na smanjenje mehaničkih svojstava. Visoka žilavost i sprječavanje širenja pukotina u nodularnom lijevu osigurana je uglavnom nodularnim oblikom grafitnih čestica. Kada vlačno naprezanje lagano prijeđe vrijednost granice razvlačenja obično dolazi do odvajanja nodula od metalne matrice. S povećanjem naprezanja praznine koje sadrže grafitne nodule rastu te sraščuju. Nakon što je dosegnut određeni volumni udio, ove praznine, tj. prekidi u mikrostrukturi, postanu nestabilne te dolazi do pucanja odljevka. Što praznine više odstupaju od nodularnog oblika, one brže rastu, što je u skladu sa smanjenem žilavosti pri niskoj nodularnosti. Utjecaj perlita na ovu pojavu može se zanemariti ukoliko njegov udio ne prelazi 10 % [31]. Broj nodula, a time i nodularnost mogu se poboljšati cijepljenjem.

Na strukturu i svojstva nodularnog lijeva utječe i debljina stijenke odljevka. Što je debljina stijenke veća, brzina hlađenja je manja, odnosno vrijeme skrućivanja je duže, tablica 2.3. Na primjer, za odljevak s debljinom stijenke 200 mm vrijeme skrućivanja je 10 puta duže nego za odljevak s debljinom stijenke 10 mm.

Tablica 2.3 Odnos između debljine stijenke i vremena skrućivanja nodularnog lijeva [40]

Debljina stijenke (mm)	**Vrijeme skrućivanja (min)**	**Debljina stijenke (mm)**	**Vrijeme skrućivanja (min)**
3	0,1	100	70
kocka 25 × 25 × 25	2,5	120	120
25	10	kugla Φ 400	240
40	20	350	360
kocka 100 × 100 × 100	30	500	660
60	50		

S povećanjem vremena skrućivanja smanjuje se sposobnost nukleacije što rezultira smanjenjem broja nodula, tablica 2.4. Uslijed smanjenja broja nodula dolazi do porasta

veličine nastalih nodula i pada udjela nodula idealno sferoidalnog oblika. Smanjuje se udio ferita u strukturi, a mikrosegregacije su sve izraženije.

Tablica 2.4 Odnos između debljine stijenke i broja nodula [40]

Debljina stijenke (mm)	**Broj nodula (nodula/mm^2)**
3	800-1000
9	200-400
Φ 30	150-200
Φ 50	100-160
Φ 100	60-100
Φ 125	40-70
Φ 300	10-30

Napomena: Vrijedi za lijevanje u pijesak uz standardno cijepljenje

Dakle, s povećanjem debljine stijenke dolazi do pada mehaničkih svojstava, osobito vlačne čvrstoće, istezljivosti i dinamičke izdržljivosti. S druge strane, kako se stijenka stanjuje, povećava se brzina hlađenja. Time se dobiva sitnozrnata mikrostruktura, ali se mogu pojaviti i karbidi. Stoga je kod tankostijenih odljevaka taljevinu potrebno pojačano cijepiti i to što kasnije, kako bi se stvorio što veći broj nodula [37,40,44].

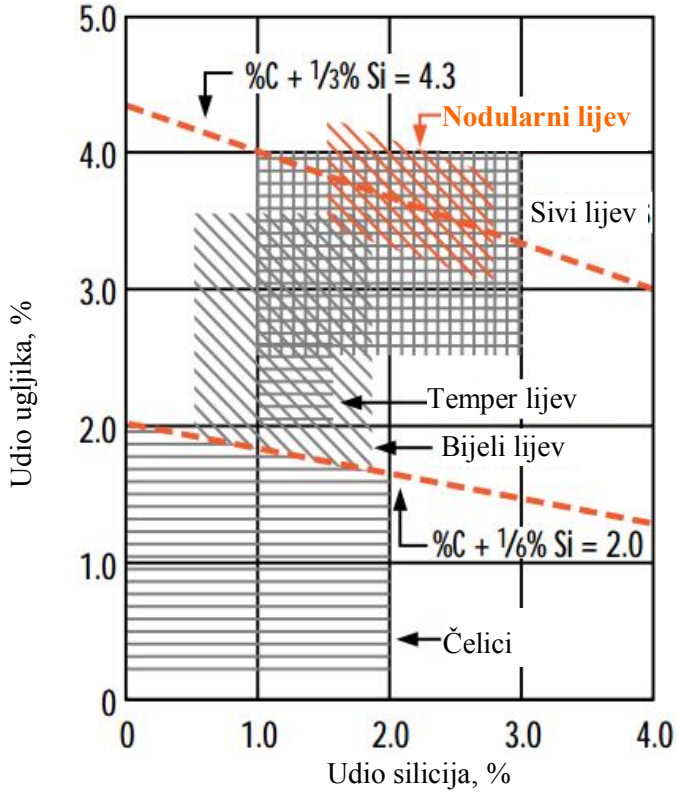
2.2.3 Kemijski sastav nodularnog lijeva

Kemijski sastav je važan faktor koji utječe na oblik grafita i strukturu metalne matrice u nodularnom lijevu, a određuje se u ovisnosti o debljini stijenke i zahtijevanim mehaničkim svojstvima. U nastavku se daje sažeti prikaz utjecaja stalnih, legirajućih i pratećih elemenata na mehanička svojstva nodularnog lijeva.

2.2.3.1 Utjecaj stalnih elemenata

Ugljik i silicij

Na slici 2.9 prikazan je položaj nodularnog lijeva unutar skupine željeznih lijevova obzirom na udio ugljika i silicija. Utjecaj ovih elemenata, naročito silicija ima značajan utjecaj na postizanje određene mikrostrukture i svojstava.



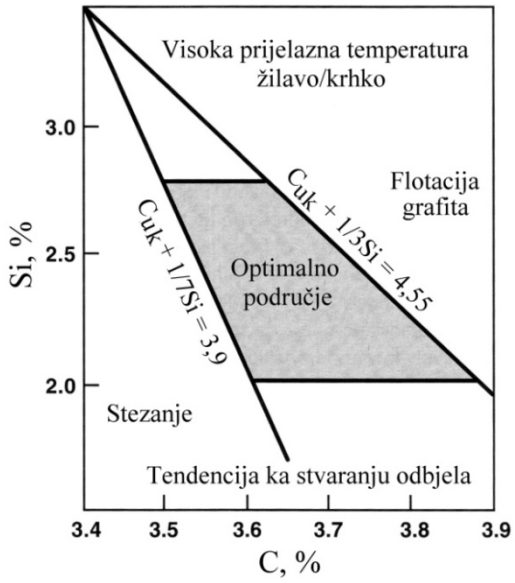
Slika 2.9 Podjela željeznih lijevova obzirom na udio ugljika i silicija [45]

Udio ugljika, silicija i fosfora može se promatrati zajedno kao vrijednost ekvivalenta ugljika, CE. Postoji nekoliko formula za određivanje ekvivalenta ugljika. Najčešće primjenjivana formula za ekvivalent ugljika dana je jednadžbom:

$$CE = \%\,C + \frac{\%Si}{3} + \frac{\%P}{3} \qquad (2.1)$$

Kada je CE jednak 4,3 nodularni lijev ima eutektički sastav, a odstupanje od te veličine mjera je relativne količine eutektika. Ako je vrijednost ekvivalenta ugljika niža od 4,3 (podeutektička legura) prva faza koja nastaje pri skrućivanju je primarni austenit, a ako je vrijednost ekvivalenta ugljika veća od 4,3 (nadeutektička legura) prva faza koja se izlučuje je primarni grafit. Ekvivalent ugljika ne može se mjeriti, već samo izračunati iz poznatog kemijskog sastava.

Optimalni udio ugljika i silicija može se odrediti iz Handersonovog dijagrama, slika 2.10.



Slika 2.10 Optimalno područje ugljika i silicija u proizvodnji nodularnog lijeva [28]

Iz dijagrama na slici 2.10 može se zaključiti da se optimalni udio ugljika kreće u granicama od 3,5 % do 3,9 %, ovisno o udjelu silicija. Više vrijednosti udjela ugljika preferiraju se za tankostijene (< 5 mm), a niže vrijednosti za debelostijene (> 50 mm) odljevke, tablica 2.5.

Tablica 2.5 Preporučene granične vrijednosti udjela silicija i ugljika u ovisnosti od debljine stijenke za sprječavanje flotacije grafita [46]

Metalna matrica		**Debljina stijenke**					
		< 25 mm		**od 25 do 50 mm**		**> 50 mm**	
		% C	**% Si**	**% C**	**% Si**	**% C**	**% Si**
lijevano stanje	feritna	3,7	2,8	3,6	2,5	3,6	2,1
	feritno-perlitna	3,8	2,5	3,7	2,1	3,6	2,1
	perlitna	3,8	2,5	3,7	2,1	3,6	2,1
žareno stanje	feritna	3,7	2,5	3,7	2,4	3,6	2,1
	feritno-perlitna	3,7	2,4	3,7	2,1	3,6	2,1
	perlitna	3,7	2,2	3,7	2,1	3,6	2,1

Kombinacija visokih vrijednosti ekvivalenta ugljika i niskih brzina hlađenja može rezultirati flotacijom i degeneracijom grafita, što ima negativan učinak na mehanička svojstva nodularnog lijeva. Kod tankostijenih odljevaka ne postoji opasnost od flotacije, zbog čega se preferiraju više vrijednosti ekvivalenta ugljika u cilju izbjegavanja stvaranja karbida. Visoke vrijednosti udjela ugljika povećavaju ekspanziju tijekom skrućivanja. U većini slučajeva nodularni lijev ima sastav blizu eutektičkog [28].

Optimalne vrijednosti udjela **silicija** kreću se u granicama od 2 % do 3 %, ovisno o udjelu ugljika (potrebno je postići optimalnu vrijednost CE). Silicij je jak grafitizator, što znači da sprječava stvaranje karbida. Osim toga, silicij potpomaže, tj. promovira stvaranje ferita. Silicij značajno povisuje vlačnu čvrstoću, granicu razvlačenja i istezljivost feritnih vrsta nodularnog lijeva u lijevanom stanju. Isto tako, silicij povećava tvrdoću feritnom nodularnom lijevu, osobito u toplinski obrađenom stanju pošto djeluje na očvršćivanje ferita. Kako silicij povećava vlačnu čvrstoću i tvrdoću nodularnog lijeva, tako istovremeno smanjuje žilavost. Ovaj utjecaj na žilavost naročito je važan kod feritnih vrsta nodularnog lijeva, dok je kod feritno-perlitnih ljevova manje izražen obzirom da je kod tih ljevova žilavost ionako smanjena uslijed pojave perlita u metalnoj matrici [28]. Pri većim udjelima silicija (> 3 %) iako dolazi do porasta granice razvlačenja, znatno se smanjuju žilavost i istezljivost.

Mangan

Mangan je element koji pospješuje stvaranje perlita i karbida. Prisustvo eutektičkih karbida u mikrostrukturi utječe na smanjenje vlačne čvrstoće, istezljivosi i udarne žilavosti. U cilju izbjegavanja stvaranja karbida, potrebno je udio Mn održavati što nižim (0,1 % – 0,2 %) [47]. Udio mangana određen je udjelom silicija i debljinom stijenke odljevka. U tankostijenim odljevcima (do 30 mm) sklonost mangana prema stvaranju karbida može se smanjiti povećanjem udjela silicija. Međutim, kod debelostijenih odljevaka utjecaj mangana na stvaranje karbida ne može se kontrolirati udjelom silicija jer mangan segregira u taljevinu koja zadnja skrućuje. Pri tome dolazi do stvaranja karbida po granicama zrna te može doći do izrazitog porasta udjela mangana.

Sumpor

Sumpor pospješuje stvaranje karbida te utječe na formiranje oblika izlučenog grafita. Optimalni udio sumpora kreće se u granicama od 0,008 % do 0,015 %. Budući da se nodularni lijev proizvodi obradom taljevine predlegurama na bazi magnezija, a magnezij ima veliki afinitet prema sumporu, radi dobivanja nodularne strukture udio sumpora u primarnoj

taljevini mora se održavati niskim. Naime, reakcijama magnezija sa sumporom smanjuje se raspoloživi udio magnezija za modifikaciju oblika grafita, što može rezultirati nastankom vermikularnog, listićavog i degeneriranih oblika grafita te dovesti do pada mehaničkih svojstava. Isto tako, magnezij sa sumporom stvara određene spojeve (MgS i $MgSiO_3$) koji rezultiraju stvaranjem čestica troske koje plivaju u taljevini i mogu uzrokovati stvaranje uključaka u odljevku.

S druge strane, ni preniski udjeli sumpora nisu poželjni (< 0,005 %). Kako čestice magnezijeva sulfida predstavljaju pogodna mjesta za nukleaciju nodularnog grafita, taljevina s preniskim udjelom sumpora slabo će reagirati na nodulaciju i naknadno cijepljenje, što je vidljivo u niskom broju nodula po jedinici površine i većoj sklonosti nastanku karbida [28].

Fosfor

Fosfor je nepoželjan element u nodularnom lijevu i treba ga održavati što je moguće nižim, po mogućnosti ispod 0,03 %. Iako ne utječe na oblik izlučenog grafita, jako nepovoljno utječe na mehanička svojstva. Fosfor uzrokuje krhkost nodularnog lijeva stvarajući niže taljivi fosfidni eutektik koji se izlučuje po granicama eutektičkih ćelija kao tvrda i krhka faza. Fosfor, uz mangan, također stabilizira perlit, čime se povećava tvrdoća i čvrstoća te smanjuje istezljivost i žilavost [28].

2.2.3.2 Utjecaj nodulatora

Da bi se postigla nodularna struktura potrebno je provesti modifikaciju oblika izlučenog grafita obradom primarne taljevine predlegurama koje sadrže nodulatore. Nodulatori se prema jačini sferoidizirajućeg djelovanja dijele u tri grupe [48]:

1. grupa: Mg, Y, Ce, Ca i La, (Pr, Sm, Dy, Yb, Ho, Er)
2. grupa: Ba, Li, Cs, Rb, Sr, Tu, K, Na
3. grupa: Al, Zn, Cd, Sn.

Osnovne zajedničke karakteristike najjačih nodulatora (prva i druga grupa) su sljedeće: imaju jak afinitet prema kisiku i sumporu. Dodani u primarnu taljevinu najprije je snažno dezoksidiraju i odsumpore; imaju nisku topivost u željezu, snažno naginju segregaciji tijekom skrućivanja i imaju određeni afinitet prema ugljiku (tvore karbide).

Od svih navedenih elemenata modifikacija se najčešće provodi predlegurama čiji je glavni sastojak magnezij. ***Magnezij*** ima najjače sferoidizirajuće djelovanje te rezultira

najboljim oblikom nodula grafita, stoga nodularni lijev proizveden čistim magnezijem ima najbolja mehanička svojstva. Valja napomenuti da kada se Mg koristi kao nodulator, elementi treće grupe mogu imati štetni utjecaj na postizanje nodularnog oblika grafita [48]. Magnezij dodan u primarnu taljevinu najprije dezoksidira i odsumpori taljevinu prije stvaranja uvjeta potrebnih za nodulaciju grafita. Na taj se način smanjuje udio magnezija raspoloživog za nodulaciju grafita. Ovisno o udjelu sumpora u primarnoj taljevini, potreban udio magnezija za stvaranje potpuno nodularne strukture grafita kreće se u granicama od 0,02 % do 0,06 % [28,47].

Ostvareni rezidualni udio magnezija ima značajan utjecaj na mikrostrukturu, a time i na mehanička svojstva nodularnog lijeva. Ukoliko je udio sumpora i kisika u taljevini nizak tada je već približno 0,018 % magnezija dovoljno za formiranje potpuno nodularne strukture grafita [48]. Međutim, ciljani udio rezidualnog magnezija u praksi kreće se u granicama od 0,035 % do 0,055 %. Ako je udio rezidualnog magnezija previsok (> 0,06 %) postoji velika opasnost od stvaranja karbida, poroznosti i troske [28]. Ovaj rizik pojačava se s porastom brzine skrućivanja i smanjenjem broja nodula. Zbog toga je potrebno primijeniti adekvatno cijepljenje taljevine. Nizak rezidualni udio magnezija rezultira nedovoljnom modifikacijom grafita (opasnost od stvaranja vermikularnog i listićavog grafita), odnosno smanjenom nodularnosti i broja grafitnih nodula. U konačnici se to odražava na pad svih mehaničkih svojstava [29].

Kao nodulator vrlo se često koristi i ***cerij***. Za razliku od magnezija, cerij nije lako ispariv pa dodan u taljevinu neće uzrokovati snažne i burne reakcije te nastajanje dima karakterističnog za obradu taljevine magnezijem. Nadalje, cerij stvara mnogo stabilnije okside i sulfide, zbog čega postoji daleko manja sklonost odgoru i stvaranju troske. Kada se cerij primjenjuje kao primarni nodulator, dovoljan je rezidualni udio cerija od približno 0,035 % za formiranje nodularnog grafita u nadeutektičkim željeznim lijevovima [28]. Međutim, budući da je cerij jak karbidotvorac i znatno je osjetljiviji na pojavu karbida u lijevanom stanju, primarna taljevina ne smije imati visok udio ugljika (> 3,8 %), a zahtijeva se i primjena adekvatnog cijepljenja. Zbog navedenih razloga cerij se ne upotrebljava kao primarni nodulator, već kao komponenta rijetkih zemalja (RE) u FeSiMg predlegurama. Uobičajni udio elemenata rijetkih zemalja u FeSiMg predlegurama kreće se u granicama od približno 0,5 % do 1,0 %, čime se značajno povećava broj nodula. Prekomjerni udio elemenata rijetkih zemalja u nodularnom lijevu je štetan jer uzrokuje degeneraciju grafita tijekom skrućivanja. Kao i ostali elementi rijetkih zemalja, cerij je koristan u kontroli djelovanja subverzivnih (antinodularizirajućih) elemenata (olovo, arsen, titan, antimon itd.). Rezidualni udio cerija od

približno 0,005 % obično je dovoljan da spriječi štetno djelovanje subverzivnih elemenata [28,29].

2.2.3.3 Utjecaj legirnih elemenata

Bakar

Bakar je grafitizirajući element koji pospješuje stvaranje perlita i ne promovira stvaranje karbida. Premda je maksimalna topivost bakra u nodularnom lijevu približno 2,5 %, obično se ograničava na približno 1,5 % kako bi se izbjegao njegov utjecaj na nodularnost. Već je udio od 0,82 % Cu dovoljan da se ostvari potpuno perlitna mikrostruktura. U feritnom nodularnom lijevu udio bakra ograničava se na 0,03 %. U odnosu na mangan bakar je 5–10 puta efikasniji u stvaranju perlita i ne postoji opasnost od nastanka karbida kao u slučaju dodatka mangana. Zbog promoviranja stvaranja perlita, bakar povisuje vlačnu čvrstoću i tvrdoću, ali smanjuje istezljivost i udarni rad loma te podiže prijelaznu temperaturu žilavo/krhko [22,28].

Kositar

Kositar je snažan promotor perlita i ne promovira stvaranje karbida. Mehanizam djelovanja je identičan kao kod bakra. U odnosu na bakar, kositar je približno 10 puta efikasniji u stvaranju perlita te je za postizanje potpuno perlitne strukture, ovisno o debljini stijenke odljevka, potrebno dodati tek između 0,03 % i 0,08 % kositra. Udio kositra > 0,1 % nije poželjan jer nastali sloj oko grafitnih nodula, koji predstavlja difuzijsku barijeru za ugljik, postaje relativno debeo i krhak, što negativno utječe na mehanička svojstva. Budući da pospješuje stvaranje perlita, kositar povisuje vlačnu čvrstoću i tvrdoću, ali snizuje istezljivost i udarni rad loma. Za dobivanje feritnog nodularnog lijeva dozvoljen je udio kositra od 0,01 % [28].

Često se u proizvodnji perlitnog nodularnog lijeva koriste kositar i bakar zajedno jer se njihovo djelovanje na povećanje tvrdoće odljevaka nadopunjava. Najviši dozvoljeni udio (1,5 % Cu, odnosno 0,08 % Sn) ne smije se prekoračiti ni za jedan element [49].

Molibden

Molibden povisuje prokaljivost, vlačnu čvrstoću na sobnoj i visokim temperaturama, granicu razvlačenja, otpornost na lom, puzanje i toplinski umor nodularnog lijeva. Negativno utječe na istezljivost i udarni rad loma. Spada u grupu elemenata s visokom sklonošću

stvaranju štetnih interćelijastih karbida. Ima specifičan utjecaj na karakteristične temperature tijekom skrućivanja i nastalu mikrostrukturu. Kod udjela od 0,1 % do 0,3 % molibden promovira stvaranje ferita, dok kod udjela većeg od 0,3 % promovira stvaranje perlita [47].

Nikal

Nikal je grafitizirajući element koji povisuje prokaljivost (u granicama od 0,5 % do 4 %), poboljšava svojstva feritnog nodularnog lijeva pri niskim temperaturama, poboljšava vlačnu čvrstoću nodularnog lijeva s niskim udjelom silicija te pospješuje stvaranje austenitne metalne matrice (u granicama od 18 % do 36 %). U feritnom nodularnom lijevu povećava granicu razvlačenja i vlačnu čvrstoću bez štetnog utjecaja na udarni rad loma. Zbog toga se primjenjuje kao zamjena za silicij u onim kvalitetama gdje se zahtijeva visoka čvrstoća i udarni rad loma [28].

2.2.3.4 Utjecaj subverzivnih elemenata

Postoji niz elemenata koji već u minimalnim udjelima otežavaju stvaranje nodula grafita. To su: aluminij, antimon, arsen, bizmut, kadmij, olovo, titan, cirkonij i selen. Navedeni su elementi uglavnom snažni površinsko aktivni elementi koji se nastoje koncentrirati na graničnoj površini grafit/taljevina i grafit/kruta faza, zbog čega imaju značajan utjecaj na morfologiju grafita [28]. Moguće je da ti elementi u određenom udjelu doprinose nodularnosti i povećanju broja nodula, no kada njihov udio prijeđe graničnu vrijednost onemogućavaju rast pravilnih nodula grafita (uzrokuju degeneraciju grafita) te time dovode do pada mehaničkih svojstava. Prema [48] ovisno o mehanizmu štetnog djelovanja, ovi se elementi mogu podijeliti u tri grupe, tablica 2.6.

Tablica 2.6 Klasifikacija subverzivnih elemenata [48]

Tip	**Element**	**Mehanizam štetnog djelovanja**
konzumirajući	S, O, Se, Te	1. Reagiraju s Mg i troše ga 2. Imaju štetno djelovanje sami po sebi
segregirajući	Ti, Al, B, As, Sn, Sb	1. Talože se na graničnoj površini taljevina/grafit, narušavaju uvjete za rast nodula grafita 2. Segregiraju po granicama austenita, snizuju temperaturu tališta austenita oko nodule
mješoviti	Pb, Bi	1. Reagiraju s Mg, Ce i Y, troše nodulatore 2. Segregiraju po granicama austenita, snizuju temperaturu tališta austenita, razaraju austenitnu ovojnicu

Štetno djelovanje imaju i elementi koji se koriste kao nodulatori. Tako magnezij, element koji je neophodan za postizanje nodularne strukture, u previsokom udjelu negativno utječe na morfologiju grafita. Udjeli rezidualnog magnezija iznad 0,1 % rezultiraju stvaranjem interćelijastog filma ili vermikularnog i listićavog grafita u debelostijenim odljevcima. Isto tako, cerij se često koristi kako bi se nodularnom lijevu povećao broj nodula, međutim, ako njegov udio prijeđe određenu granicu, osobito u debelostijenim odljevcima, uzrokuje tvorbu chunky grafita. Osim cerija, slično djelovanje imaju i ostali elementi rijetkih zemalja. U određenom udjelu pozitivno djeluju na oblik i broj nodula grafita, no kad je njihov udio previsok djeluju štetno – uzrokuju degeneraciju grafita.

Maksimalni udio ***aluminija*** u nodularnom lijevu trebao bi biti < 0,03 % jer pospješuje stvaranje vermikularnog grafita te utječe na nastanak mikroporoznosti [50].

Antimon u udjelima iznad 0,004 % onemogućuje stvaranje nodularnog grafita, posebno u debelostijenim odljevcima [28]. Nakuplja se na površini grafitnih nodula i reagira s magnezijem, što umanjuje efikasnost magnezija. Antimon je efikasan u sprječavanju sklonosti cerija prema stvaranju chunky grafita u debelostijenim odljevcima. Antimon spada u grupu elemenata koji snažno promoviraju stvaranje perlita.

Bizmut u udjelima iznad 0,003 % pospješuje stvaranje interćelijastog listićavog grafita te uzrokuje pad mehaničkih svojstava. Međutim, s druge strane, mali udjeli bizmuta snažno promoviraju nukleaciju grafita, što rezultira većim brojem nodula grafita. Bizmut je često sastavni dio cjepiva gdje je njegov udio uravnotežen dodatkom elemenata rijetkih zemalja. Interakcijom bizmuta i elemenata rijetkih zemalja stvaraju se intermetalni spojevi koji mogu biti mjesta heterogene nukleacije grafita [51].

Kadmij potiče stvaranje listićavog grafita zbog čega se njegov udio u nodularnom lijevu ograničava na < 0,002 % [28].

Olovo već pri udjelu od 0,002 % može rezultirati nastankom listićavog grafita [28]. Ovaj efekt izraženiji je u debelostijenim odljevcima.

Primjenom FeSiMg predlegure za obradu koja sadrži cerij može se neutralizirati štetno djelovanje navedenih elemenata.

Titan pospješuje stvaranja vermikularnog grafita. Negativan utjecaj titana izraženiji je u debelostijenim odljevcima. Sam titan nema jako štetno djelovanje, ali se njegovim dodatkom pojačava štetno djelovanje As, Sb, Pb i Bi jer onemogućuje stvaranje spojeva između tih elemenata [48] i tako povećava njihov udio u nodularnom lijevu. Zbog štetnog djelovanja, udio titana trebao bi biti < 0,035 % [22].

Cirkonij pospješuje stvaranje vermikularnog grafita, zbog čega se njegov udio u nodularnom lijevu ograničava na < 0,01 % [50].

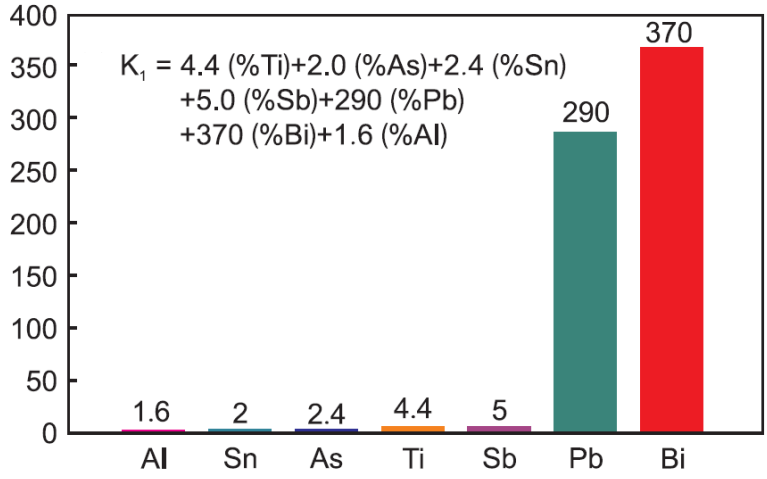
Selen pospješuje stvaranje karbida i onemogućuje stvaranje nodularnog grafita. Iz tog je razloga potrebno održavati udio selena manjim od 0,002 % [28].

Negativan utjecaj većine subverzivnih elemenata može neutralizirati dodatkom cerija ili elemenata rijetkih zemalja. Isto tako, pošto i previsok udio RE može uzrokovati degeneraciju grafita, osobito kod debelostijenih odljevaka, dodatak određenog udjela subverzivnih elemenata može neutralizirati njihovo negativno djelovanje i tako spriječiti degeneraciju grafita. Mogućnost međusobne neutralizacije objašnjava se stvaranjem stabilnih intermetalnih spojeva između elemenata obje skupine (koji također djeluju kao nukleacijska mjesta za grafit) i činjenicom da se ti elementi adsorbiraju na granici taljevina/grafit [2].

Utjecaj subverzivnih elemenata može se izraziti vrijednošću Thielman-ovog faktora K_1 koji je dan izrazom [3,20,22]:

$$K_1 = 4{,}4\ (\%\ \mathrm{Ti}) + 2{,}0\ (\%\ \mathrm{As}) + 2{,}4\ (\%\ \mathrm{Sn}) + 5{,}0\ (\%\ \mathrm{Sb}) + 290\ (\%\ \mathrm{Pb}) + 370\ (\%\ \mathrm{Bi}) + 1{,}6\ (\%\ \mathrm{Al}) \qquad (2.2)$$

Ovaj faktor obuhvaća sve subverzivne elemente i iskazuje jačinu njihovog djelovanja, što se može dobro vidjeti na slici 2.11.



Slika 2.11 Utjecaj subverzivnih elemenata na K_1 faktor [3]

Vidljivo je da najnegativniji utjecaj na morfologiju grafita imaju Pb i Bi. Posebno je taj negativan utjecaj izražen kad su prisutna oba elementa. Poznavanje K_1 faktora vrlo je bitno

radi zadovoljavanja tražene nodularnosti. Da bi nodularnost bila zadovoljavajuća, u nodularnom lijevu mora biti > 80 % nodularnog i < 20 % vermikularnog grafita, bez prisustva lamelarnog (listićavog) grafita [3]. Kada je $K_1 = 1 \pm 0{,}0625$ nema potrebe za korekcijom sastava taljevine, odnosno nodularnom lijevu je osigurana nodularnost iznad 85 %. Antinodularizirajući učinak navedenih elemenata može se spriječiti dodatkom elemenata rijetkih zemalja sve do $K_1 = 2{,}0$. Kada je $K_1 < 1{,}2$ dodatak RE poboljšava nodularnost, mada nije obavezan, dok se kod $K_1 > 1{,}2$ obavezno se moraju dodati RE [3,20,22] radi osiguranja potrebne nodularnosti.

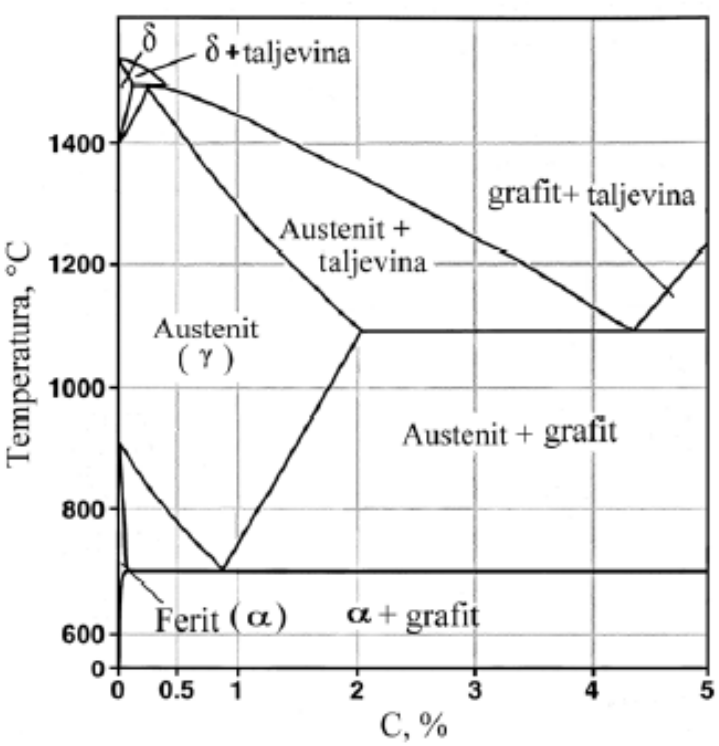
Kritični udjeli nekih subverzivnih elemenata dani su u tablici 2.7. Ovo su literaturni podaci o udjelima do kojih se došlo tijekom zadnjih četerdeset godina u raznim istraživanjima i predstavljaju one udjele pri kojima navedeni elementi još uvijek ne dovode do degeneracije grafita i pada mehaničkih svojstava. Vidljivo je da se kritični udjeli razlikuju, pogotovo u usporedbi s novijim rezultatima. Također, potrebno je napomenuti da kritični udio uvelike ovisi i o ostalom kemijskom sastavu i o debljini stijenke odljevka.

Tablica 2.7 Kritični udjeli najučestalijih subverzivnih elemenata u nodularnom lijevu

Element	**Kritična vrijednost**										
Bi	0,003	0,003	0,003	0,03	0,003- 0,004	0,002	0,02	0,002	0,002	0,001-0,03	0,01
Pb	0,004-0,009	0,009	0,009	0,098	0,002-0,009	0,002	0,005	0,002	0,002	0,002-0,011	0,005
Sb	0,025	0,004	0,026	0,09		0,01	0,02	0,002		0,002-0,026	0,01
Sn	0,13	0,04	0,01			0,005	0,02	0,15	0,01-0,08	0,005-0,13	0,15
As	0,125	0,09	0,08			0,02	0,05	0,02		0,02-0,125	0,01
Te						0,002		0,02	0,01-0,08	0,002-0,08	0,005
Se						0,03		0,03		0,03	0,002
B						0,005	0,01	0,15		0,005-0,01	0,01
Al	0,21	0,15	0,3			0,08	0,1			0,08-0,3	0,2
Ti	0,04	0,08	0,04	0,08		0,04	0,06		0,08	0,04-0,1	0,2
V						0,05	0,06			0,05	0,02
Zr						0,01				0,01-0,1	0,01
Mg										0,08-0,1	0,03-0,06
Ce							0,02			0,02	0,02
Izvor	[52]	[53]	[23]	[54]	[55]	[56]	[57]	[58]	[59]	[60]	[22]

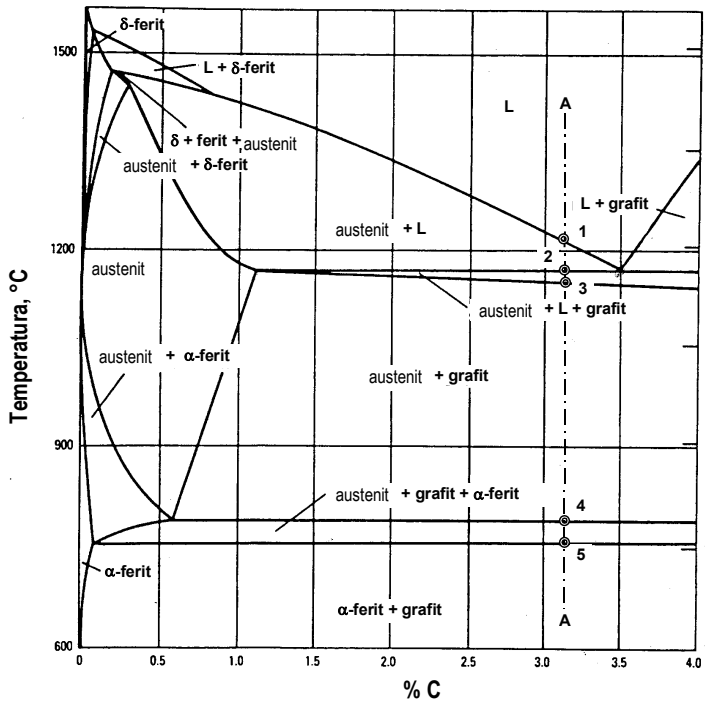
2.2.4 Skrućivanje nodularnog lijeva

Osnova za proučavanje skrućivanja željeznih lijevova s grafitom, pa tako i nodularnog lijeva je ravnotežni Fe-C dijagram, slika 2.12. Željezni lijevovi mogu skrućivati stabilno s fazama austenit (γ) i grafit (G) (slika 2.12) ili metastabilno s fazama austenit (γ) i cementit (Fe_3C).



Slika 2.12 Ravnotežni Fe-C dijagram [29]

Pošto je nodularni lijev kompleksna legura koja uvijek sadrži određeni udio Si, za praćenje skrućivanja nodularnog lijeva potrebno je promatrati ternarni Fe-C-Si fazni dijagram, slika 2.13. Naime, dodavanje Si mijenja ravnotežni Fe-C dijagram smanjujući udio ugljika u eutektičkoj točci. Povećanjem udjela silicija za 1 % snižava eutektički sastav za 0,31 % C.



Slika 2.13 Ternarni Fe-C-Si fazni dijagram pri 2,5 % Si [62]

U nastavku je ukratko opisano skrućivanje podeutektičkog nodularnog lijeva. Skrućivanje započinje dostizanjem likvidus temperature (točka 1). Daljnjim hlađenjem ispod likvidus temperature započinje izlučivanje primarnih austenitnih dendrita iz taljevine. Zbog izlučivanja primarnog austenita (ɣ′), u kojem je ograničena topivost ugljika, u preostaloj se taljevini povećava koncentracija ugljika sve do temperature 1178 °C (točka 2). Ispod ove temperature slijedi skrućivanje preostale taljevine binarnom eutektičkom reakcijom tijekom koje nastaju kristali eutektičkog austenita i grafita, što se završava pri točci 3 – solidus temperatura. Nakon konačnog skrućivanja mikrostruktura je sastavljena od primarnog austenita i eutektika austenit - grafit (γ + G). Oba mikrostrukturna konstituenta sadrže austenit, u kojem se daljnjim hlađenjem mijenja topivost ugljika uzduž linije austenit/austenit + grafit. Dolazi do prezasićenosti austenita ugljikom, što uzrokuje izlučivanje sekundarnog grafita na postojećem eutektičkom grafitu. Daljnjim padom temperature austenit je nepostojan te pri temperaturi eutektoidne pretvorbe (točka 4) dolazi do početka pretvorbe austenita u ferit i grafit ($\gamma \rightarrow \alpha$+G) i/ili perlit ($\gamma \rightarrow (\alpha+Fe_3C)$), što se završava pri točci 5 [62].

2.2.4.1 Nukleacija i rast austenita i grafita

Nodularni lijev najčešće ima eutektički ili podeutektički sastav pa mikrostuktura koja nastaje tijekom skrućivanja prolazi kroz slične kristalizacijske procese kao i ona kod sivog lijeva. Međutim, u odnosu na sivi lijev, nodularni lijev ima značajno veće pothlađenje, njegovo skrućivanje dosta je pomaknuto od ravnotežnog stanja i vrlo lako podliježe devijaciji sastava te je rast eutektika razdvojen. Također, nodule grafita ne rastu u direktnom kontaktu s taljevinom kao što je to slučaj kod rasta listićavog grafita pa je temperaturni interval eutektičkog skrućivanja znatno veći [48].

Tijekom skrućivanja nodularnog lijeva moraju nukleirati barem dvije faze. U uvjetima stabilnog skrućivanja to su austenit i grafit, dok su kod metastabilne nukleacije to austenit i karbidi. U nekim uvjetima mogu nukleirati i rasti sve tri faze tijekom skrućivanja. Za dobivanje kvalitetnih odljevaka od nodularnog lijeva potrebno je osigurati stabilno skrućivanje te nodularnu morfologiju grafita, po mogućnosti bez prisustva karbida.

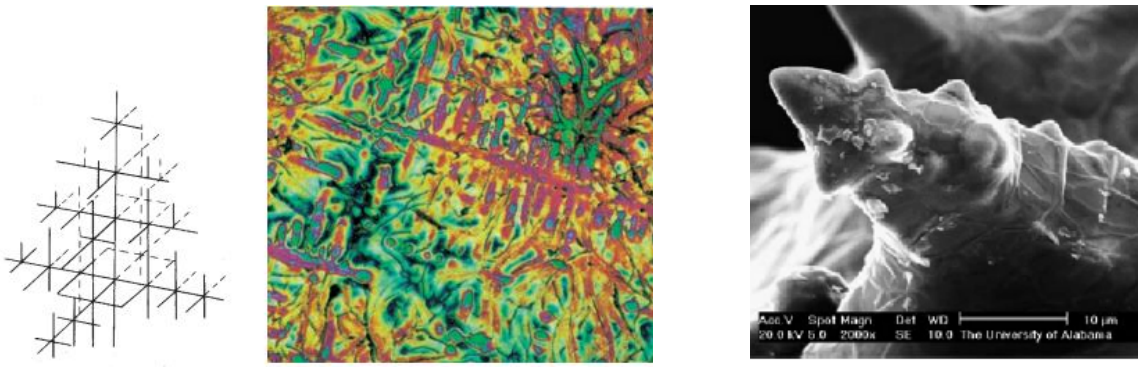
Nukleacija grafita i austenita odvija se heterogenim procesom i za njihovu nukleaciju potrebna su nukleacijska mjesta kompatibilna s njihovom kristalografskom strukturom [2]. Iako je proučavanje nukleacije i rasta austenita dugo bilo podređeno proučavanju uvjeta koji dovode i načina na koji skrućuje grafit, istraživanjima je dokazano da morfologija austenitnih dendrita ima utjecaj na strukturu, kvalitetu i svojstva nodularnog lijeva te da austenit ima važan utjecaj na sam proces skrućivanja. Prema Van der Velde [63] morfologija austenita predstavlja pokretačku silu za stvaranje ostalih faza uključujući grafit; a grananje i rast austenita utječu na konačnu morfologiju, veličinu i raspodjelu nodula grafita. Također navodi da se kontrolom količine i morfologije austenita može utjecati na dobivanje visokokvalitetnog nodularnog lijeva.

2.2.4.2 Nukleacija i rast austenita

Austenit će najprije nukleirati na mjestima osiromašenim ugljikom. Elementi kao što su Ti, V i Al učinkoviti su u povećanju broja γ-dendrita, stvaranjem raznih nitrida, karbonitrida i karbida koji mogu poslužiti kao nukleacijska mjesta za kristalizaciju austenita [1,2]. Dvije su osnovne skupine austenitnih dendrita: primarni dendriti koji nukleiraju kao prva faza pri skrućivanju podeutektičog nodularnog lijeva pri ravnotežnim ili neravnotežnim uvjetima skrućivanja te eutektički dendriti koji nukleiraju neovisno o grafitu (razdvojeni eutektik) tijekom eutektičkog skrućivanja [48]. U podeutektičkom nodularnom lijevu s brzinama hlađenja od 5 °C/min do 20 °C/min primarni austenit će nukleirati pri pothlađenju

od 12 °C do 17 °C. Kratko vrijeme držanja prije hlađenja ili male brzine hlađenja rezultirat će najnižim pothlađenjem i ravnotežnim skrućivanjem u centru odljevka dok će suprotno rezultirati stubičastim rastom uzduž stijenki kalupa. Kao nukleacijska mjesta mogu također djelovati stijenke kalupa i čestice unutar taljevine [1]. Osim toga, utvrđeno je da u nadeutektičkom nodularnom lijevu austenit može nukleirati na primarnom grafitu. Također je utvrđeno da i u podeutektičkom nodularnom lijevu austenit može nukleirati na grafitu, ali je potrebno puno veće pothlađenje. S druge strane, nukleacija grafita na austenitu nije moguća, vjerojatno zbog veće površinske energije između taljevine i grafita nego između taljevine i austenita. Također, austenit ima jednostavnu strukturu, dok je struktura grafita jako složena [1,64].

Nakon nukleacije slijedi rast austenita, odnosno grafita ovisno o vrsti nodularnog lijeva. Kod podeutektičkog nodularnog lijeva sve do dostizanja eutektičke temperature odvija se rast primarnog austenita. Austenit je nefasetirana faza i njegov je rast određen toplinskim tokom i brzinom difuzije na graničnoj površini tekuće-kruto [28]. Primarni austenit raste u obliku dendrita: tipični austenitni dendriti imaju dugačku primarnu kristalnu os koja se grana na mnoštvo sekundarnih dendritnih grana, slika 2.14 [65]. Uz stijenke kalupa dendriti uglavnom rastu okomito na stijenku kalupa, u smjeru odvođenja topline, dakle od stijenke kalupa prema centru. Ovi su primarni dendriti dugački i tanki te nisu razgranati. Osim ovih oblika primarnog austenita, u nodularnom lijevu mogu se pronaći i drugi; jako razgranati, s tercijarnim granama, u obliku okvira, sitniji, krupniji i slično. Kako će rasti i koji će oblik poprimiti primarni dendriti određuju kemijski sastav, brzina hlađenja i pothlađenje [48,65].



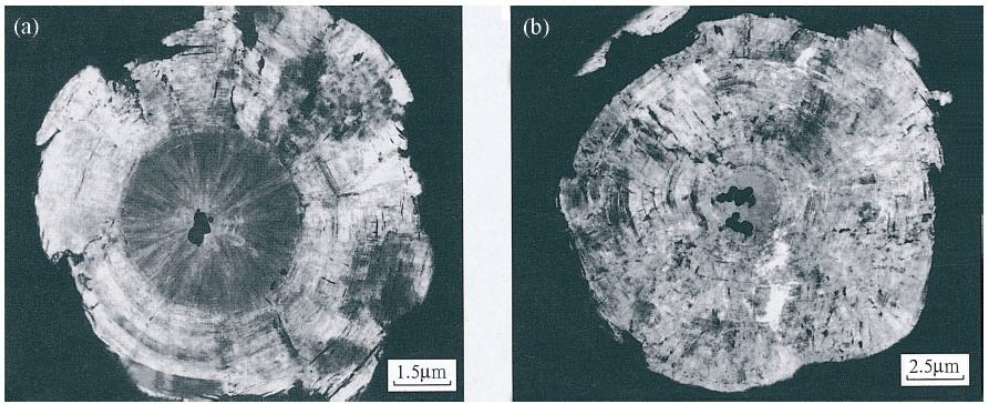
a) b) c)

Slika 2.14 Morfologija primarnog austenitnog dendrita: a) shematski prikaz, b) nagrizanje u boji, c) SEM slika [65]

2.2.4.3 Nukleacija i rast grafita

Nukleacija grafita puno je složenija. Broj nodula koje nastaju tijekom skrućivanja (ili broj nukleacijskih mjesta) ovisi o kemijskom sastavu i pothlađenju (ili brzini hlađenja) metala. Cijepljenje, koje je učinkovitije u podeutektičkim nego u nadeutektičkim legurama, jako povećava nukleacijski potencijal grafitnih čestica.

U centru svake nodule nalazi se pojedinačan uključak ili složena kombinacija uključaka na kojima započinje nukleacija grafita, slika 2.15. Uključci su uglavnom nastali tijekom nodulacije ili cijepljenja [2]. Veličina im kreće se između 0,5 i 3 μm. Uključci se, osim po veličini, razlikuju po obliku i kemijskom sastavu.



a) pojedinačni uključak b) složeni uključak

Slika 2.15 Nukleacijska mjesta za grafit [48]

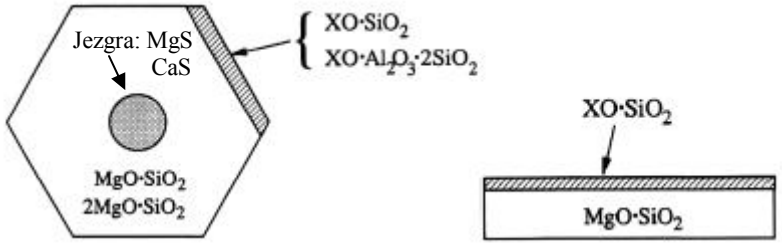
Tijekom taljenja te naknadne nodulacije i cijepljenja u taljevini nastaje veliki broj nemetalnih uključaka; ti su primarni uključci malih veličina, ali se tijekom lijevanja, punjenja kalupa te hlađenja uključci međusobno sudaraju, isplivaju ili sliježu, gomilaju se i postaju veći te na koncu postaju nukleacijska mjesta za grafit. Uključci na kojima se može odvijati nukleacija grafita uključuju grafit, sulfide, okside, karbide, intermetalne faze, plinove i slično. Popis uključaka za nodularni lijev dan je u tablici 2.8. U tablici su nabrojani svi uključci koji su pronađeni i detektirani u nodulama grafita.

Tablica 2.8 Tip i sastav uključaka na kojima se odvija nukleacija grafita [48]

Tip	Element ili spoj	Tip	Element ili spoj
Grafit	C	Karbidi	CaC_2, SrC_2, BaC_2
Sulfidi	MgS		Silicij-karbid
	CaS		Al_4C_3
	MgS·CaS MgS·REoksisulfid MgS·(Ca, RE)S	Nitridi	$MgSiN_2$
			Mg_3N_2
			BN
	CeS, LaS		AlN
	Ce_3S_4	Intermetalni spojevi	Ce_4Bi_3, $CeBi_3$, CeBi, Ce_3Bi
	MnS, (Mn, Ca)S		Ce_2Pb, CePb
	$MnS·Al_2S_3$		CeSb, $CeSb_2$
	RE_2S_3		La_2Pb, LaPb
Oksidi	SiO_2		LaBi, La_4Bi, La_5Bi_3 LaSb, La_3Sb_2, La_2Sb, $LaSb_2$
	MgO		
	$MgO·SiO_2$	Ostali	Mg, Ca mjehurići
	$2MgO·SiO_2$		N_2 (iz RE) mjehurić
	$3MgO·2SiO_2·2H_2O$		Bi
	$xMgO·ySiO_2·2MgS$		
	$(Mg,Ca,Al)SiO_3$, $(Mg,Al)SiO_3$		
	$(Mg,Ca,Al)SiO_3$		
	$2Al_2O_3·FeO·10SiO_2$		
	Fe_2O_3		
	Fe_2SiO_4		
	CeO_2		
	Al_2O_3		

Da bi uključci postali mjesta pogodna za nukleaciju grafita mora postojati slaganje rešetke i odgovarajuća međupovršinska energija između heterogenog nukleusa i grafita. Prema dosadašnjim istraživanjima, nukleacija grafita najčešće se povezuje s nukleacijom na uključcima koji su produkti obrade taljevine s Mg – nodulacije [2,48]. To su uključci dupleks strukture veličine približno 1 μm koji se sastoje od sulfidne jezgre MgS ili CaS i vanjske ljuske tipa enstatita $MgO·SiO_2$ ili forsterita $2MgO·SiO_2$ te uključci koji su jednofazne čestice enstatita ($MgO·SiO_2$). Navedeni enstatit i forsterit spadaju u grupu kompleksnih ortorombskih sustava. Neslaganje rešetke između složenih silikata i [0001] ravnine grafita je veliko, potencijalna barijera za nukleaciju grafita velika je pa grafit teško nukleira na njima. Skaland i suradnici su ustanovili da nakon obrade taljevine s Mg, iako se u taljevini stvori puno $MgO·SiO_2$ i $2MgO·SiO_2$ supstrata, oni ne dovode do povećanja broja nodula. Tek nakon cijepljenja dolazi do povećane nukleacije grafita. Tijekom cijepljenja sa X, Al-FeSi (X= Ca, Sr ili Ba) predlegurom dolazi do modifikacije površine uključaka. Formiraju se različiti heksagonalni silikati kalcija, stroncija i barija, $XO·SiO_2$ i $XO·Al_2O_3·2SiO_2$ tipa. Reakcijom zamjene Mg s X na površini uključaka, upravo ti površinski kristali koji imaju nisku graničnu

energiju pospješuju nukleaciju grafita na njima tijekom skrućivanja. Površinski kristali posjeduju istu heksagonalnu kristalnu strukturu rešetke kao grafit (dobro slaganje s grafitom) i nastaje niskoenergijska koherentna/semikoherentna granična površina između grafita i modificiranih uključaka koja je pogodna za nukleaciju grafita [1,48]. Djelovanje cjepiva na modifikaciju površine uključaka prikazano je na slici 2.16.



Slika 2.16 Promjena sastava na površini uključaka nakon cijepljenja [66]

Za druge nukleacijske supstrate mehanizam nukleacije se razlikuje, no bez obzira na tip i sastav nukleacijskih uključaka glavno pravilo nukleacije grafita mora biti zadovoljeno: mora postojati malo neslaganje kristalne rešetke i mora postojati odgovorajuća međupovršinska energija između heterogenog nukleusa i grafita [48].

Tako je grafit, zbog toga što neslaganje kristalne rešetke iznosi nula, idealan supstrat za nukleaciju grafita. Grafit je u taljevini prisutan iz sljedećih izvora: neotopljeni grafit (najčešće iz sivog sirovog željeza), kristalni grafit heksagonalne kristalne rešetke dodan obavezno prije ili tijekom procesa nodulacije te neravnotežni grafit (precipitirani C iz mikropodručja gdje se on taloži ili iz SiC) [48].

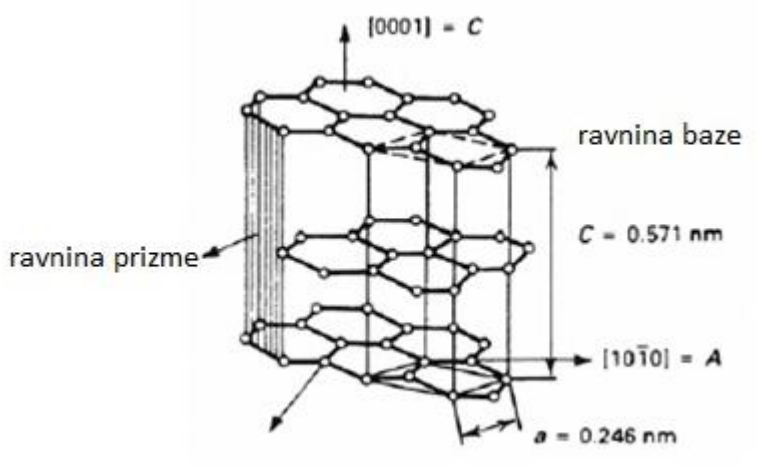
Nadalje, neki elementi I, II i III skupine periodnog sustava dodani u taljevinu tvore karbide slične solima. Karbidi s elementima skupine II (CaC_3, SrC_2, BaC_2) mogu poslužiti kao nukleacijska mjesta pošto imaju dobro slaganje rešetke s grafitom duž njegove c-osi. Tijekom nukleacije, grafit lako heterogeno raste iz taljevine na ugljičnoj ravnini karbida sličnih solima [48,67].

U oksidnoj teoriji prevladava mišljenje da grafit nukleira na produktu dezoksidacije – krutom SiO_2. Međutim, da bi oksidi povećali broj nukleusa za grafit moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti: a) dovoljno kisika u taljevini; b) dovoljno Si u taljevini koji omogućuje precipitaciju SiO_2; c) brzina hlađenja ne smije biti previsoka, a ni preniska; d) dodatak elemenata koji imaju visok afinitet prema kisiku (Ca, Al, Ba, Ti, RE), više stranih nukleusa za grafit; e) 50 °C iznad ravnotežne redukcijske temperature SiO_2, inače se SiO_2 reducira u taljevini. Iako je potvrđeno da oksidi postoje te je kisik detektiran u jezgri grafita, još uvijek

nije jednoznačno prihvaćeno da li sam oksid u obliku SiO_2 supstrata može biti supstrat za nukleaciju grafita [48,67].

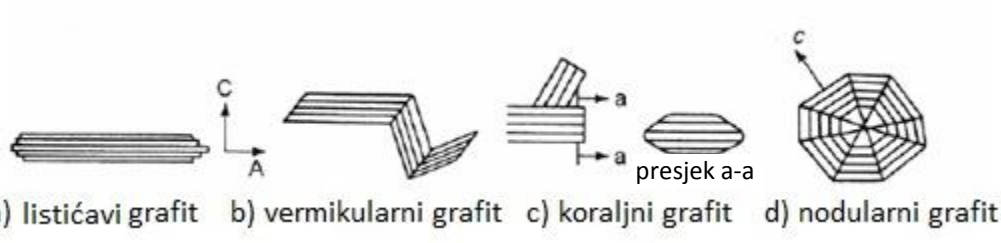
Dodaci malih udjela Bi i spojeva s Bi mogu značajno povećati broj nodula u nodularnom lijevu. Zbog niže temperature tališta od željeza te slabe topivosti u njemu, tijekom skrućivanja Bi i spojevi s Bi fino su raspršeni u taljevini u obliku tekućih čestica. Kad se temperatura spusti nešto ispod eutektičke temperature, stvara se mnoštvo novih kruto-tekućih graničnih površina na kojima se odvija nukleacija i rast grafita. Ukoliko se Bi dodaje u kombinaciji s RE, oni tvore intermetalne spojeve koji slabe djelovanje zasebnog dodavanja Bi u poboljšavanju nukleacijskog potencijala taljevine [48].

Nakon nukleacije, slijedi rast grafita. Grafit ima heksagonalnu kristalnu rešetku, slika 2.17, s jakim kovalentnim vezama između atoma u istom sloju te slabijim Van der Waalsovim vezama među slojevima. Površina svakog sloja stvara ravninu baze, a rubovi sloja čine ravninu prizme [1].



Slika 2.17 Kristalna struktura grafita [68]

U željeznim lijevovima grafit tijekom skrućivanja može rasti u različitim oblicima. Rast grafita može se postepeno mijenjati iz rasta u smjeru a-osi kojim nastaje listićavi grafit u rast u smjeru c-osi koji rezultira nastankom nodula grafita, slika 2.18, a kontroliran je brzinom kojom različite kruto-tekuće granične strukture mogu biti pripojene u grafitnu kristalnu strukturu ili na ravninu baze (rast u smjeru c-osi) ili na ravninu prizme (rast u smjeru a-osi) [1,28].

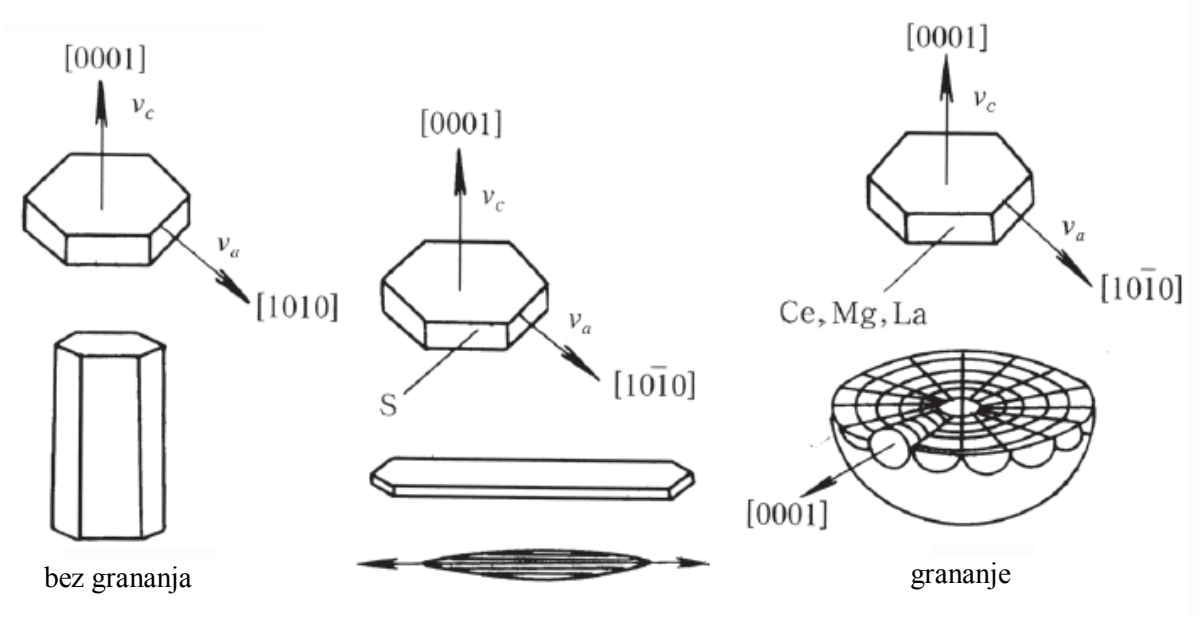


Slika 2.18 Rast različitih tipova grafita [68]

Eksperimentalno je dokazano da je rast grafita tijekom skrućivanja jako čistih Fe-C-Si legura istog tipa kao kod nodularnog lijeva, dakle u smjeru c-osi što znači da je nodularni oblik grafita prirodan oblik grafita u željeznim lijevovima [69,70]. Po prirodi je brzina rasta u smjeru c-osi, v_c, veća od brzine rasta u smjeru a-osi, v_a, zbog njezine niske međufazne energije s taljevinom pa je to onda i preferirani smjer rasta [1,28]. No, kad su u taljevini prisutni površinski aktivni elementi, kao što su sumpor i kisik oni reagiraju sa [1010] ravninom, tj. apsobriraju se na njezinoj površini (površina visoke energije) pri čemu se površinska energija ove ravnine smanjuje i postaje niža od energije ravnine baze. Uslijed toga dolazi do promjene brzine rasta pa postaje $v_a > v_c$. Dakle, u tom slučaju grafit raste brzim pripajanjem atoma ugljika iz taljevine na površinu prizme u smjeru paraleno s ravninom baze, tj. u smjeru a-osi, pri čemu se debljina stvorenog listića ne mijenja. Iako se debljina stvorenog listića ne mijenja, dolazi do učestalog spajanja i granjanja tih listića [1,71]. U normalnim uvjetima u taljevini su uvijek prisutni i kisik i sumpor pa se rast grafita odvija u smjeru a-osi što rezultira nastankom listićavog grafita [1,68]. Ponovno vraćanje prirodnom rastu grafita postiže se dodavanjem nodulatora u taljevinu (npr. Mg, Ce, Y, La) koji odsumpore i dezoksidiraju taljevinu pošto imaju visoki afinitet prema kisiku i sumporu. Time se ograničava rast kristala grafita. Naime, uklanjanje površinski aktivnih elemenata doprinosi fasetiranju granične površine kruto-tekuće, a kako fasetirana granična površina posjeduje malu mobilnost, za rast kristala je potrebna veća pokretačka sila, odnosno veće pothlađenje [1,28]. Znači, dodatkom nodulatora te uz veće pothlađenje stvaraju se uvjeti za rast u smjeru c-osi ili u smjeru okomito na ravninu baze pri čemu iz taljevine nastaje nodularni grafit.

Utjecaj promjene brzine rasta zbog adsporpcije stranih atoma na oblik grafita prema Herforthu prikazan je na slici 2.19. Prema [72] tijekom skrućivanja željeznih lijevova mogu nastati tri oblika grafita s obzirom na odnos između brzine rasta ravnine baze [0001] i ravnine prizme [1010]. Konkretna brzina rasta ravnina kristala uvjetovana je prisustvom nodulatora, kao što su Mg, Ce i La te prisustvom površinski aktivnih elemenata, kao što su O i S. U čistoj okolini zbog najveće gustoće atoma najveću brzinu rasta ima [0001] ravnina, što znači da

grafit raste u smjeru c-osi i to rezultira nastankom posebnog oblika pojedinačnog kristala nazvanog koraljni grafit. Kada se u taljevinu dodaju kisik i sumpor oni se adsorbiraju na [0001] ravninu. To dovodi do promjena u gustoći atoma i površinske energije između [0001] i [1010] ravnina. Sada kada je brzina rasta ravnine baze niža od brzine rasta ravnine prizme nastaje listićavi grafit. Dodavanjem nodulatora dolazi do uklanjanja površinski aktivnih elemenata iz taljevine čime se blokira daljnji rast u [1010] smjeru pa raste polikristalni grafit nodularnog oblika [70,72].



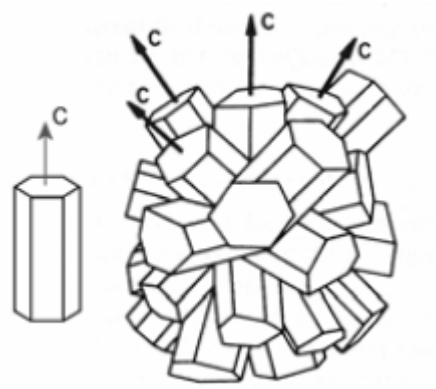
a) monokristal, $v_c > v_a$ b) listićavi polikristal, $v_c << v_a$ c) nodularni polikristal, $v_c >> v_a$

Slika 2.19 Promjena brzine rasta grafita zbog adsorpcije stranih atoma prema Herfurthu: a) bez prisutnosti nečistoća, b) u prisutnosti površinski aktivnih elemenata kao što su S i O adsorbiranih na površini prizme, c) dodatak nodulatora (Mg, Ce, La) kao reaktivnih nečistoća [70]

Uz ovu teoriju, tijekom godina razvijeno je mnoštvo teorija koje pokušavaju objasniti mehanizam rasta nodularnog grafita. Neke od tih teorija su teorija rasta krutog stanja, teorija rasta grafita preko austenitne ovojnice, teorija rasta na određenoj jezgri, teorija rasta mjehura, teorija površinske napetosti i druge. Mnoge od njih zbog svojih nedostataka nemaju širu primjenu. Danas najširu primjenu imaju teorija površinske napetosti i teorija rasta grafita preko austenitne ovojnice.

Točan mehanizam rasta grafita još uvijek nije poznat. Predloženi su brojni modeli rasta nodularnog grafita koji su se pokazali manje ili više točnima.

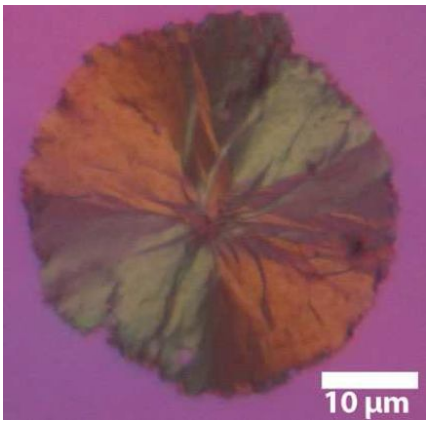
Jedan od modela je model zvjezdolikog grananja grafita. Ovaj model predložili su Lux i suradnici. Prema njima nodularni grafit raste uzduž c-osi zvijezdolikim grananjem prizme grafita [73], slika 2.20. Ovaj model nije naišao na veću primjenu.



Slika 2.20 Zvijezdoliko grananje grafita [73]

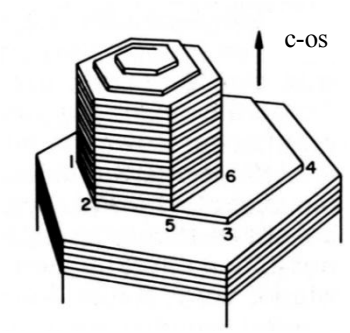
Faivre i suradnici predložili su model višestrukog grananja. Prema ovom modelu, nekoliko se grana izduži radijalno iz centra u njihovom a smjeru te se onda bočno granaju da popune prostor između njih. Ovo višestruko grananje dovodi do formiranja strukture u kojoj većina ravnina ima svoj *c* smjer paralelan radijusu precipitata. Ovaj model prikladan je za objašnjenje nastanka početnog nodularnog precipitata, ali ne može objasniti daljnji rast nodula pošto ni jedan dio od skupine nodula nema *a* smjer paralelan radijusu [71,74].

Među najcitiranijima su spiralni modeli rasta nodularnog grafita. Kao što prikazuje slika 2.21, nodule grafita sastoje se od mnoštva međusobno povezanih zona koničnih spirala koje rastu radijalno iz centra nodule u smjeru c-osi paralelnoj s radijusom, čime se može potvrditi da se u slučaju nodularnog grafita, rast grafita odvija prvenstveno u smjeru c-osi umjesto u smjeru a-osi [71].



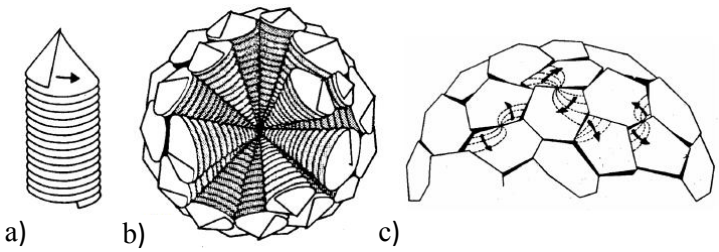
Slika 2.21 Nodula grafita snimljena svjetlosnim mikroskopom [71]

Prisutnost spirala vijčanih dislokacija u vrlo sporo rastućem prirodnom grafitu dovelo je Hillerta i Lindbloma [75] do prijedloga modela rasta nodularnog grafita koji se temelji na vijčanim dislokacijama. Prema ovom modelu, do rasta spirale dolazi dodavanjem atoma na sloj rastuće stepenice vijčane dislokacije čija je os okomita na ravninu baze grafita. Autori su sugerirali da dodatak nodulatora (Mg, Ce, La...) promovira nastanak vijčanih dislokacija njihovim adsorbiranjem na grafitnu rešetku. Shematski prikaz ovog modela dan je na slici 2.22.



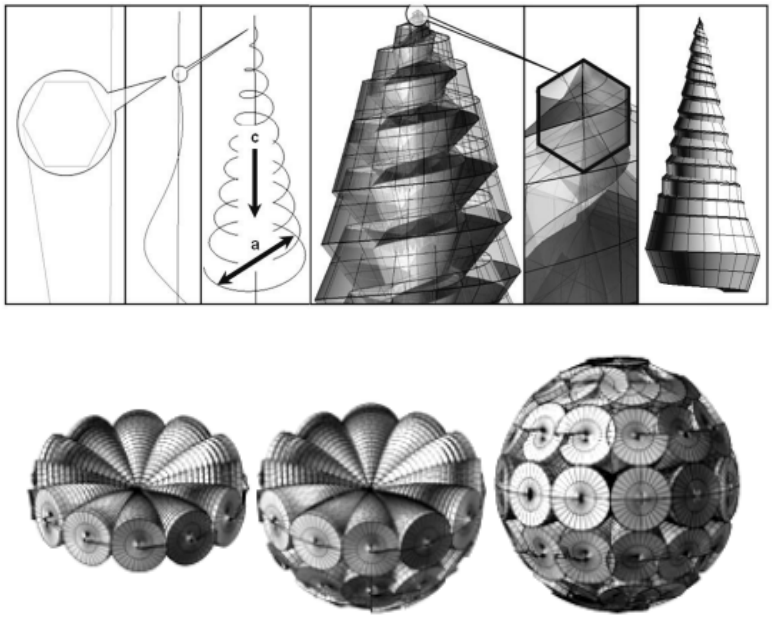
Slika 2.22 Model rasta grafita vijčanim dislokacijama [73]

Na temelju opažanja rasta grafita iz plinovite faze, Double i Hellawell predložili su vrlo sličan model rasta. To je model po kojemu se nodularni polikristal sastoji od mnoštva koničnih spirala nastalih od zakrivljenih ravnina baza koje rastu iz istog nukleusa u smjeru c-osi formirajući vijčano/zakretne granice između kristalnih segmenata, slika 2.23. U ovoj strukturi, ravnine baze predstavljaju rotacije oko c-osi grafita pod kutom koji odgovara optimalnim konfiguracijama slučajnosti između uzastopnih slojeva grafita [70,71,76].



Slika 2.23 Model konično spiralnog rasta grafita:
a) konično spiralna struktura grafitne baze, b) središte nodule sastavljeno od gusto poslaganih koničnih spirala koje sve rastu iz jednog centra, c) zakretno/zavojne granice između pojedinih kristalnih segmenata na površini grafitne nodule [76]

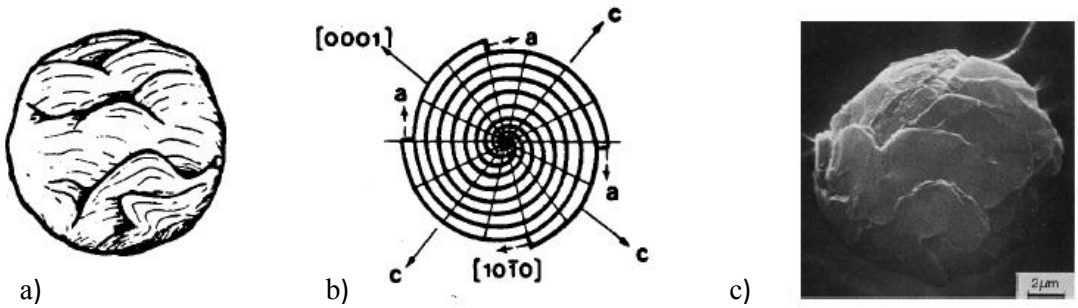
Shematski prikaz nukleacije i rasta grafita konično spiralnim modelom prikazan je na slici 2.24.



Slika 2.24 Nukleacija i rast nodule grafita konično spiralnim modelom [77]

Miao i suradnici usvojili su gotovo identičan model pošto su rezultati njihovog istraživanja upotrebom transmisijskog elektronskog mikroskopa (TEM) pokazali da sektori sadrže brojne nepravilnosti kristala, naročito nagibe oko c-osi koji nisu u skladu s gotovo savršenim poravnanjem c-osi kakvo se očekuje nakon spiralog rasta [71].

U suprotnosti s prethodno navedenim modelima spiralnog mehanizma rasta, Sadocha i Gruzleski predložili su puno jednostavniji model prema kojemu kristal grafita raste u smjeru a-osi obodnim mehanizmom umjesto spiralnim iz središta nodule stvarajući stepenice oko centra, a ravnina baze [0001] je izložena taljevini, kao što to prikazuje slika 2.25. Rastuće stepenice susreću se formirajući granice na površini, što omogućava razvoj i rast novih stepenica na površini i stvaranje tzv. „efekta kupusovog lista“ (*eng. cabbage leaf effect*) [69].



a) b) c)

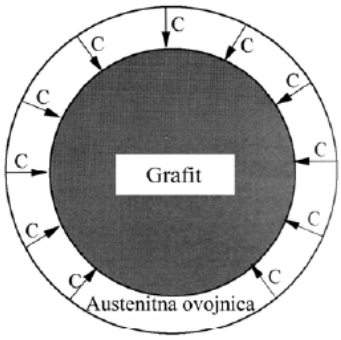
Slika 2.25 Obodni model rasta grafita:
a) površina pokazuje „efekt kupusovog lista“, b) presjek pokazuje rast u smjeru a-osi [69],
c) slika koja pokazuje da grafit raste u smjeru a-osi (snimio Lux) [73]

Bez obzira kojim točno mehaniznom raste nodularni grafit, da bi došlo da rasta nodula grafita moraju biti zadovoljeni određeni uvjeti. To je u prvom redu određeno pothlađenje. Za nodulaciju grafita pothlađenje mora biti između 29 °C i 35 °C, što je veće od pothlađenja potrebnog za nastanak listićavog grafita. Drugo, brzina rasta ravnine baze mora biti veća od brzine rasta ravnine prizme. Naime, jedino kada je $v_c > v_a$ može nastati nodularni grafit. Uz ova dva osnovna uvjeta i brojni drugi faktori utječu na rast nodula grafita iz čega se može zaključiti da je rast nodularnog grafita vrlo složen [48].

2.2.4.4 Eutektičko skrućivanje

Tijekom eutektičkog skrućivanja dolazi do razdvojene nukleacije i rasta eutektika austenit - grafit tijekom rane faze skrućivanja te nastanka eutektičkih ćelija obavijanjem grafitnih nodula austenitnom ovojnicom u kasnijoj fazi eutektičkog skrućivanja. Pri tome grafit pretežno raste difuzijom ugljika kroz austenitnu ovojnicu, dok austenit raste u direktom kontaktu s taljevinom [78]. Razdvojeni rast eutektika posljedica je različitih mehanizama rasta. Naime, grafit ima fasetiranu graničnu površinu, dok austenit ima nefasetiranu graničnu površinu. Također, zbog različitog mehanizma rasta, pri istom pothlađenju se brzina rasta austenita i grafita razlikuju [28,48,79].

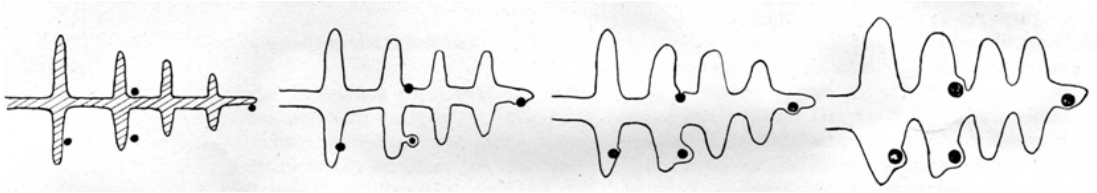
Način na koji nastaje eutektik prvi su eksperimentalnim putem dokazali Patterson i Scheil. Oni su u svojim istraživanjima ustanovili da se nodule grafita prve formiraju u taljevini, neovisno o postojećim dendritima te da kasnije bivaju obavijene austenitnom ovojnicom određene strukture [79,80]. Shematski prikaz ovog procesa dan je na slici 2.26.



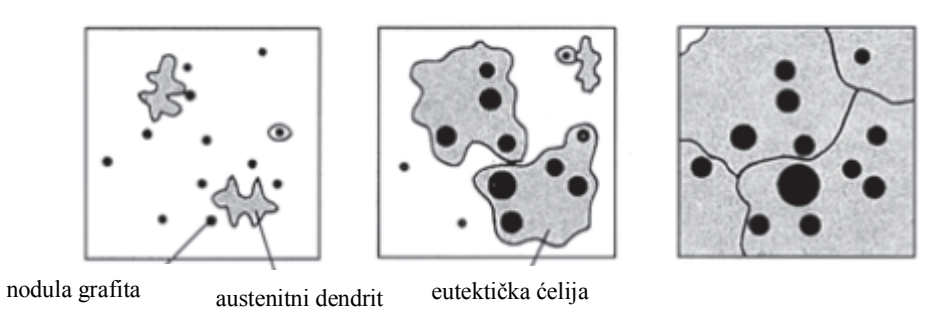
Slika 2.26 Mehanizam rasta nodularnog grafita preko austenitne ovojnice [80]

Kasnijim je istraživanjima utvrđeno da se eutektičke ćelije nodularnog lijeva sastoje od nekoliko grafitnih nodula okruženih austenitnom ovojnicom te je predložen multi-nodularni model eutektičkog skrućivanja nodularnog lijeva. Ove se eutektičke ćelije teško uočavaju klasičnim metalografskim metodama pa je tek upotrebom sljedećih metoda multi-nodularni model dokazan. To su metoda obojenog nagrizanja, posebna DAAS metoda (*eng. Direct Austempering After Solidification - izravno izotermičko poboljšavanje nakon skrućivanja*) te SEM snimanje u mikrousahlinama [81-83].

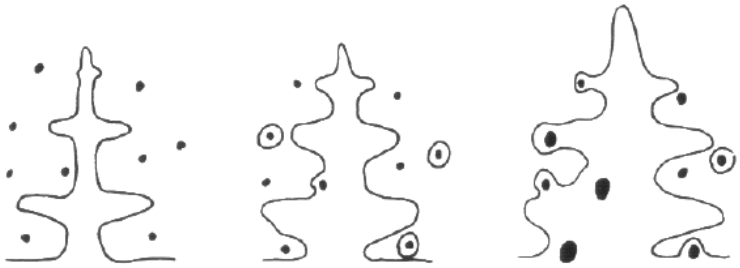
Postoji nekoliko različitih teorija o mehanizmu skrućivanja po multi-nodularnom modelu, no svima je zajedničko da strukturne jedinice, eutektičke ćelije čine austenitni dendriti koji sadrže više grafitnih nodula. Neki od multi-nodularnih modela eutektičkog skrućivanja nodularnog lijeva dani su u nastavku. Kako su se razvijale metalografske metode kojima je olakšano promatranje što se događa tijekom skrućivanja tako su se odbacivali stari i usvajali novi modeli. Shematski prikaz mehanizma skrućivanja nodularnog lijeva prema Engleru i Ellerbroku prikazan je na slici 2.27, prema Stefanescu na 2.28, prema Liu i sur. na 2.29.



Slika 2.27 Slijed skrućivanja eutektičkog nodularnog lijeva prema Engleru i Ellerbroku [84]



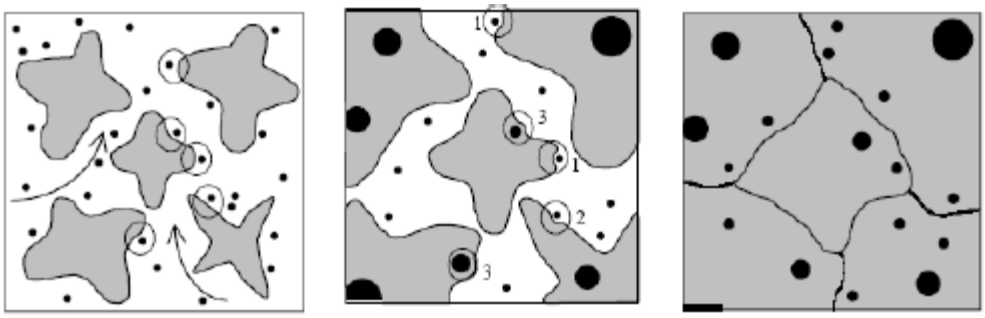
Slika 2.28 Slijed skrućivanja eutektičkog nodularnog lijeva prema Stefanescu [85]



Slika 2.29 Slijed skrućivanja eutektičkog nodularnog lijeva prema Liu i suradnicima [86]

Prema [86] austenit i grafit nukleiraju odvojeno u taljevini. Grafit raste sferoidalno, dok primarni austenit raste u obliku dendrita. Primarni austenitni dendriti mogu degenerirati i stvoriti austenitnu ovojnicu oko sporije rastućeg grafita. Takav oblik dendrita koji obavija grafit naziva se eutektička ćelija. Grafitne nodule koje nukleiraju odvojeno dopremaju se do dendritnih grana flotacijom ili konvekcijom te na kraju bivaju ugrađene na dendritne grane ili u eutektičke ćelije. Tijekom eutektičkog skrućivanja rast grafitnih nodula odvija se difuzijom ugljika iz taljevine kroz austenitnu ovojnicu. Nakon skrućivanja još dolazi do pretvorbe austenita u krutoj fazi kada nastaje ferit, perlit, bainit ili martenzit.

Na osnovi novih spoznaja eutektičko skrućivanje se osim shematskim prikazima počelo predočavati i putem modeliranja analitičkih i računalnih modela skrućivanja. Veliki napredak napravljen je upotrebom CA (*eng. cellular automaton*) modela koji su olakšali vizualizaciju mikrostrukturalnih promjena tijekom skrućivanja. Jedan od takvih modela je i model Ruxande i suradnika, slika 2.30. Putem ovog modela omogućen je realniji opis razdvojenog rasta eutektika u nodularnom lijevu. Također su zahvaljujući ovom modelu dobivene slike multi-nodularnih eutektičkih ćelija.

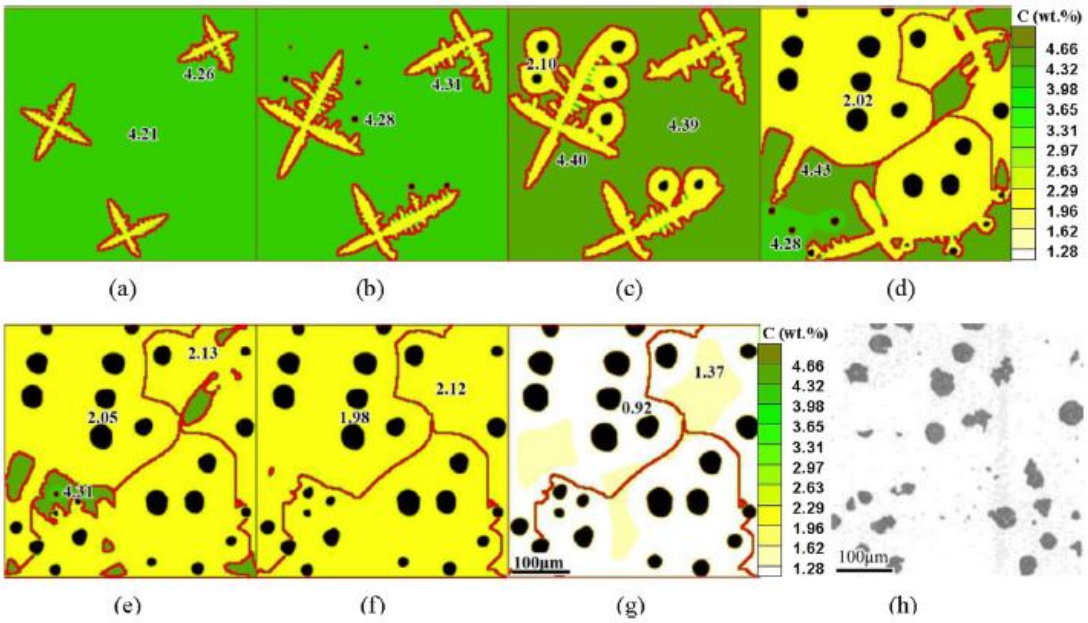


a) b) c)

Slika 2.30 Odvojena nukleacija i nepovezani rast grafita i austenita prema Ruxandi [87]

Prema [87] na početku eutektičkog skrućivanja grafitne nodule i kristali austenita nukleiraju neovisno u taljevini. Prirodna konvekcija pokretat će obje faze i ne očekuje se značajna interakcija grafita i austenitnih dendrita, kao što je prikazano na slici 2.30 a. Jednom nukleirani, austenitni dendriti rastu slobodno u taljevini. Ovo je moguće čak i kada je sastav eutektički. Dok austenitni dendriti rastu, ugljik se kontinuirano odbacuje ispred granične površine, viskozitet smjese kruto/tekuće raste i brzina konvekcije se smanjuje. Na osnovu istraživanja usmjerenog skrućivanja nodularnog lijeva može se smatrati da dolazi do interakcije grafit-austenit kada udio krute faze dostigne približno 0,3 %, tj. kada se uspostavi dendritna koherencija jer je prirodna konvekcija spriječena (slika 2.30 b). Zbog interakcije grafitnih čestica i dendrita austenita, nekoliko nodula može biti inkorporirano u jedno austenitno zrno. Grafitne čestice rastu izotropno, difuzijom ugljika u krutom stanju iz taljevine kroz austenitnu ovojnicu do grafitne čestice. Prve inkorporirane grafitne čestice imaju najviše vremena za rast i shodno tome postaju najveće nodule na kraju skrućivanja. Grafitne nodule male veličine smještene su u austenitu blizu granične površine (slika 2.30 c) [25,87].

Zhao i suradnici u svom su radu iznijeli poboljšanu verziju prije iznesenog modela. Pomoću ovog modela može se simulirati stvaranje mikrostrukture tijekom skrućivanja nodularnog lijeva pod- i nadeutektičkog sastava. U nastavku je dan primjer skrućivanja podeutektičkog nodularnog lijeva prema Zhaou, slika 2.31.



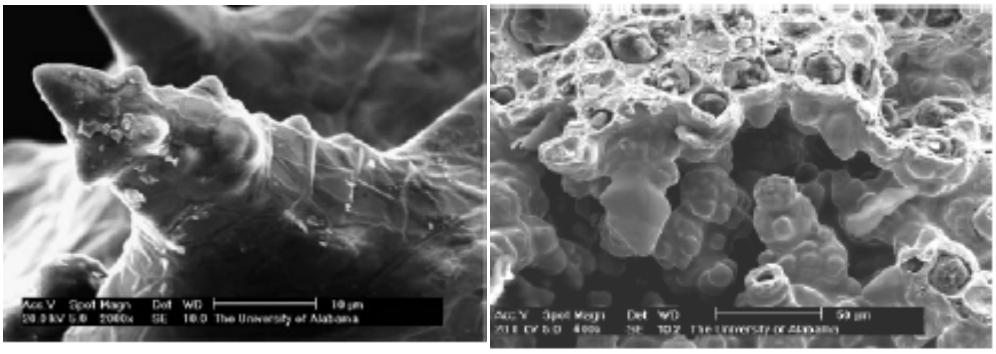
Slika 2.31 Morfologija podeutektičkog nodularnog lijeva dobivena simulacijom i eksperimentalnim putem [78]

Prema slici 2.31 može se vidjeti da skrućivanje podeutektičkog nodularnog lijeva započinje nukleacijom i rastom primarnih dendrita austenita koji formiraju primarne grane uzduž njihove kristalografske orijentacije, slika 2.31 a. Daljnjim padom temperature austenitni dendriti nastavljaju rasti, nastaju bočne sekundarne grane. Pri dostizanju eutektičke temperature dolazi do precipitacije i rasta grafita, slika 2.31 b. Prilikom kontakta austenitnih dendrita i grafitnih nodula, austenit brzo obavije te nodule stvarajući austenitne ovojnice, slika 2.31 c. Austenitne ovojnice i grafitne nodule nastavljaju rasti. Austenitna ovojnica raste iz taljevine, dok nodule rastu kontroliranom difuzijom ugljika iz taljevine kroz austenitnu ovojnicu koja je obavija, slika 2.31 d do f. Na kraju skrućivanja, rastući dendriti se sudaraju i na mjestu dodira stvaraju se granice zrna. Pri tome svaka eutektička ćelija sadrži više grafitnih nodula. Nakon potpunog skrućivanja, grafitne nodule nastavljaju rasti konzumirajući prezasićene atome ugljika u austenitnoj fazi, slika 2.31 g. Važno je napomenuti da se mikrostruktura pri eutektoidnoj temperaturi dobivena simulacijom, slika 2.31 g, jako dobro poklapa s mikrostrukturom tog istog materijala dobivenom eksperimentalnim putem, slika 2.31 h [78,87]. Pomoću ovog modela mogu se jako dobro predočiti sve značajke skrućivanja nodularnog lijeva, uključujući razdvojeni rast eutektika. Model omogućuje točnu vizualizaciju složenog multi-nodularnog modela eutektika nodularnog lijeva kao što su pokazale metoda obojenog nagrizanja, DAAS metoda te SEM snimanje u mikrousahlinama.

Sve teorije sa multi-nodularnim modelom skrućivanja, iako se razlikuju u nekim detaljima (npr. teorije po Liu i Riveri) generalno prihvaćaju sljedeće [48]:

1. Kod podeutektičkog nodularnog lijeva prvo precipitiraju primarni austenitni dendriti, pri eutektičkom sastavu (u slučaju neravnotežnih uvjeta) također prvo precipitiraju austenitni dendriti, dok kod nadeutektičkog nodularnog lijeva prvo precipitiraju nodule grafita.
2. Tijekom eutektičkog skrućivanja dolazi do nepovezanog rasta eutektika; grafit i austenit nukleiraju odvojeno te rastu razdvojeno i nepovezano.
3. Nodule grafita rastu u direktnom kontaktu s taljevinom. Pri normalnim uvjetima skrućivanja ovaj neovisni rast grafita u kontaktu s taljevinom je ograničen; maksimalni promjer nodula iznosi 10 μm - 15 μm i nakon toga se oko tih nodula stvara austenitna ovojnica. U isto vrijeme, na drugim mjestima u taljevini austenit raste u obliku dendrita oko kojih postepeno precipitiraju nodule.
4. Zbog flotacije nodula grafita, dendritnog ulegnuća i konvekcije taljevine dolazi do sudara austenita i grafita te nastanka eutektičke ćelije (zrna).
5. Austenitni dendriti postaju sve zaobljeniji i oblik dendrita polako se gubi. Austenitna ovojnica obavija nodule grafita, atomi ugljika difundiraju kroz tu ovojnicu prema grafitu. To je glavni stadij rasta eutektičkog zrna.
6. Na samom kraju eutektičkog skrućivanja dolazi do međusobnog dodira eutektičkih zrna te preostala taljevina potpuno skrutne čime se završava proces skrućivanja.

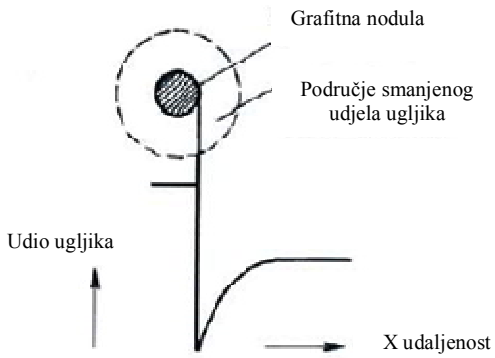
Nedavna istraživanja pokazuju da je mehanizam skrućivanja eutektika austenit-nodularni grafit mnogo kompleksniji i da dendriti austenita imaju značajnu ulogu pri eutektičkom skrućivanju. Uočena su dva tipa dendrita različite morfologije: primarni austenitni dendriti uobičajene morfologije i eutektički dendriti značajno različite morfologije od primarnih austenitnih dendrita. Tako primarni dendriti jasno pokazuju primarne i sekundarne grane, dok su kod eutektičkih dendrita primarne i sekundarne grane gotovo identične dužine pa se ne uočava razlika između njih, slika 2.32. Također se sa ove slike uočava da su vrhovi eutektičkih dendritnih grana zadebljani i zaobljeni kako bi mogli obuhvatiti čestice nodularnog grafita.



Slika 2.32 SEM slika primarnog austenitnog dendrita i eutektičke ćelije nodularnog lijeva u mikrousahlini [87]

2.2.4.4.1 Austenitna ovojnica

Razlog zašto se austenitna ovojnica lako formira oko nodule grafita vezan je uz koncentraciju ugljika i različitu brzinu rasta ovih dviju faza. Tijekom rasta grafita dolazi do promjene koncentracije ugljika u taljevini; ugljik iz taljevine oko nodule migrira prema rastućoj noduli te potiče njezin rast uslijed čega se stvara područje osiromašeno ugljikom. Raspodjela ugljika u ovom području osiromašenom ugljikom nije jednolika, taljevina uz samu nodulu ima najnižu koncentraciju ugljika, dok najudaljenije područje ima podjednaku koncentraciju kao ostatak taljevine, slika 2.33. U ovim područjima s najmanjim koncentracijama ugljika stvaraju se povoljni uvjeti za nukleaciju austenita, a uz odgovarajuće pothlađenje i heterogenu nukleaciju, nukleacija austenita lako se inducira. Vjerojatnost nukleacije austenita povezana je sa smanjenjem koncentracije ugljika (to se odnosi na razliku ugljika na graničnoj površini kruto/tekuće), dok je smanjenje koncentracije ugljika uglavnom ovisno o pothlađenju. Odljevci koji se brzo hlade pokazuju značajno pothlađenje i jasno izraženo smanjenje koncentracije ugljika, pospješujući tako laku nukleaciju austenita i ubrzavajući tvorbu austenitne ovojnice. Debelostijeni odljevci pokazuju samo mali stupanj pothlađenja i malo smanjenje koncentracije ugljika oko grafita, tako da se austenitna ovojnica teško oblikuje.



Slika 2.33 Smanjenje udjela ugljika u području oko grafita [88]

Dodatno uz udio ugljika, drugi važan uvjet je razlika brzine rasta između austenita i grafita. Austenit može okružiti grafit i oblikovati ovojnicu samo kada ima veću brzinu rasta od grafita. U taljevini obrađenoj s Mg i Ce, zbog povećanog pothlađenja, brzina rasta austenita veća je od brzine rasta grafita duž [0001] smjera, čime su stvoreni kinetički uvjeti za tvorbu austenitne ovojnice [88].

Budući da postoji dobra orijentacijska povezanost između [0001] ravnine grafita i [111] ravnine austenita i maksimalno smanjenje ugljika na graničnoj površini, austenit lako može nukleirati na površini grafita, s grafitom kao supstratom [89]. Odmah nakon toga, austenit raste brzo u području smanjenog udjela ugljika i oblikuje ovojnicu izvjesne debljine [81,90]. Predloženi model procesa nastanka austenitne ovojnice, prikazan je na slici 2.34 [88]:

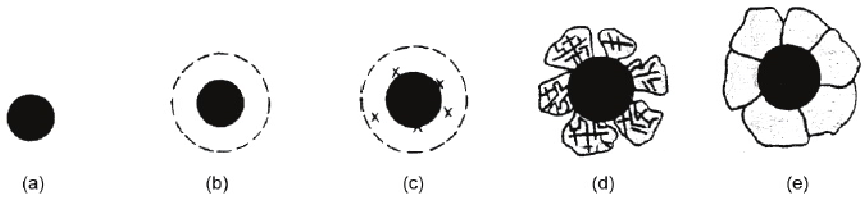
a) grafitne nodule nukleiraju i rastu do izvjesne veličine u taljevini,

b) stvaraju se područja osiromašena ugljikom (bogata silicijem),

c) austenit preferirano nukleira na [0001] ravnini grafita koja djeluje kao supstrat,

d) austenit raste u obliku dendrita, karakterističkog za eutektičko skrućivanje,

e) austenit oblikuje zatvorenu ovojnicu oko nodule grafita.



Slika 2.34 Shematski prikaz tvorbe austenitne ovojnice oko grafitne nodule [88]

Slijedi daljnji rast nodule grafita difuzijom ugljika kroz austenitnu ovojnicu. Rast je oko 20 puta sporiji nego kad se difuzija odvija preko kanala taljevine željeza zbog čega se produljuje vrijeme eutektičkog skrućivanja. Bez obzira na to, rast nodule grafita tijekom eutektičkog skrućivanja je dominantan [25,88].

2.3 Lijevanje debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva

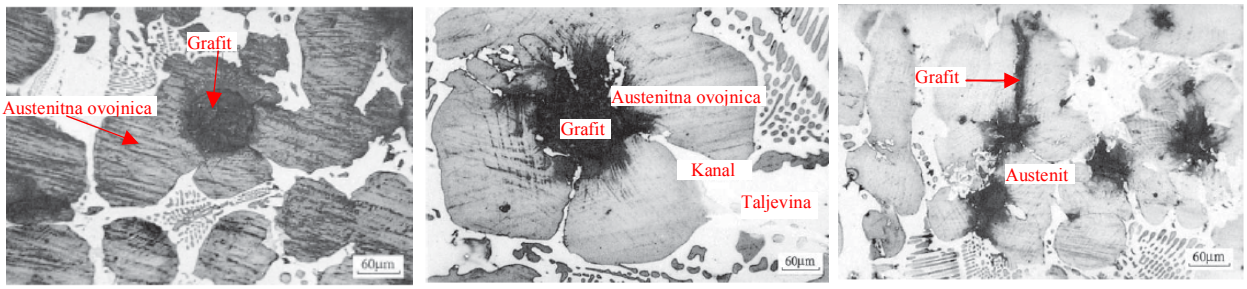
Proizvodnja debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva sve je zastupljenija, a za očekivati je da će se ovaj trend nastaviti barem idućih dvadeset godina. Ovo se prije svega odnosi na proizvodnju odljevaka za vjetroelektrane, industiju teških transportnih vozila te proizvodnju kanistera za trajno skladištenje nuklearnog otpada.

Buduće primjene debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva zahtijevat će sve veće debljine stijenki. Također će rasti i zahtjevi na mehanička svojstva dovodeći do sve većeg značaja izvrsnost sferoidalne morfologije grafita. Naime, svaka degeneracija grafita, što je kod proizvodnje debelostijenih odljevaka česta i iznad svega nepoželjna pojava, dovodi do pada mehaničkih svojstava i vrlo često rezultira odbacivanjem takvih odljevaka.

Nekoliko je vrsta degeneriranog grafita – vermikularni, šiljasti, koraljni, eksplodirani i chunky grafit i svaki od njih negativno djeluje na mehanička svojstva [11]. Degenerirani grafit nastaje tijekom skrućivanja i to najčešće u toplinskom centru odljevka. Na njegovo formiranje utječu kemijski sastav, uključujući elemente kao što se C, Si, Ce i ostali elementi u tragovima te proizvodni faktori kao što su cijepljenje i temperatura ulijevanja. Međutim, do degeneracije grafita kod debelostijenih odljevaka dolazi ponajprije zbog dugog vremena skrućivanja [10,11,91]. Tako je za odljevak debljine stijenke 200 mm vrijeme skrućivanja deset puta duže nego za odljevak debljine stijenke 20 mm. Zbog duljeg vremena skrućivanja broj nodula je manji, nodule su sve veće i nepravilnijeg su oblika [10,12,40]. Glavni uzrok nepravilnog oblika nodula grafita u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva jest nemogućnost brzog zatvaranja austenitne ovojnice oko nodula grafita [88,90]. Što je ovojnica duže otvorena to je veći stupanj degeneracije grafita. Naime, sve dok se austenitna ovojnica ne zatvori postoji kontakt između nodule i ostatka taljevine putem kanala. Što je duže rastući grafit, tj. nodula grafita u kontaktu s ostatkom taljevine putem kanala to je rast degeneriranog oblika grafita izraženiji. Najizraženija degeneracija grafita nastaje kod otvorenog tipa austenitne ovojnice – kad metal u kanalima ostaje tekuć sve do kraja skrućivanja. U tom slučaju degenerirani grafit raste uvijek kroz kanale u kontaktu s ostatkom taljevine [25,88,90]. Brzina zatvaranja austenitne ovojnice ovisi o brzini hlađenja (što je brzina hlađenja sporija ovojnica se duže i teže zatvara), cijepljenju taljevine (što je veći broj nukleacijskih mjesta grafita ovojnica će se prije zatvoriti) te prisustvu određenih elemenata kao što su Al, Sn, Sb, Pb i Bi (njihovo prisustvo promovira sporo zatvaranje ovojnice) [40,90].

Utjecaj ova tri oblika austenitne ovojnice na oblik grafita prikazan je na slici 2.35. Na slici se jasno može vidjeti da brzo zatvorena austenitna ovojnica rezultira pravilnim nodulama

manjih dimenzija, dok sporo zatvorena, odnosno otvorena austenitna ovojnica rezultiraju nepravilnim nodulama.



a) brzo zatvorena b) sporo zatvorena c) otvorena

Slika 2.35 Tri tipa austenitne ovojnice i oblici grafitnih nodula [40]

Odnos između tipa austenitne ovojnice i oblika nodule grafita prikazan je u tablici 2.9.

Tablica 2.9 Odnos između tipa austenitne ovojnice i oblika grafitne nodule [90]

Austenitna ovojnica	Proces oblikovanja grafita	Oblik grafita
brzo zatvorena		
sporo zatvorena		
otvorena		

2.3.1 Chunky grafit

Jedan od najštetnijih i najčešćih oblika degeneracije grafita u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva je chunky grafit. Prvi se put pojam chunky grafit spominje 1961. godine i od tada je predmet brojnih istraživanja [12]. Usprkos tome, točan mehanizam tvorbe i rasta chunky grafita još uvijek nije razjašnjen, niti su utvrđeni utjecajni faktori uslijed kojih se umjesto nodularnog grafita razvije chunky grafit. Također, spoznaje pojedinih autora značajno se razlikuju, što dodatno potvrđuje da ovo područje još uvijek nije dovoljno istraženo.

Poznato je da do pojave chunky grafita dolazi u prvom redu zbog smanjenja brzine hlađenja povećanjem debljine stijenke, što je glavni razlog nastanka i ostalih oblika degeneriranog grafita u debelostijenim odljevcima. Zbog polaganije brzine hlađenja, koja karakterizira ove odljevke, broj nodula pada te je sve više velikih nodula s niskim stupnjem

nodularnosti i upravo su to uvjeti u kojima najčešće, uz određenu pokretačku silu, tj. određene utjecajne faktore, dolazi do nastanka chunky grafita. Vrlo je vjerojatno da do pojave chunky grafita ne dovodi samo jedan utjecajni faktor već zajedničko djelovanje nekoliko njih.

Chunky grafit se najčešće javlja u toplinskom centru odljevka te uzrokuje pad mehaničkih svojstava, osobito vlačne čvrstoće, istezljivosti i dinamičke izdržljivosti [4-13]. Prema [4,7,10,12] kod debelostijenih feritnih odljevaka od nodularnog lijeva, ovisno o količini chunky grafita, vrijednosti R_m smanjuju se za 20 % do 25 %, dok vrijednosti A_5 mogu iznositi svega 50 % traženih vrijednosti lijevova bez chunky grafita. Utjecaj chunky grafita na istezljivost i vlačnu čvrstoću prikazan je u tablici 2.10.

Tablica 2.10 Utjecaj chunky grafita na istezljivost i vlačnu čvrstoću [4]

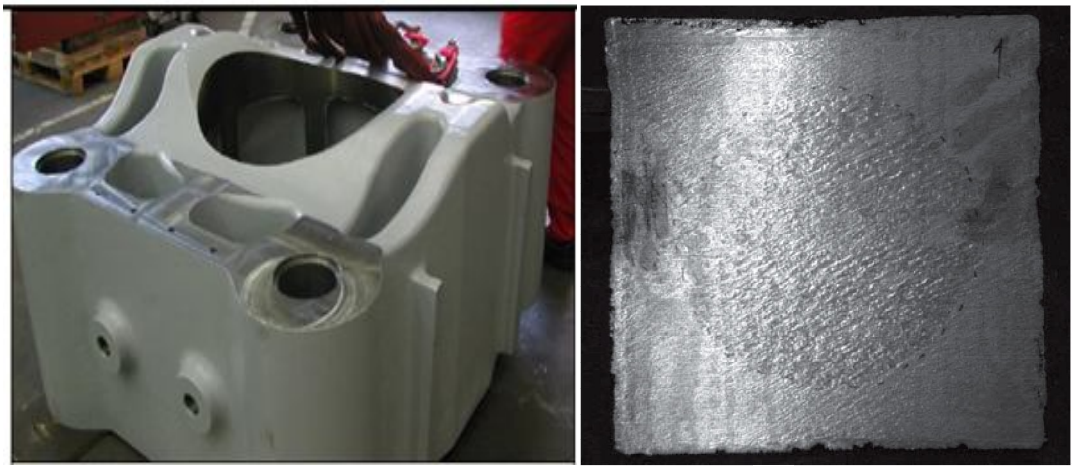
Izvor	Vlačna čvrstoća, MPa		Istezljivost, %	
	bez CHG	CHG	bez CHG	CHG
Gagné et. al	440	345	25	5
Källbom	500	440	20	3
Urike et. al	405	315	22	4,5
Ferro et al	400	321	11,5	3,4

Prema [92] istezljivost odljevaka sa chunky grafitom pada linearno s količinom chunky grafita na prijelomnoj površini uzorka. Prema [12,15,93], ovisno o danom opterećenju, dinamička izdržljivost pri pojavi chunky grafita smanjuje se za 30 % do 50 % te lomna žilavost za 45 %. Rizik smanjenja vijeka trajanja je stoga znatno veći, kao i mogućnost krhkog loma. Tvrdoća i konvencionalna granica razvlačenja tek se neznatno mijenjaju bez obzira na prisutnost i količinu chunky grafita [5].

Chunky grafit je interkristalni eutektički grafit [7]. Može se vidjeti golim okom na poprečnom presjeku nakon rezanja pilom kao tamnije područje. Mikroanalizom je ustanovljeno da se chunky grafit sastoji od velikih eutektičkih ćelija. Svaku ćeliju čine visokorazgranate i međusobno povezane niti grafitnih čestica koje rastu spiralnim modelom duž c-osi [4,5,7,9,11,17]. Na kraju niti grafitnih čestica uvijek se nalazi nodula. Prosječna veličina ćelije chunky grafita je mnogo veća u usporedbi s drugim vrstama grafita, promjera uglavnom između 0,5 mm i 2 mm, odnosno prema [95] volumena 0,8 mm^3. Chunky grafit često se može vidjeti uzduž austenitnih dendritnih grana. Mjesta između austenitnih dendrita te između austenitne ovojnice i dendrita, kao i sustav uključaka Mg-Ca-Si-S-O u području bogatom ugljikom, mogu djelovati kao mjesto nukleacije chunky grafita [7,94].

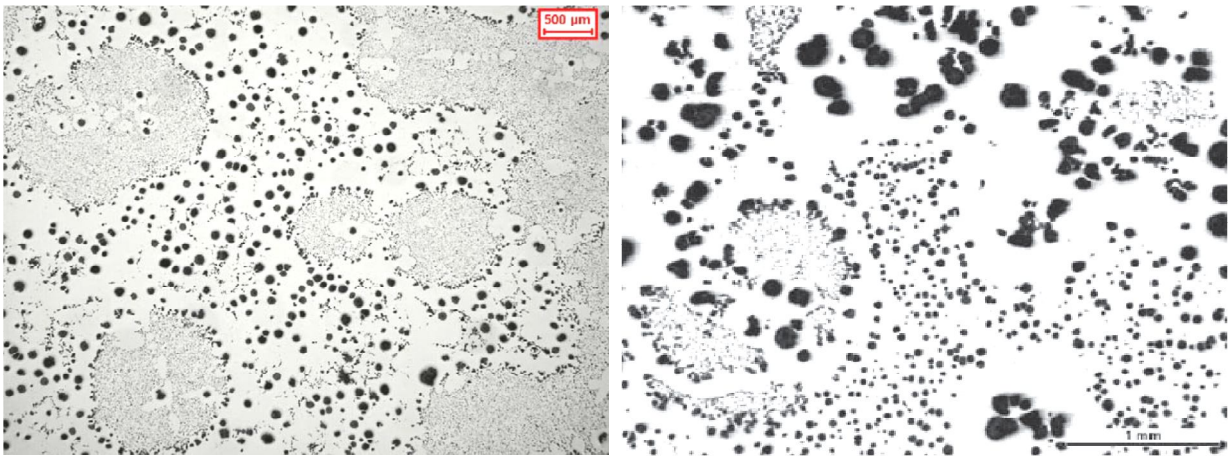
Chunky grafit je lokalna greška i oko područja sa chunky grafitom nalaze se nodule grafita više ili manje idealno sferoidalnog oblika. Prijelaz između područja s chunky grafitom i nodularnim grafitom jasno se uočava [5,9,11,16].

Na slici 2.36 a prikazan je karakterističan debelostijeni odljevak (dio preše) i područje chunky grafita u toplinskom centru odljevka vidljivo kao tamnije područje nakon reza pilom. Na slici 2.37 prikazana je mikrostruktura chunky grafita u poliranom stanju (svjetlosni mikroskop), a na slici 2.38 nakon dubokog nagrizanja (SEM), pri raznim povećanjima.



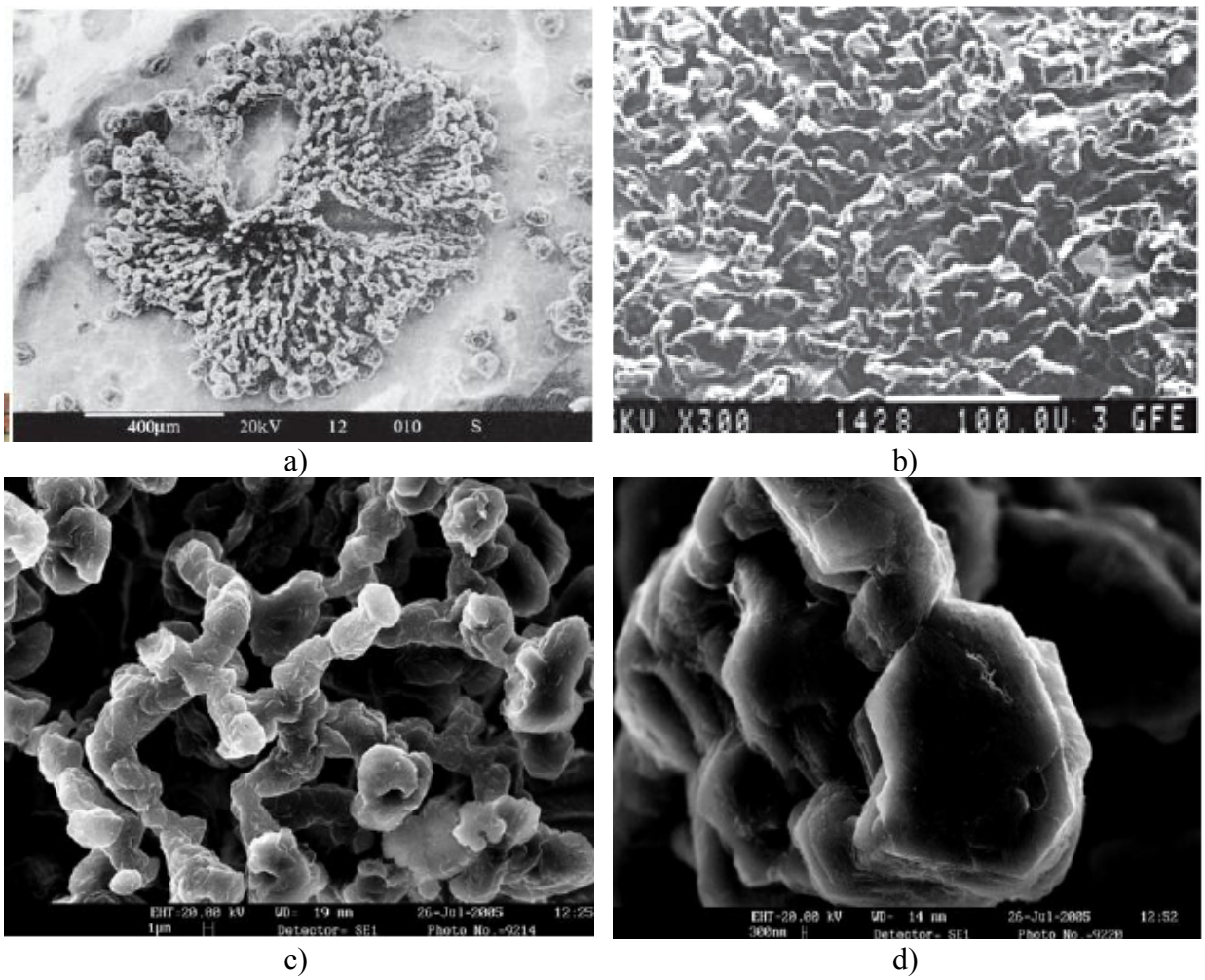
a) b)

Slika 2.36 a) Karakterističan debelostijeni odljevak (dio preše), b) područje chunky grafita u toplinskom centru odljevka vidljivo kao tamnije područje nakon reza pilom [17]



a) b)

Slika 2.37 Chunky grafit (svjetlosni mikroskop, polirano stanje):
a) manje povećanje [6], b) veće povećanje [7]

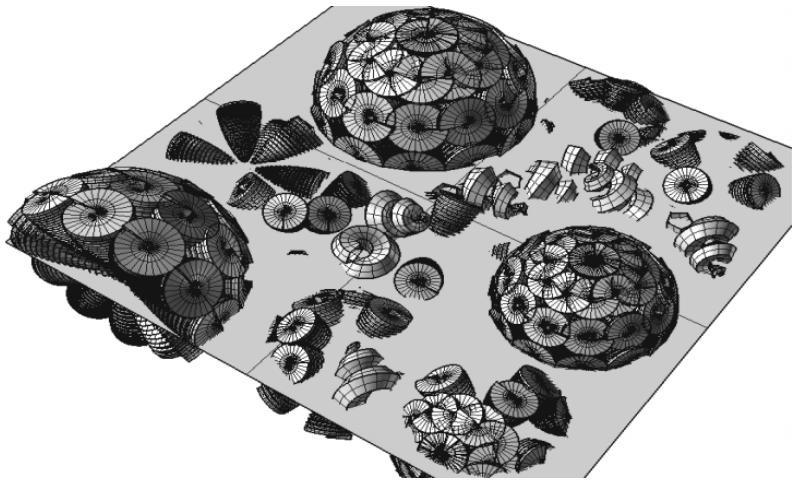


Slika 2.38 Mikrostruktura chunky grafita (SEM, duboko nagrizanje): a) ćelija chunky grafita, b) ćelija chunky grafita, veće povećanje, c) niti chunky grafita, veće povećanje, d) nodula na kraju niti chunky grafita, veliko povećanje) [9,17]

Pregledom područja sa chunky grafitom pomoću svjetlosnog mikroskopa može se vidjeti da mikrostrukturu čine relativno velike koherentne eutektičke ćelije chunky grafita određenog promjera te pravilne nodule grafita koje te ćelije okružuju. Unutar područja chunky grafita pojedine se ćelije mogu jasno razlučiti, međutim, što je veći udio chunky grafita razlučivanje je sve teže. Obično se uz ćelije chunky grafita nalaze nešto veće nodule. Ostatak strukture izvan područja chunky grafita sadrži normalne nodule grafita.

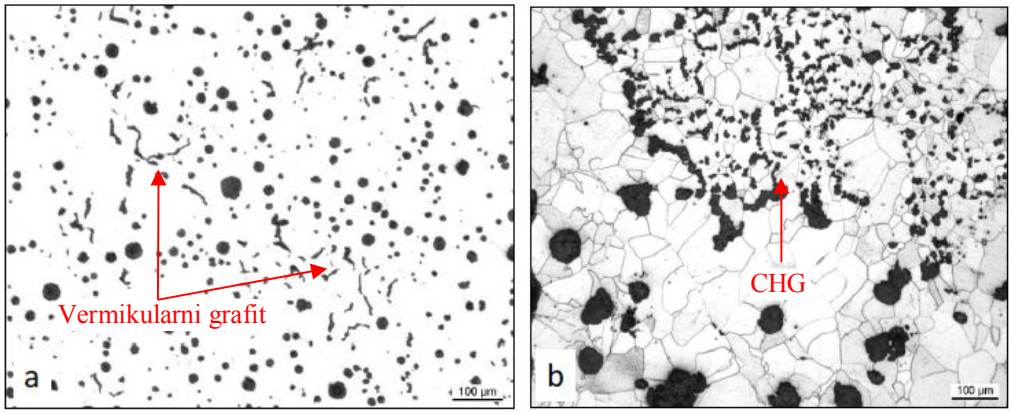
Iako se pomoću svjetlosnog mikroskopa čini da se chunky grafit pojavljuje u obliku nakupina izoliranih, malih grafitnih čestica prosječnih dimenzija u granicama od 10 µm do 50 µm duljine i od 5 µm do 10 µm širine (slika 2.37), na SEM slikama (slika 2.38) može se jasno vidjeti da se radi o međusobno povezanim i jako razgranatim nitima grafita unutar ćelije koje tvore koherentno tijelo [9].

Skenirajućim elektronskim mikroskopom analiziranih duboko nagriženih uzoraka, jasno se uočava trodimenzionalna struktura chunky grafita (slika 2.38 a, b), dok se pri većim povećanjima uočava slojevita, heksagonalna struktura chunky grafita (slika 2.38 c, d). Dakle, chunky grafit se sastoji od slojeva pločica heksagonalnog grafita koje kristaliziraju jedna na drugoj, vrlo slično kao kod nodularnog grafita. Upravo zbog slojevite strukture chunky grafita, precipitacija grafita na početku i tijekom procesa skrućivanja može se odvijati u raznim smjerovima te može uzrokovati grananje, slika 2.39. Na ovaj se način može stvoriti jako razgranata grafitna mreža čiji rast započinje iz jednog nukleusa [9]. Mehanizam rasta, tj. slojevita struktura grafita jednaka je kod chunky grafita i kod nodularnog grafita; različiti oblici grafita nastaju kao rezultat drugačijeg pothlađenja (nukleacije) i vremena kristalizacije (brzine rasta). Chunky grafit raste pri sporijim brzinama hlađenja, što mu daje više vremena za grananje. Također, na slici 2.38 c i d se uočava da se na kraju svake niti chunky grafita nalazi nodula.



Slika 2.39 Rast chunky grafita [77]

U ranijim istraživanjima chunky grafit je često bio smatran vermikularnim grafitom. Iako postoje neke sličnosti između vermikularnog i chunky grafita, npr. izduženi oblik niti, vermikularni i chunky grafit značajno se razlikuju, kao što je prikazano na slici 2.40. Niti vermikularnog grafita imaju slučajan raspored, slično kao listići grafita kod sivog lijeva, dok niti chunky grafita pokazuju određenu uređenost kao posljedicu povezanosti među nitima [10]. Također, chunky grafit ima sitniju strukturu i pojavljuje se samo lokalno. Osnovna razlika između chunky grafita i ostalih degeneriranih oblika grafita je to što chunky grafit raste u smjeru c-osi, što su prvi uočili Karsay i Campomanes.



Slika 2.40 Mikrostruktura vermikularnog (a) i chunky grafita (b) u nodularnom lijevu [10]

2.3.2 Teorije tvorbe i rasta chunky grafita

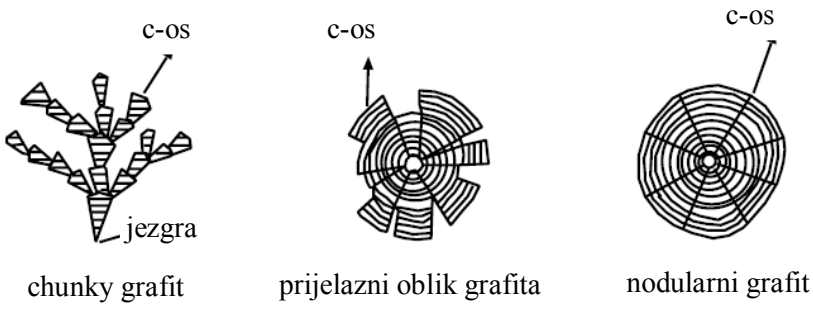
U nastavku će se razmotriti različite i djelomično kontradiktorne teorije tvorbe i rasta chunky grafita. Nabrojane su samo neke teorije, one koje se najčešće navode u literaturi. Kako nema uvjerljivog dokaza koji u potpunosti podupire neku od navedenih teorija, autori se ovisno o rezultatima istraživanja odlučuju za jednu od teorija. Uz to, svaki autor u svom istraživanju dolazi do nekih novih spozaja o tvorbi i rastu chunky grafita koje se više ili manje poklapaju s nekom od predloženih teorija te daje smjernice za daljnja istraživanja. Neke od ranijih teorija danas su odbačene, ali mogu poslužiti kao polazište pri istraživanju tvorbe i rasta chunky grafita.

2.3.2.1 Teorija odlomljenih komadića (Karsay i Campomanes)

Ovo je jedna od ranijih teorija nastanka chunky grafita. U njoj se navodi da chunky grafit nastaje od malih komadića odlomljenim nodula grafita [4,7]. Zbog toplinskog strujanja i naprezanja pri rastu, nodule grafita lome se na komadiće i distribuiraju u interdendritna područja. Ugljik koji difundira iz taljevine može se stoga taložiti na tim komadićima („chunks“) mijenjajući njihov izgled i uzrokujući karakterističnu povezanost chunky grafita [7]. Karsay je svoju teoriju temeljio na zapažanjima da nodularni i chunky grafit imaju istu radijalnu strukturu. Kasnije se upotrebom SEM-a pokazalo da to nije vjerojatno objašnjenje nastanka chunky grafita, budući da je chunky grafit jako razgranat i da su te grane ustvari međusobno povezane faze razvijene u ćelijastom obliku, a ne pojedinačni djelovi grafita [4]. Međutim, pretpostavka da chunky grafit nukleira na način sličan nodularnom grafitu te da raste u smjeru c-osi pokazala se točnom [7,9,17].

2.3.2.2 Teorija pogoršanja nodularnog grafita - piramidalni model (Liu i suradnici)

Liu i suradnici [95] su u svom radu utvrdili da chunky grafit pokazuje istu karakteristiku rasta sa spiralnim rastom ravnine baze kristala grafita, dakle rast u smjeru c-osi, ali da su ćelije kod chunky grafita veće nego u slučaju nodularnog grafita [4]. Također su utvrdili da su niti chunky grafita međusobno povezane i da ih može slomiti tok taljevine [95]. Na slici 2.41 shematski je prikazan nastanak chunky grafita prema Liu i sur. Njihova je glavna pretpostavka bila da je prijelaz između različitih morfologija grafita kontinuiran i da nije isprekidan, a različiti prijelazni oblici grafita (od listićavog, koraljnog, vermikularnog, chunky do nodularnog) rezultat su promjene brzine skrućivanja, udjela legirnih elemenata ili udjela segregacija [7,96]. U kasnijim radovima Liu i suradnici navode da je chunky grafit degenerirani oblik nodularnog grafita najvjerojatnije uzrokovan mikrosegregacijama i to cerija, a nastaje zbog pojačanog grananja nodula pri sporijim brzinama hlađenja [4,7,96].



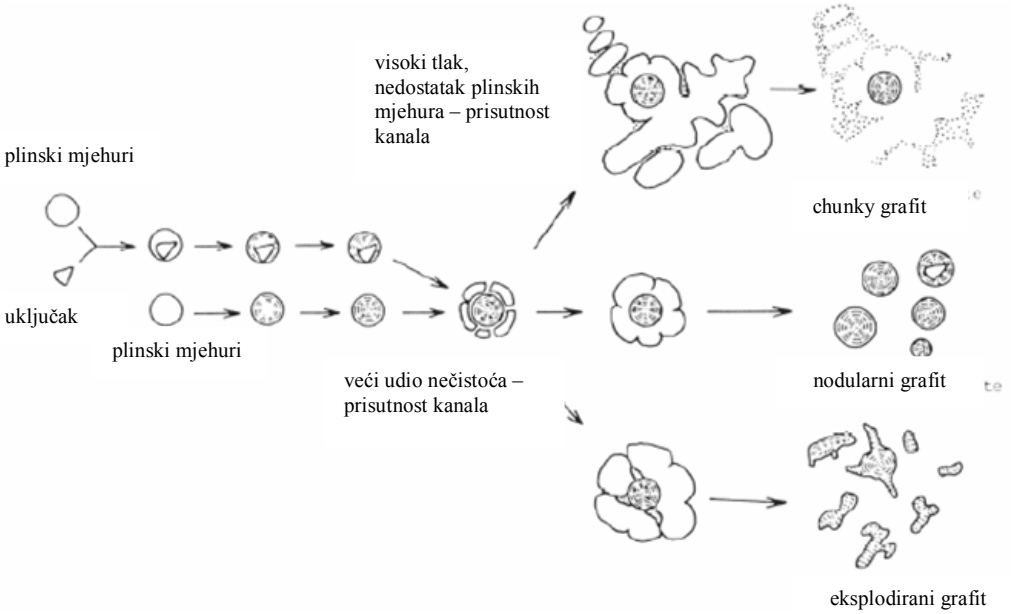
Slika 2.41 Shematski prikaz piramidalnog rasta chunky grafita [95]

Ova teorija tvorbe i rasta chunky grafita široko je prihvaćena.

2.3.2.3 Nedostatak mjehurića Mg – teorija položaja (Itofuji i suradnici)

Ranije u teoriji položaja Itofuji navodi da nodularni grafit nukleira na površini magnezijevih mjehurića i raste radijalno prema centru [7]. Glavni razlog za izlučivanje chunky grafita prema ovoj teoriji je nedostatak raspoloživog plinskog mjehura Mg kao slobodne površine u taljevini, koji se pojavljuje u toplinskom centru debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva. Zbog nedostatka tog plinskog mjehura rastući grafit je u kontaktu s preostalom taljevinom preko uskih kanala taljevine u austenitu. Kanali nastaju kad segregirajući elementi snize solidus temperaturu. Ova je teorija bila poduprta pronalascima metalnih Mg i Si uključaka segregiranih na mjestima na kojima je nastao chunky grafit. Međutim, mnogo je vjerojatnije da su kompleksni nemetalni uključci glavne točke heterogene nukleacije grafita, a ne plinski mjehuri Mg [4,5,7,96]. Itofuji je eksperimentalnim putem

zapazio da svaki segment chunky grafita ima površinu ravnine baze i presjek ravnine prizme istovjetan heksagonalnom kristalu grafita. Na temelju rezultata, Itofuji zaključuje da chunky grafit raste pretežno duž a-osi heksagonalnog kristala grafita. Također navodi da spiralni rast ne postoji kao ponašanje cijelog procesa rasta i da su podstrukture između vermikularnog, nodularnog i chunky grafita u suštini iste [7]. Teorija položaja prema Itofujiu prikazana je na slici 2.42.



Slika 2.42 Shematski prikaz tvorbe chunky grafita prema teoriji položaja [94]

Mehanizam tvorbe chunky grafita u skladu s teorijom položaja može se sažeti na sljedeći način [7,94]:

1) Toplinski centar skrućuje odgođeno u odnosu na površinski sloj.

2) Zbog djelovanja tlaka tijekom eutektičke ekspanzije, plinski mjehuri magnezija mogu postepeno nestati iz površinskog sloja u toplinski centar, prije nego što skrućivanje započne.

3) Mali broj mjehura Mg može postojati u taljevini pod tim okolnostima te grafit može precipitirati na njima kao nodularni grafit u ranijim stadijima skrućivanja.

4) Tekući Mg, uzrokovan tlakom eutektičke ekspanzije, segregira na graničnu površinu austenitne ovojnice ili graničnu površinu dendrit-preostala taljevina.

5) U srednjoj fazi skrućivanja, nakon što su grafitne nodule već precipitirale, započinje precipitacija chunky grafita. Ako postoje uključci, npr. uključci Mg-Ca-Si-S-O, u područjima bogatim ugljikom, grafit će precipitirati na graničnoj površini taljevina - uključak. Mjesto između austenitnih dendrita i između austenitne ovojnice i dendrita

može također djelovati kao mjesto nukleacije chunky grafita. Tijekom rasta krajevi chunky grafita su u kontaktu s preostalom taljevinom preko tankih tekućih kanala.

2.3.2.4 Teorija slabe povezanosti eutektičkih faza (Zhou i suradnici)

Prema [40,97] chunky grafit je prijelazni oblik između listićavog i nodularnog grafita. On raste s jače razvijenom sklonošću grananju od listićavog grafita. Prema [97] chunky grafit je povezana, razgranata kolonija koja djelomično podsjeća na koraljni grafit. Chunky grafit raste taloženjem ugljika izravno iz taljevine putem kanala. Nastaje u toplinskom centru većih odljevaka, a također se često može poredati duž dendritnih grana. U koloniji chunky grafita egzistira centralna klica iz koje grafit raste radijalno prema van.

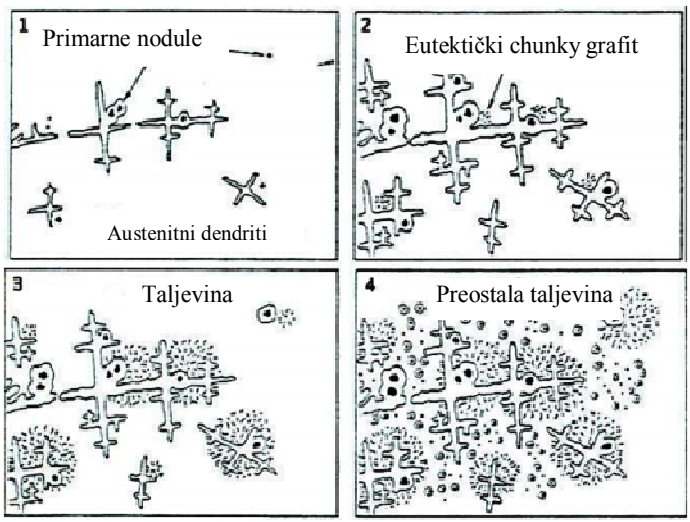
Shematski prikaz nastanka chunky grafita u nadeutektičkom nodularnom lijevu, u skladu s teorijom slabe povezanosti eutektičkih faza prema Zhou prikazan je na slici 2.43. Prema ovoj teoriji proces skrućivanja podijeljen je u četiri faze [7,90,97]:

1) Neposredno prije dostizanja eutektičke temperature oblikuju se primarne grafitne nodule. Neovisno o grafitu u isto vrijeme nastaju austenitni dendriti koji počinju obavijati grafitne nodule.

2) Brzo nakon dostizanja eutektičke temperaure započinje kristalizacija chunky grafita uzduž granične površine austenitnih dendrita i taljevine, nakon čega slijedi rast ćelija chunky grafita oko austenitnih dendrita.

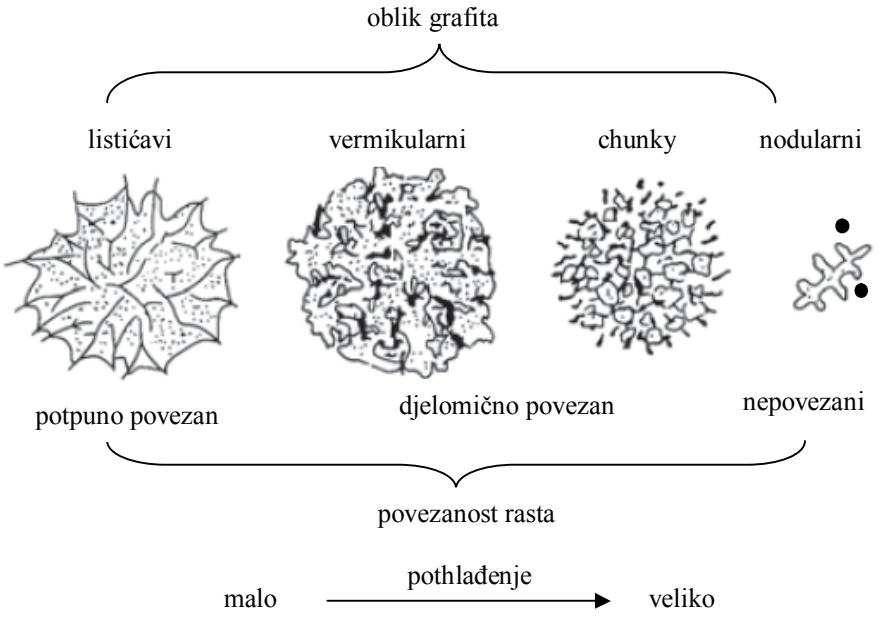
3) Tijekom eutektičke reakcije ćelije chunky grafita rastu brzo uz slabu povezanost između grafita i austenita. Precipitacija nodularnog grafita i austenita odvija se paralelno. Također nastaju nove ćelije chunky grafita. Rast chunky grafita odvija se precipitacijom ugljika izravno iz taljevine.

4) Eutektični rast završava se kod izvjesne veličine ćelija. Elementi netopivi u grafitu kao i u austenitu segregiraju u područje preostale taljevine (Mn, Cr, V, Mg). Tu nastaju nove male nodule grafita zbog lokalno povećanog udjela Mg.



Slika 2.43 Shematski prikaz procesa razvitka chunky grafita u nadeutektičkom nodularnom lijevu [90]

Slijedi zaključak da chunky grafit ne nastaje u zonama preostale taljevine. Na temelju iznešene teorije autor zaključuje da je porast pothlađenja uzrokovan sporim hlađenjem glavni razlog nastanka chunky grafita. Ovo pothlađenje mijenja uvjete rasta eutektika iz nepovezanog prema povezanom rastu. Prema ovoj teoriji rast chunky grafita temelji se na heterogenoj nukleaciji grafita i slaboj povezanosti eutektičkih faza. Različite morfologije grafita mogu biti pripisane različitom stupnju povezanosti između austenitne i grafitne faze tijekom eutektičkog skrućivanja, slika 2.44. Chunky grafit raste uz nešto manji stupanj povezanosti eutektika u odnosu na listićavi grafit, no ne skroz nepovezano kao eutektik nodularnog grafita. Upravo zbog te slabe povezanosti rasta eutektičkih faza, grafit se može nesmetano tijekom skrućivanja granati, izvijati ili tvoriti lukove [7], a mjesta preostale taljevine koja se nalaze oko grafita osiguravaju mu mjesto za to.



Slika 2.44 Utjecaj pothlađenja na povezanost rasta eutektika i oblik grafita [90]

S druge strane, Liu i suradnici tvrde da je eutektički rast chunky grafit - austenit nepovezan. Ni jedan tip rasta još uvijek nije dokazan, a autori se odlučuju ili za jedan ili za drugi. Zaključak brojnih istraživanja prema [9-11,17,98] jest da je rast chunky grafita potpuno različit od rasta listićavog te je vrlo sličan rastu nodularnog grafitu (slojeviti rast u smjeru c-osi). Ovo dodatno potkrijepljuje činjenica da se na krajevima niti chunky grafita, gdje se rast chunky grafita jako približava rastu nodularnog grafita, uočava nodula [12,17,98].

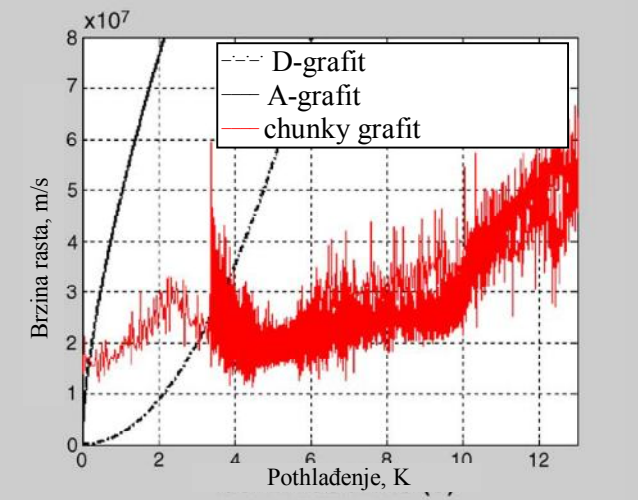
2.3.2.5 Teorija konstitucijskog pothlađenja (Gagné i Argo)

U skladu s teorijom konstitucijskog pothlađenja, mehanizam rasta chunky grafita je spiralnog tipa na ravnini baze. Pojava chunky grafita kao niti relativno konstantnog promjera uzduž njihove duljine podrazumijeva da je brzina rasta ravnine prizme kristala grafita skoro jednaka nuli. Spiralni rast kristala na ravnini baze odvija se kao vijčana dislokacija i može se ostvariti samo u prisutnosti snažne pokretačke sile. Razmatrajući skrućivanje nodularnog lijeva, Gagné i Argo zaključili su da su glavne pokretačke sile koje uzrokuju ovakav spiralni model rasta chunky grafita prezasićenje ugljikom i visoki nivo pothlađenja. Druge varijable mogu biti komplementarne [7,99].

U područjima koja pokazuju prezasićenje ugljikom uzrokovano visokim ekvivalentom ugljika, niti chunky grafita granaju se vrlo brzo zbog raspoloživosti atoma ugljika koji precipitiraju na ravninama baze kristala grafita. Prezasićenje ugljikom ne može biti jedini

faktor koji uzrokuje tvorbu chunky grafita, ali u kombinaciji s visokim pothlađenjem prema [97] može stvoriti snažnu pokretačku silu koja potiče spiralni rast.

Rast chunky grafita prema ovoj teoriji može potkrijepiti činjenica da se na kraju grafitnih niti chunky grafita nalazi nodula, što bi značilo da tokom tvorbe i rasta chunky grafita dolazi do smanjenja djelovanja pokretačkih sila odgovornih za nastanak chunky grafita čime je omogućen rast i uzduž ravnine prizme. Ovo bi također objasnilo zašto je chunky grafit lokalna greška oko koje se nalaze pravilne nodule grafita [4]. Međutim, mehanizam koji dovodi do grananja chunky grafita ostaje nejasan. Kao najvjerojatniji razlog grananja ravnine baze tijekom rasta Gagné i Argo navode pojavu kristalografskih grešaka na rastućoj ravnini koje mogu poslužiti kao nukleacijska mjesta za nove niti grafita. Brzi rast niti chunky grafita može poticati nastanak takvih grešaka [4,5,11,99]. Prema rezultatima koje su u svom radu dobili Källbom i suradnici, slika 2.45, brzina rasta eutektičkih ćelija chunky grafita nastalih za vrijeme eutektičkog pothlađenja istog je reda veličine kao kod sivog lijeva (od $2 \cdot 10^{-7}$ $m \cdot s^{-1}$ do $5 \cdot 10^{-7}$ $m \cdot s^{-1}$ pri pothlađenju od 12 do 5 K), iako ćelije chunky grafita rastu mnogo sporije [10,11].



Slika 2.45 Brzina rasta ćelija chunky grafita u odnosu na pothlađenje dobivena toplinskom analizom. (Brzine rasta A i D tipa listićavog grafita uzete su iz literature) [11]

Pothlađenje se kao glavni razlog nastanka chunky grafita spominje u raznim istraživanjima, dok prema [10] i [100] prezasićenje ugljikom nije vjerojatan uzrok nastanka chunky grafita.

Ovi rezultati navode na zaključak da brzi rast ćelija chunky grafita uzrokuje njihova eutektička priroda, tj. zajednički rast austenita i grafita koji rezultira većim brzinama rasta unutar ove tzv. zajedničke zone nego zasebni rast svake od tih dviju faza te što chunky ima

snažnu tendenciju za grananjem [101]. Prema ovome, za tvorbu chunky grafita nije potrebno jako prezasićenje ugljikom koje navode Gagné i Argo [10].

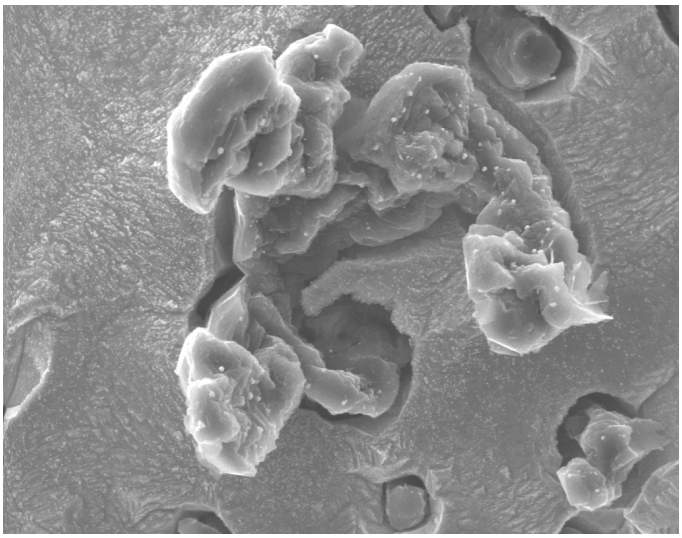
2.3.2.6 Teorija pojave tekućih kanala zbog segregacije (Zhang i suradnici)

Zhang i suradnici definiraju chunky grafit kao interkristalni eutektički grafit koji nastaje na granici austenit/taljevina na sredini ili kraju eutektičke reakcije. U ovoj se teoriji kao najvjerojatniji uzrok nastanka chunky grafita također navodi pojava mikrosegregacija. No, za razliku od Liu i suradnika, ne ograničava se samo na cerij. Proučavanjem modela rasta chunky grafita u debelostijenim odljevcima došli su do sljedećih zaključaka: prvo dolazi do nukleacije nodula grafita koje nastavljaju rasti u kontaktu s tekućom fazom; slijedi nukleacija i rast austenita koji oko nodula grafita tvori austenitnu ovojnicu. Pri tome dolazi do odbacivanja površinski aktivnih elemenata S, O, Mg, RE i C iz eutektika te se oni počinju taložiti na graničnoj površini austenit/taljevina te u ostatku taljevine. Kao posljedica toga, u uvjetima sporog skrućivanja upravo na tim mjestima dolazi do stvaranja chunky grafita. Chunky grafit dalje raste učestalnim grananjem, pri čemu su vrhovi međusobno povezanih niti unutar pojedine ćelije u direktnom kontaktu s ostatkom taljevine i rastu spiralnim mehanizmom duž c-osi do kraja eutektičkog skrućivanja [102]. Mg i RE kao nodulatori potiču spiralni rast duž c-osi zbog čega eutektički grafit ima karakteristike rasta slične nodularnom grafitu, dok S, O i RE s druge strane potiču grananje eutektičkog grafita čime on poprima oblik chunky grafita. Pošto nodularni grafit nastaje rano tijekom eutektičkog skrućivanja, ćelije chunky grafita obavijaju eutektičke ćelije austenit-nodularni grafit. Na graničnoj površini, na kojoj se počinje stvarati chunky grafit, ne samo da dolazi do obogaćenja s elementima RE, Mg, S i O već i ugljikom [7,102].

Djelovanje navedenih elemenata na tvorbu chunky grafita također razmatraju Källbom i suradnici. Prema [7,11] chunky grafit nastaje rano tijekom eutektičkog skrućivanja, prije nego li se formiraju nodule, što su zaključili na temelju toga što se najveći udio grafitnih nodula nalazi u područjima s najizraženijim segregacijama. Može se pretpostaviti da na početku eutektičkog skrućivanja mali lokalni udio Mg, koji se može suprotstaviti djelovanju S i O, promovira tvorbu i rast chunky grafita. Međutim, kada magnezij uslijed segregacija dosegne dovoljni udio, mijenja se model rasta grafita opet prema nodularnom. Točna pokretačka sila koja dovodi do tvorbe chunky grafita ostaje nepoznata [5,7,11].

2.3.2.7 Teorija niske količine raspoloživog kisika (Källbom i suradnici)

Källbom i suradnici navode da je chunky grafit progresivno degenerirani oblik nodularnog grafita koji se javlja u toplinskom centru odljevka, što se poklapa s teorijom koju su predložili Liu i suradnici. Dakle, grafit započinje precipitaciju i rast kao nodularni te se postepeno tijekom skrućivanja mijenja u chunky grafit. Također navode da chunky grafit raste piramidalnim modelom koji je predložio Liu, slika 2.46.



2.46 Piramidalni rast grana chunky grafita (SEM, duboko nagrizanje) [96]

U svojim istraživanjima Källbom i suradnici primjetili su dva tipa chunky grafita – sitniji i grublji, ali oba tipa imaju iste karakteristike rasta. Klasični oblik chunky grafita smješten je u centru dendritnih grana, dok se sitniji, nitasti chunky grafit nalazi između sekundarnih dendritnih grana. I jedan i drugi oblik koegzistiraju uz nodularni grafit. Ovo su također uočili Strizik i Jeglitsch te Liu i suradnici.

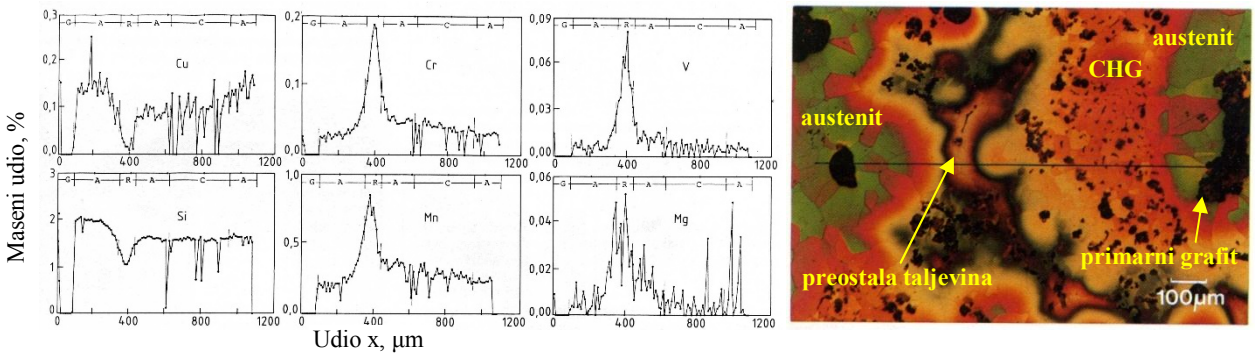
Tijekom skrućivanja uvjeti u taljevini se postepeno, ali vrlo brzo, mijenjaju u korist nastanka chunky grafita. To se prije svega odnosi na kemijski sastav taljevine. Može se pretpostaviti da su varijacije u koncentraciji zbog segregacije izvjesnih elemenata mogući razlog promjene morfologije rasta grafita [96]. Prema [7] elementi Ca, Si, Al, Ni, Ce i ostali elementi rijetkih zemalja promoviraju chunky grafit, posebno u odsutnosti Sn, As, Bi, B, Sb i Pb. Međutim, Källbom i suradnici nisu ustanovili prisutnost ikakvih makrosegregacija koje uzrokuju chunky grafit, dok se uloga mikrosegregacija nije mogla utvrditi. Oni kao glavni razlog nastanka razgranatog chunky grafita navode nisku količinu raspoloživog kisika za tvorbu klica za izlučivanje nodularnog grafita – heksagonalne strukture nastale modifikacijom uključka tipa A (dupleks strukture koju čini sulfidna jezgra MgS i vanjska ljuska tipa enstatita

$MgO{\cdot}SiO_2$) aktivnim elementima koji su sastavni dio cjepiva, npr. Ca, Ba, Sr i Al. Ukoliko nema dovoljno kisika (ili sumpora) ne može nastati navedena struktura te je sprječena nukleacija nodularnog grafita. To je slučaj u područjima sa chunky grafitom – kisik troše područja u kojima nodule već postoje pa tu ne mogu nastati nove nodule već samo chunky grafit. Uz Mg, kisik troše i Ca, Al, Si, Ce tvoreći stabilne okside, što ide u prilog ovoj teoriji o nedovoljnoj količini kisika za tvorbu nodularnog grafita, pošto se ti elementi navode kao snažni promotori chunky grafita [96].

2.3.3 Nastajanje chunky grafita

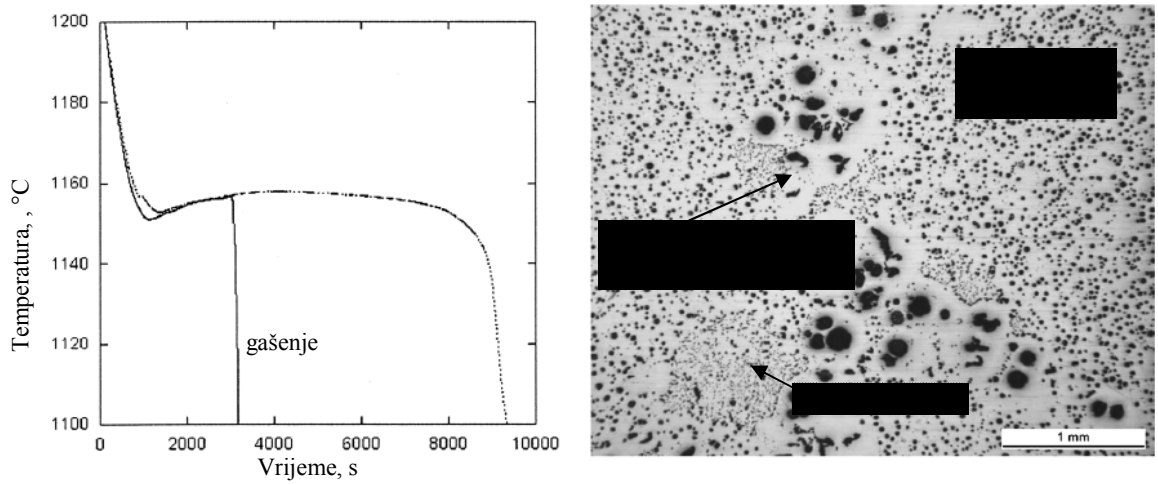
Iz većine teorija tvorbe i rasta chunky grafita proizlazi da chunky grafit raste direktnim kontaktom vrhova niti s ostatkom taljevine preko kanala tijekom eutektičkog skrućivanja [7,90,91,94,102]. Međutim, postoje neslaganja oko toga da li chunky grafit nastaje u taljevini tijekom rane faze eutektičkog skrućivanja ili na mjestima preostale taljevine pri kraju eutektičkog skrućivanja. Isto tako nije poznato da li prije nastaje nodularni ili chunky grafit.

U svojim istraživanjima o redoslijedu nastanka grafitnih struktura tijekom eutektičkog skrućivanja mnogi autori koriste metodu gašenja uzoraka. Na temelju rezultata gašenja uzoraka doneseni su sljedeći zaključci. Prema [94] do tvorbe i rasta chunky grafita dolazi u kasnoj fazi eutektičkog skrućivanja, kada je rast nodula gotovo pri kraju. Nastanak chunky grafita u kasnoj fazi eutektičkog skrućivanja u skladu je s [13]. Prema [91] chunky grafit nastaje u sredini ili pri kraju eutektičkog skrućivanja na granici austenit/taljevina te nastavlja rast prema ostatku taljevine. S druge strane, prema [40,90], chunky grafit nastaje u početnoj fazi eutektičkog skrućivanja. Do ovih su rezultata došli metodom gašenja te nagrizanja u boji. Kao potvrdu toj tvrdnji navode prisustvo pozitivno segregirajućih elemenata (Cr, Mn, V, Mg) u područjima preostale taljevine u blizini austenita, dok ih u chunky grafit područjima nema. S druge strane, negativno segregirajući elementi kao što su Si i Cu u najvišem su udjelu prisutni u austenitu, dok je njihov udio u preostaloj taljevini znatno manji. U chunky grafit područjima udio tih elemenata je negdje između. Prikaz raspodjele elemenata u austenitu, području chunky grafita i preostaloj taljevini, zajedno sa mikrostrukturom područja chunky grafita dobivenom nagrizanjem u boji koja jasno pokazuje da chunky grafit ne nastaje u preostaloj taljevini nalazi se na slici 2.47.



Slika 2.47 Raspodjela segregirajućih elemenata u austenitu (A), chunky grafitu (C) i preostaloj taljevini (R) te utjecaj na nastanak CHG [90]

Nastanak chunky grafita u ranoj fazi eutektičkog skrućivanja potvrđen je u [100,103] gdje su do rezultata došli snimanjem krivulja hlađenja u debelostijenim odljevcima. Dakle, njihovi rezultati ukazuju da ćelije chunky grafita nukleiraju nakon početne eutektičke reakcije tokom koje se formira određeni broj primarnih nodula (promjera između 110 µm i 160 µm) obavijenih austenitnom dendritnom ovojnicom. Ostatak eutektičke reacije karakterizira nukleacija i rast chunky grafit ćelija te pravilnih eutektičkih ćelija austenit-nodularni grafit koje čine ostatak strukture. Slika 2.48 prikazuje krivulje hlađenja uzorka ostavljenog da se potpuno skrutne te gašenog uzorka i mikrostrukturu gašenog uzorka. U mikrostrukturi se mogu vidjeti velike grafitne nodule obavijene dendritnim austenitom te nekoliko ćelija chunky grafita s vrlo sitnim grafitnim česticama koje se nalaze uz dendrite, dok je ostatak strukture skrutnuo kao nodularni lijev – puno malih nodula grafita raspoređenih u metalnoj matrici.

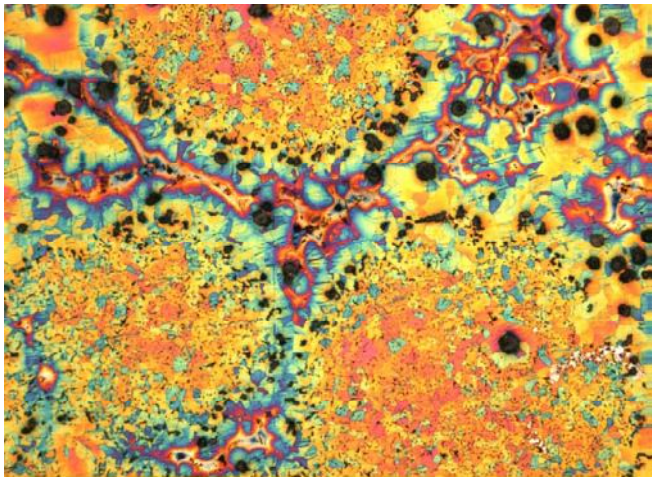


a) b)

Slika 2.48 a) Krivulje hlađenja uzorka hlađenog do sobne temperature te uzorka gašenog nakon početka eutektičke reakcije; b) mikrostruktura gašenog uzorka [100]

Prema [100,103] slijed skrućivanja dobiven snimanjem krivulja hlađenja pokazuje određene sličnosti s modelom koji je predložio Zhou (slika 2.47).

Prema [11] chunky grafit također nastaje u ranoj fazi eutektičog skrućivanja, ali prije nego što nastane nodularni grafit, slika 2.49.



Slika 2.49 Područja preostale taljevine smještena između ćelija chunky grafita - nodule grafita u taljevini koja zadnja skrućuje [11]

Prema [11] dokaz ranog nastajanja chunky grafita jest pronalaženje pravilnih nodula grafita u preostaloj taljevini, između eutektičkih ćelija chunky grafita. Također navode da se na rubnim područjima ćelija chunky grafita dolazi do promjene mehanizma rasta u više sferoidalnu morfologiju. Uzrok promjene mehanizna rasta je segregacija S, O i RE zbog kojih se poveća lokalni udio Mg, kao što je objašnjeno u poglavlju 2.3.2.6.

2.3.4 Utjecajni faktori na pojavu chunky grafita

2.3.4.1 Kemijski sastav

Prema [104] elementi koji utječu na tvorbu chunky grafita mogu se podijeliti u dvije grupe; elemente koji promoviraju interćelijasti lamelarni grafit i mogu spriječiti pojavu chunky grafita i elemente koji promoviraju chunky grafit, osobito kada elementi prve grupe (Sn, As, Bi, B, Sb i Pb) nisu prisutni, tablica 2.11. Također, elementi druge grupe mogu potisnuti djelovanje elemenata prve grupe. Mnogi istraživači su dokazali da je ova pretpostavka ispravna. Osobito se kao jaki promotori chunky grafita ističu Ce, Ca, Si i Ni, redoslijedom kako su navedeni. Uz ove se elemente redovito spominje i utjecaj ekvivalenta ugljika na pojavu chunky grafita.

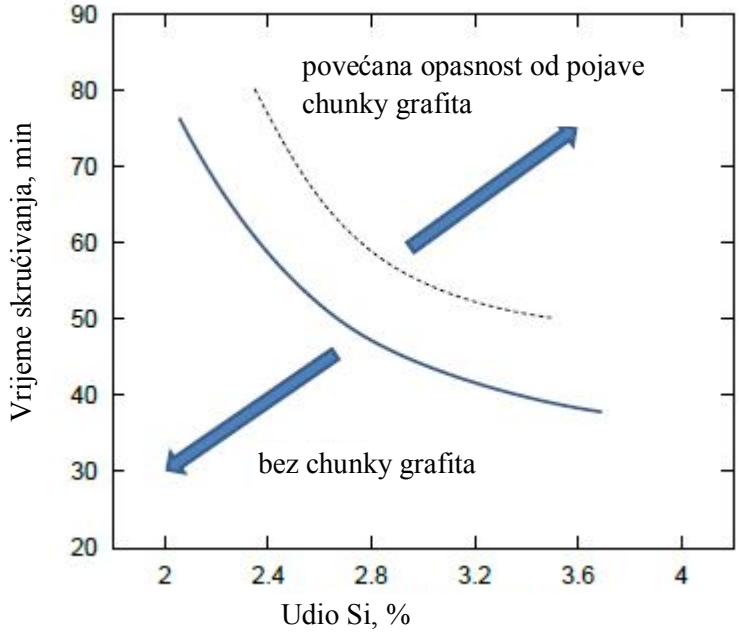
Tablica 2.11 Elementi koji imaju učinak na tvorbu chunky grafita [7]

Elementi koji promoviraju tvorbu interćelijastog lamelarnog grafita		**Elementi koji promoviraju tvorbu chunky grafita**	
Arsen	As	Cerij	Ce
Bizmut	Bi	Kalcij	Ca
Bor	B	Nikal	Ni
Antimon	Sb	Silicij	Si
Kositar	Sn	Aluminij	Al
Olovo	Pb	Bakar	Cu
Bakar	Cu	Elementi rijetkih zemalja	RE

2.3.4.1.1 Utjecaj CE, silicija i nikla

Do pojave chunky grafita češće dolazi u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva koji imaju visok ekvivalent ugljika i/ili povećani udio silicija, mada postoje radovi koji navode da sklonost tvorbi chunky grafita pada s porastom CE. Literaturne preporuke uglavnom navode da bi ekvivalent ugljika (CE = % C + 1/3 (% Si + % P)) trebao biti u granicama između od 4,0 do 4,3[3,9,14,53,95,99,108,109], odnosno od 4,3 do 4,5 [4,93,108] da se izbjegne pojava chunky grafita u debelostijenim odljevcima. CE također treba prilagoditi debljini stijenke odljevka i brzini hlađenja kako bi se izbjegla flotacija grafita. Ideja da CE treba biti što viši proizlazi iz potrebe da se povisi broj nodula i da se poboljša nodularnost grafita. Obično se teži da broj nodula bude iznad 60 nodula/mm^2, međutim, donja se granica jako razlikuje od ljevaonice do ljevaonice [4]. Ako se koristi uložni materijal visoke čistoće, preporučuje se čak da CE bude ispod 4,0 [7].

Silicij promovira tvorbu chunky grafita, te je prema [105] maksimalni dopušteni udio silicija s obzirom na nastanak chunky grafita funkcija debljine stijenke. Na temelju tih podataka dobiven je grafički prikaz ovisnost udjela silicija o vremenu skrućivanja, tj. debljini stijenke, slika 2.50.



Slika 2.50 Utjecaj vremena skrućivanja i udjela Si na nastanak chunky grafita. Puna linija prema [105], isprekidana prema [90]

Razlika između ovih dviju linija na slici 2.50 vjerojatno je nastala zbog različitih udjela elemenata u tragovima pristutnih u ova dva istraživanja. Preporučeno je da udio silicija bude u granicama od 2,0 % do 2,2 % [4,7,9,75,89,99]. Kada se zahtijeva povećani udio Si, najveći udio tog elementa treba dodati s uložnim materijalom [106]. Pri lijevanju debelostijenih odljevaka preporuka je raditi s višim udjelom C nego Si.

Iz literature je poznato da nikal povećava sklonost tvorbi chunky grafita [5,7,11,12,104]. Prema [12] djelovanje nikla je toliko snažno, da u austenitnom nodularnom lijevu već u tankostijenim odljevcima dovodi do nastanka chunky grafita. Prema [106] udjeli nikla do 0,6 % nemaju negativan utjecaj na sferoidalni oblik grafita, no pritom bi trebalo uzeti u obzir i udio ugljika i silicija jer je moguće da pri povišenim udjelima tih elemenata nikal u udjelima < 0,6 % uzrokuje nastanak chunky grafita. Prema [4] djelovanje nikla na pojavu chunky grafita uvelike ovisi o udjelu nikla i obradi taljevine. Prema [28] pojava chunky grafita u debelostijenim (> 50 mm) austenitnim odljevcima od nodularnog lijeva legiranima niklom može se spriječiti smanjenjm udjela (ili izbjegavanjem) RE u predlegurama za obradu uz istovremeno održavanje pravilnog omjera između C/Si/Ni zbog njegovog utjecaja na CE.

Prema [105,106] uvjet da kod debelostijenih odljevaka ne dođe do nastanka chunky grafita glasi:

$$\% C + 0{,}2 \% Si + 0{,}06 \% Ni \leq 4{,}4 \quad (2.3)$$

2.3.4.1.2 Djelovanje elemenata u tragovima

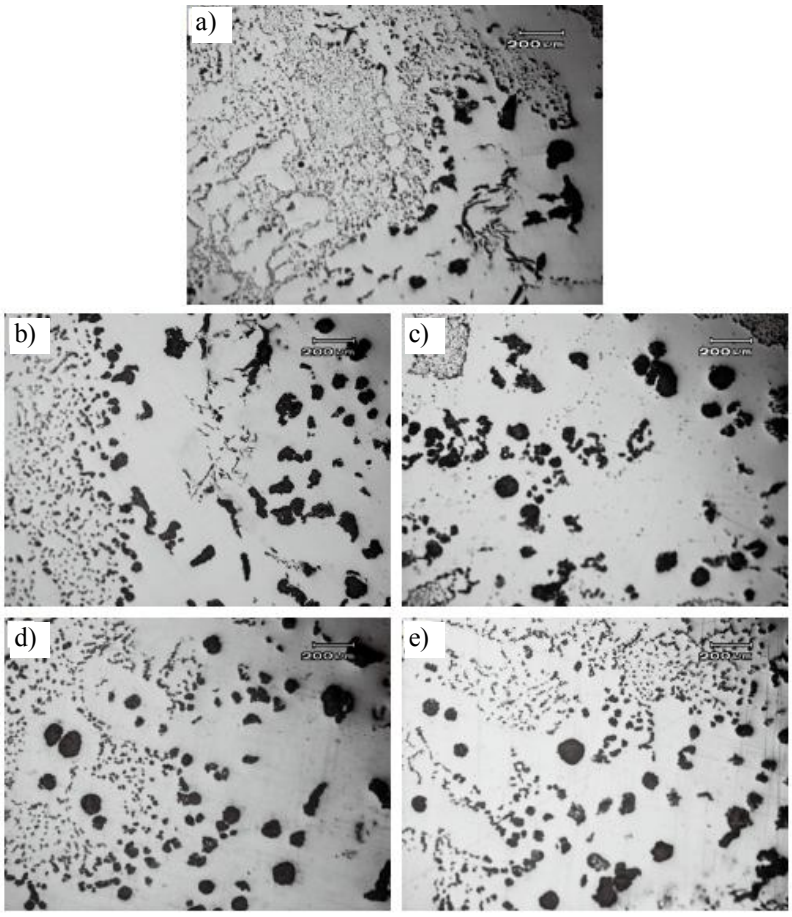
U slučaju prekomjernog udjela Ce i/ili ostalih elemenata rijetkih zemalja kod debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva uvijek dolazi do pojave chunky grafita.

Glavni razlog negativnog djelovanja viška Ce na pojavu chunky grafita je u tome što Ce usporava ili potpuno odgađa nukleaciju grafita i usporava brzinu rasta grafita. Zbog toga se lokalno produljuje vrijeme skrućivanja, što u konačnici rezultira razgranatim rastom relativno velikih heksagonalnih pločica chunky grafita [12,40,90]. Čim se taljevini snizi nukleacijski potencijal veća je vjerojatnost da će doći do tvorbe chunky grafita [9,99]. Ovo se negativno djelovanje može izbjeći „povezivanjem“ Ce sa Pb, Sn, Sb, Bi i As [7,9]. Pri tome je vrlo bitno da se postigne ravnotežni udio između prisutnih RE i subverzivnih elemenata [7,17] jer se tada može iskoristiti pozitivno djelovanje RE (povećanje nodularnosti, broja nodula, udjela ferita) bez da se u strukturi pojavi chunky grafit. Zbog pozitivnog djelovanja ne preporuča se izbjegavati dodavanje RE. Još jedno pozitivno djelovanje očituje se u tome što se njihovom primjenom može smanjiti potreba za Mg [4].

Većina elemenata koji neutraliziraju prekomjerni udio Ce (RE), kao što su Sb, Sn, Bi ili As su jaki tvorci perlita. Oni promoviraju tvorbu perlita stvarajući difuzijsku barijeru oko grafitnih nodula. Zbog toga ti elementi usporavaju difuziju ugljika na čestice grafita i smanjuju nivo prezasićenja ugljikom na ravnini baze grafita, što je bitno za ubrzavanje rasta zapaženog kod chunky grafita [99]. Pošto i previsoki udjeli subverzivnih elemenata mogu uzrokovati tvorbu chunky grafita, vrlo je bitno da se oni koriste u uravnoteženoj kombinaciji s udjelom cerija, odnosno RE [3,5,7,99]. Kontrolirano dodavanje subverzivnih elemenata bitno je i iz razloga što utječu na metalnu matricu [4]. Međusobni neutralizirajući efekt kojim elementi rijetkih zemalja i subverzivni elementi djeluju jedni na druge postignut je stvaranjem raznih intermetalnih spojeva, npr. Bi_3Ce_4, $BiCe_3$, SbCe i sličnih [5,18,24], koji prema [5,105] mogu djelovati i kao nukleusi za stvaranje grafita.

U novijim istraživanjima i u ovom radu istražuje se djelovanje dodatka bizmuta na sprječavanje nastanka chunky grafita. Dosadašnja istraživanja su pokazala kako povoljni udjeli Bi pozitivno utječu na sferoidalnu morfologiju grafita u nodularnom lijevu tako što se stvaraju brojna heterogena nukleacijska mjesta i smanjuje promjer nodula grafita što uzrokuje

povećanje broja nodula. Povoljnim dodatkom Bi također se kontrolira rast karbida te se znatno poboljšava čvrstoća i žilavost nodularnog lijeva [8]. Međutim, ako udio Bi prijeđe kritičan udio tada ima negativan utjecaj na sferoidalnu morfologiju grafita, stvarajući prvenstveno chunky grafit. Negativno djelovanje viška Ce može se spriječiti dodavanjem do 0,003 % Bi, odnosno do 0,005% Bi, ovisno o autoru [3,55,95,99,110]. Prema [8] udio Bi do 0,011 % pozitivno utječe na sferoidalnu morfologiju grafita smanjujući udio chunky i ostalih vrsta degeneriranog grafita kod feritnih debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva, slika 2.51. Veći udjeli Bi pritom su učinkovitiji pri poboljšanju sferoidalne morfologije grafita. Međutim, kada udio Bi prijeđe 0,011 % ponovno dolazi do stvaranja chunky grafita u većem udjelu, kao što se vidi na slici 2.51 e. Previsoki udio Bi rezultira nastankom previše heterogenih nukleacijskih mjesta koja uzrokuju povećanje udjela chunky grafita te stvaranje velikih ćelija chunky grafita.



2.51 Morfologija grafita u toplinskom centru debelostijenog odljevka (400 mm × 400 mm) pri različitim udjelima Bi: a) bez Bi, b) 0,005 %, c) 0,008 %, d) 0,011 %, e) 0,014 % [8]

Prema [19] dodavanje od 0,002 % do 0,006 % Bi (s određenim udjelom Ce) povećava broj nukleusa i sprječava tvorbu i rast chunky grafita u debelostijenim odljevcima. Ukoliko

udio elemenata rijetkih zemalja (tj. Ce) prijeđe udio potreban za neutralizaciju antinodularizatora dolazi do tvorbe i rasta chunky grafita. Prema [24] omjeri Ce/Bi od 0,8, do 1,1 dovoljni su da se postigne potpuna neutralizacija kod odljevaka s relativno dugim vremenom skrućivanja (npr. 3200 s), dok su za odljevke s kratkim vremenom skrućivanja (npr. 100 s) potrebni omjeri Ce/Bi iznad 1,1. U radovima [5,21] potvrđeno je pozitivno djelovanje Bi pri spječavanju nastanka chunky grafita. Prema [21] Bi je potpuno spriječio pojavu chunky grafita bez obzira na CE (4,0 i 4,3) te na povišeni udio Si. Bi pozivitno djeluje kao čisti element i u kombinaciji s drugim elementima, npr. u obliku cjepiva koje sadrži Bi, što je u skladu s literaturom [8,17,19-21,24,53]. Prema [17] Ce nema značaj utjecaj na pojavu chunky grafita, već kumulativno djelovanje različitih RE (Ce, La, Pr, Nd).

2.3.4.2 Čistoća uložnog materijala

U literaturi je sugerirano da se može raditi s prilično nečistim početnim uložnim materijalom kao i sa čistim, što upućuje da nivo čistoće taljevine nije odlučujući faktor za tvorbu chunky grafita [3,7]. Ti kontradiktorni zaključci mogu se objasniti na način da se faktor čistoće uložnog materijala poveže s udjelom RE u smislu da će jako čisti uložni materijal u kombinaciji s prekomjernim udjelom RE (osobito Ce) promovirati tvorbu chunky grafita [3,21,108-110].

2.3.4.3 Temperatura ulijevanja

Temperatura ulijevanja spominje se u nekoliko ranijih radova kao mogući utjecajni faktor na tvorbu chunky grafita, međutim, malo je vjerojatno da ona stvarno utječe na tvorbu chunky grafita, što je i brojim istraživanjima potvrđeno [7].

2.3.4.4 Broj nodula

O utjecaju broja nodula na pojavu chunky grafita raspravljali su brojni autori. Prema [111] s povećanjem broja nodula pojavnost degeneriranih oblika grafita u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva se smanjuje. Usporedbom krivulja hlađenja i mikrostrukture može se zaključiti da je broj nodula direktno proporcionalan brzini hlađenja i obrnuto proporcionalan količini degeneriranog grafita. Prema tome, kada je postignt visok broj nodula, količina degeneriranih oblika grafita značajno je smanjena ili je potpuno eliminirana [54]. Za potpunu eliminaciju degeneriranih oblika grafita broj nodula mora prelaziti udio od 60 nodula/mm^2 do 70 nodula/mm^2 [96]. U svim je radovima broj nodula povećan uslijed

povećanja brzine hlađenja zbog upotrebe hladila. Ovi rezultati u značajnoj mjeri podupiru tvrdnju da chunky grafit raste pri nižim pothlađenjima u odnosu na eutektički nodularni grafit, pošto povećanje brzine hlađenja može spriječiti nastanak chunky grafita [94].

U radu [104] također se navodi snažna povezanost između broja nodula i udjela chunky grafita. Prema [104] veći broj nodula rezultira i većim udjelom chunky grafita, što su u novijim istraživanjima također naveli i drugi autori [6,10], a u suprotnosti je sa [94]. Prema [6] cijepljenje u kalup povećava broj nodula, ali isto tako i tvorbu chunky grafita pri sličnom sastavu taljevine i brzini hlađenja. Potrebno je naglasiti da je u sva tri rada veći broj nodula postignut povećanim udjelom cjepiva, čime je neposredno uvećan i udio pratećih elemenata. Stoga se ovi rezultati ne moraju smatrati kontradiktornima rezultatima iz rada [111]. Isto tako valja naglasiti da je prema [6] najvjerojatniji uzrok pojave chunky grafita postojanje drugačijih uvjeta hlađenja debelostijenih odljevaka u pješčanim kalupima koje karakterizira dugačak eutektički plato pri približno konstantnoj temperaturi, a ne djelovanje cjepiva, odnosno broj nodula [6,103].

2.3.4.5 Cijepljenje

Utjecaj cijepljenja na pojavu chunky grafita nije jednostavno odrediti, pošto utjecaj jako ovisi o sastavu cjepiva i načinu, tj. slijedu cijepljenja. Upravo se zato u literaturi nalaze različiti i vrlo često kontradiktorni zaključci. Općenito se smatra da cijepljenje povećava broj nodula, osobito u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva te se time smanjuje mogućnost degeneracije grafita. Prema [107] snažno cjepivo s niskom sklonošću prema odgoru te cijepljenje u dva koraka: tijekom transporta do ulijevnog lonca te kasno cijepljenje (u mlaz ili u kalup) ključni su proizvodni faktori koji sprječavaju pojavu chunky grafita. Za izbjegavanje tvorbe chunky grafita preporučuju se cjepiva koja sadrže Sb i Bi, dok treba izbjegavati ona koja sadrže Ca, Al ili Sr, posebno ako se cijepi u mlaz ili u kalup.

Većina MgFeSi predlegura sadrži određeni udio RE, naročito Ce, kako bi neutralizirali negativno djelovanje subverzivnih elemenata, povećali broj nodula te smanjili pojavu karbida. Kod tankostijenih odljevaka ovakva cjepiva rezultiraju visokokvalitetnim odljevcima, međutim, kod debelostijenih odljevaka previsoki udjeli RE (Ce) promoviraju nastanak chunky grafita [3]. Kad se koriste cjepiva koja sadrže Ce važno je kontrolirati ukupni dodani udio Mg + RE. Ako je potrebno, udio MgFeSi se mora smanjiti da se ukupni udio Mg + RE održi konstantnim. Prema [7] upotreba cjepiva koja sadrže Ce povisuju količinu chunky grafita, a minimalna upotreba cjepiva koja sadrže Al i/ili Ca smanjuje udio chunky grafita. Prema [108] potrebno je koristiti cjepiva s dobro uravnoteženim udjelom alkalnih elemenata i elemenata

rijetkih zemalja te antinodularizatora poput Pb, Sb i Bi kako bi se spriječila degeneracija grafita u debelostijenim odljevcima. Prema [21] vrlo je bitno znati udio pratećih elemenata da bi se na temelju toga mogao definirati sastav i udio tih elemenata u cjepivu sa ciljem sprječavanja nastanka chunky grafita. U literaturi se često kao mogući uzrok nastanka chunky grafita navodi se odgor Mg i cjepiva jer je taljevina dugo vrijeme u tekućem stanju [7,104,108].

U radu [103] proučavan je utjecaj antimona i cerija na stvaranje chunky grafita u debelostjenim odljevcima od nodularnog lijeva. Naknadno cijepljenje obavljeno je komercijalnim cjepivom s različitim udjelima cerija, dok je Sb dodan kao čisti element kako bi se postigao udio u granicama od 0,004 do 0,010 % Sb u odljevku. Kada je u taljevini prisutan Ce potrebno je dodati veći udio Sb kako bi se spriječio nastanak chunky grafita, s minimalnim omjerom Sb/Ce od 0,8. U radu [5] utvrđivan je utjecaj slijeda cijepljenja i kemijskog sastava cjepiva na mikrostrukturu i mehanička svojstva debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva. Prema [5] kemijski sastav cjepiva za naknadno cijepljenje utječe na stvaranje chunky grafita. Utvrđeno je da cjepivo koje sadrži RE i Bi sprječava nastanak chunky grafita i povećava broj nodula. Djelovanje Bi na potiskivanje, odnosno sprječavanje nastanka chunky grafita može se prema [5] objasniti na sljedeće načine. Bi djeluje tako da produžuje vrijeme djelovanja cjepiva što rezultira povećanjem broja nodula zbog čega na koncu dolazi do stanjivanja austenitne ovojnice. Stanjivanjem austenitne ovojnice smanjuje se pothlađenje tijekom eutektičkog skrućivanja koje se smatra glavnim razlogom nastanka chunky grafita. Upravo zato elementi koji sprječavaju nastanak chunky grafita moraju djelovati na smanjenje tog pothlađenja [9,98,100,103]. U radovima [98,103] ustanovljeno je su da Sb smanjuje pothlađenje vezano uz tvorbu chunky grafita i samim time sprječava njegov nastanak. Krenuvši od pretpostavke da Bi djeluje kao i Sb, isto je potvrđeno u radu [5]. Uz smanjenje pothlađenja, Bi sa subverzivnim elementima kao što su Ca i RE stvara intermetalne spojeve čime se sprječava pad temperature tališta austenita, što inače uzrokuje veću nestabilnost austenitne ovojnice oko grafitne nodule u uvjetima sporog hlađenja. Na kraju, Bi uklanja kisik adsorbiran na granici grafit/tekuće željezo čime se smanjuje adsporpcija kisika i sprječava stvaranje chunky grafita [5]. Prisutnost povoljnog udjela RE u cjepivu povećava broj nodula i nodularnost u strukturi. Ti elementi također djeluju i na oblik grafita tako što neutraliziraju višak subverzivnih elemenata (antinodularizatora) koji uzrokuju degeneraciju grafita. Isto tako, pošto i previsok udio RE može uzrokovati degeneraciju grafita, osobito kod debelostijenih odljevaka, dodatak određenog udjela Bi neutralizira njihovo štetno djelovanje i tako sprječava stvaranje chunky grafita. Mogućnost međusobne neutralizacije,

kao što je već navedeno, objašnjava se stvaranjem stabilnih intermetalnih spojeva i činjenicom da se ti elementi adsorbiraju na granici taljevina/grafit [3,5,7,103].

2.3.4.6 Utjecaj segregacija

Makrosegregacije kao glavni uzrok nastanka chunky grafita u debelostijenim odljevcima vrlo se često spominju u literaturi, osobito zato što su zone sa chunky grafitom i bez chunky grafita jasno odvojene. Međutim, postojanje makrosegregacija koje dovode do nastanka chunky grafita do sada nije dokazano [9,10,16,17,96,97]. Prema [70] vjerojatnije je da je oštri prijelaz uzrokovan uvjetima hlađenja nego makrosegregacijama.

Utjecaj segregacija kao moguć uzorok nastanka chunky grafita navodi se u radovima [11,96], vodeći se pretpostavkama koje su donijeli Zhang, Niu te Gagné i Argo (poglavlje 2.3.2.6). Međutim, ni u jednom radu nije dokazana prisutnost segregacija, već se kao glavni razlog nastanka chunky grafita navodi tip austenitne ovojnice. Prema [90] to su sporo zatvarajući i otvoreni tipovi austenitne ovojnice oko grafitne nodule koji se javljaju u uvjetima sporog hlađenja i omogućuju dugačak kontakt grafitne nodule i taljevine putem tankih kanala. Kao uzrok nezatvaranju austenitne ovojnice navode se segregacije pojedinih elemenata koji se talože u kanalima i čine ih dulje vrijeme tekućima tijekom skrućivanja [91].

U radovima [9,21,68] krenuli su s pretpostavkom da tvorbu chunky grafita uzrokuju segregacije subverzivnih elemenata, međutim, nakon provedenih ispitivanja nisu uočili nikakvu razliku u udjelu elemenata u tragovima: Ce, Ca, Pb, Sb i As u području s chunky grafitom u odnosu na područje bez chunky grafita.

Prema [10] makrosegregacije nisu glavni uzrok nastanka chunky grafita, već bi to mogle biti mikrosegregacije do kojih dolazi tijekom eutektičkog skrućivanja kada nastaju uvjeti pogodni za tvorbu i rast chunky grafita u mjestima preostale taljevine. Prema [12,68] mikrosegregacije su vrlo vjerojatan uzrok razgranatog rasta chunky grafita. Točna povezanost između određenih mikrosegregacija i pojave chunky grafita nije dokazana. Prema [17,21] vrlo je vjerojatno da se ne radi o mikrosegregacijama, već o lokalnoj preraspodjeli površinski aktivnih elemenata i precipitaciji određenih uključaka koji mogu pogodovati tvorbi chunky grafita.

2.3.4.7 Djelovanje pothlađenja

Djelovanje pothlađenja kao pokretačke sile za tvorbu chunky grafita, predloženo je kao teorija u radovima [99] i razmatrano u [11]. Poveznica između povećanog pothlađenja u

toplinskom centru debelostijenog odljevka i tvorbe chunky grafita potvrđena je više puta, npr. u radovima [9,12,95,100]. Prema [9] iznos pothlađenja razlikuje se ovisno o obliku grafita. Tako se temperaturna razlika, ΔT od 1 K do 2 K javlja kod nodularnog grafita, dok se kod pojave chunky grafita ona kreće u granicama od 4 K do 10 K. Značajna razlika u pothlađenju ukazuje da je mehanizam nukleacije i rasta chunky grafita drugačiji nego kod nodularnog grafita. Značajno pothlađenje u slučaju chunky grafita pokazatelj je manjeg broja klica. Prema [98] i [100] što je veći udio chunky grafita to je veća eutektička rekalescencija, tj. rast chunky grafit dovodi do veće rekalescencije. Kao vjerojatni uzrok povećanja rekalescencije smatra se brzi rast ćelija chunky grafita [11]. Prema [99] tvrdnju Gagné i Argo da udio chunky grafita raste s konstitucijskim pothlađenjem taljevine treba dodatno istražiti, pošto njihovi rezultati ukazuju samo na povezanost udjela chunky grafita i iznosa rekalescencije. Na povezanost udjela chunky grafita i iznosa rekalescencije u blizini eutektičke točke ukazuju i rezultati koji su pomoću toplinske analize dobiveni u radu [105]. Kristalizacija chunky grafita uvijek započinje pri velikom pothlađenju, bez obzira na malu brzinu prijenosa topline [106].

2.3.5 Metode sprječavanja chunky grafita

Ovisno o tome da li chunky grafit nastaje prije ili poslije nodularnog grafita, mišljenje da visok broj nodula smanjuje potencijalni rizik od tvorbe chunky grafita jest, odnosno nije točno [91]. Ovo dodatno otežava činjenica da svaki faktor koji povećava broj nodula, kao što je ekvivalent ugljika, upotreba cjepiva koja sadrže Ca, Ce, Al i RE, također pospješuje tvorbu chunky grafita [7,90]. Iako se pri proizvodnji nodularnog lijeva preporuča dodatak RE, prisutnost RE u udjelima većim od onih potrebnih za poboljšanje nukleacije i za reakciju sa subverzivnim elementima promovira tvorbu chunky grafita. Jedinstveno je mišljenje u literaturi da je od elemenata koji sprječavaju tvorbu chunky grafita najpogodnije dodavati Sb, Pb, Bi i As. Dodatak ovih elemenata mora biti takav da bude u ravnoteži s prekomjernim udjelom Ce. Isto tako, negativno djelovanje prekomjernih udjela subverzivnih elemenata može se spriječiti dodavanjem određenog udjela RE.

Prema [17] formula za određivanje potrebnog udjela RE da se spriječi pojava chunky grafita glasi:

$$RE = 0{,}5037 \cdot (Pb + Sb + Bi) + 0{,}0037 \qquad (2.4)$$

Nekoliko istraživača slaže se da su povećanje brzine hlađenja pri skrućivanju ili visoki temperaturni gradijenti tijekom skrućivanja korisni u izbjegavanju chunky grafita [6,7,95,99]. To se postiže upotrebom hladila ili kalupnog materijala s dobrim koeficijentom prijenosa topline kao što su cirkonski ili kromitni pijesak. Treba izbjegavati veća pojila u cilju eliminacije toplinskih čvorova gdje chunky grafit može lako nastati [7].

Prema Petzschmann [21] glavni utjecajni faktori na tvorbu chunky grafita su:

1. vrijeme skrućivanja,
2. stanje klica u taljevini (nukleacijski potencijal taljevine),
3. udio elemenata u tragovima,
4. kemijski sastav (čistoća) primarne taljevine.

Ove faktore navode i drugi autori te se može zaključiti da se upravo kontrolom ovih faktora može spriječiti pojava chunky grafita. Međutim, najveći je problem što je većina rezultata i zaključaka o točnom djelovanju pojedinih faktora kontradiktorna i što nema jednoznačno prihvaćenih mjera za izbjegavanje tvorbe chunky grafita koje bi osiguravale proizvodnju visokokvalitetnih odljevaka od nodularnog lijeva bez degeneracije grafita uz zadržavanje dobrih mehaničkih svojstava.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Cilj ovog doktorskog rada bio je istražiti i definirati utjecaj različitih kombinacija udjela cerija i bizmuta pri različitim brzinama hlađenja na morfologiju grafita i mehanička svojstva debelostijenih odljevaka od nodularnoga lijeva kvalitete EN-GJS-400-15 i EN-GJS-400-18, radi dobivanja odljevaka bez grešaka i zadržavanja dobrih mehaničkih svojstava. Također se ispitivao utjecaj povišenja udjela silicija i dodatka nikla pri različitim udjelima cerija i bizmuta na morfologiju grafita i mehanička svojstva nodularnog lijeva.

Zbog složenosti, izvođenje eksperimentalnog dijela bilo je podijeljeno u tri faze. Prva faza istraživanja uključivala je konstrukciju i izradu alata za izradu kalupa, definiranje točnog sastava ispitnih taljevina nodularnog lijeva te izradu simulacije lijevanja i skrućivanja pomoću softvera ProCAST®. Druga faza istraživanja uključivala je izradu kalupa te lijevanje. Tijekom ove faze istraživanja u svrhu karakterizacije primarne taljevine te taljevina nodularnoga lijeva provedena je kemijska analiza sastava optičkom emisijskom spektroskopijom s tinjajućim izbojem (GDOES) te jednostavna toplinska analiza pomoću sustava ATAS®. Također je provedeno snimanje krivulja hlađenja odljevka postavljenjem termoparova tipa K u određene dijelove stošca. Izrada alata, kalupa i lijevanje provodeno je u ljevaonici MIV d. d. Varaždin. Tijekom treće faze ispitivanja provedena su laboratorijska ispitivanja na pripremljenim uzorcima te su analizirani dobiveni rezultati. Laboratorijska ispitivanja uključivala su: makroanalizu poprečne površine stošca, metalografsku analizu uzoraka pomoću svjetlosnog mikroskopa i skenirajućeg elektronskog mikroskopa uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (SEM/EDS), simultanu toplinsku analizu, termodinamički izračun ravnotežnog skrućivanja te određivanje kemijskog sastava elemenata u tragovima pomoću induktivno spregnute optičke emisijske spektrometrije (ICP-OES). Metalografska analiza uzoraka, STA, termodinamički izračun ravnotežnog skrućivanja i ICP-OES analiza provedene su u laboratorijama Oddelka za materiale in metalurgijo, Naravnoslovnotehniške fakultete Univerze v Ljubljani i Inštituta za materiale in tehnologije, Ljubljana. Na kraju su određena mehanička svojstva (R_m, A_5, $R_{p0,2}$) pripremljenih uzoraka u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje u Zagrebu.

Za potrebe ovog istraživanja bile su pripremljene tri grupe taljevina:

(I) EN-GJS-400-15 sa 70 % specijalnog sivog sirovog željeza (Sorel®),

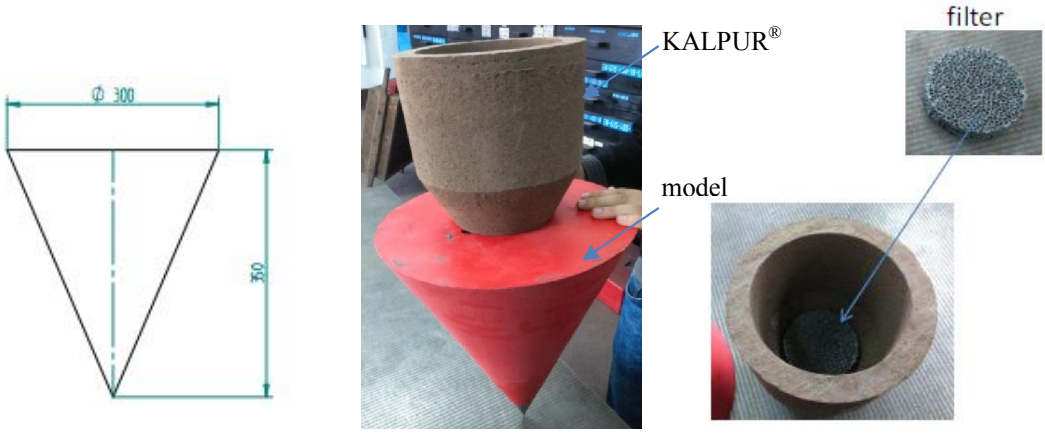
(II) EN-GJS-400-15 sa 70 % specijalnog sivog sirovog željeza i povišenim udjelom Si

(III) EN-GJS-400-18 s 0,7 % Ni.

Radi istraživanja i definiranja utjecaja različitih kombinacija udjela Ce i Bi na morfologiju grafita i mehanička svojstva nodularnoga lijeva, svakoj je grupi taljevina variran dodani udio Bi na tri razine – u rasponu između 0,002 % i 0,01 %. Udjeli Bi određeni su na temelju literaturnih podataka te prethodnih istraživanja. Bi je dodavan taljevini kao 99,99 % čisti metal, dok je Ce uvijek dodan u istom udjelu i to kao sastavni dio cjepiva. Različite brzine hlađenja postignute su konstrukcijom alata. Si i Ni su odabrani na temelju literaturnih podataka gdje se oni navode kao snažni promotori CHG. Djelovanje Ni na stvaranje CHG potvrđeno je u preliminarnim ispitivanjima. Uz to je promatrano i djelovanje različitih načina cijepljenja: cijepljenje u kalup i cijepljenje u mlaz.

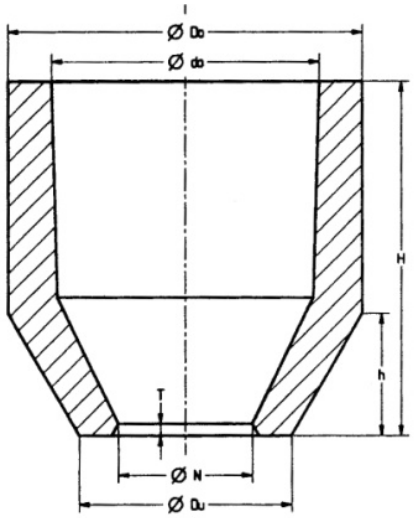
3.1 Konstrukcija i izrada modela

Za ovo istraživanje odabran je model u obliku stošca dimenzija Φ 300 mm × 350 mm, kako bi se na jednom uzorku mogle promatrati različite brzine hlađenja i njihov utjecaj na morfologiju grafita i mehanička svojstva odljevka. Model je napravljen u ljevaonici MIV d.d. Varaždin, prema nacrtu prikazanom na slici 3.1.



Slika 3.1 Nacrt i gotov model u obliku stošca

Ulijevanje u kalup izvedeno je direktnim ulijevanjem kroz KALPUR® - jedinicu (TA pojilo) koja kombinira primjenu egzotermno-izolacijskog cjevastog umetka (KALMINEX 2000®) s keramičkim filterom na dnu (SEDEX®), slika 3.2, čije su dimenzije prikazane u tablici 3.1. KALPUR® uspješno zamijenjuje konvencionalno pojilo i uljevni sustav, a rastaljeni metal se ulijeva u pojilo koje je direktno povezano s kalupnom šupljinom čime se pospješuje usmjereno skrućivanje.



Slika 3.2 KALMINEX ® TA pojilo

Tablica 3.1 Dimenzije KALMINEX® TA pojila tipa ZTA 5 [112]

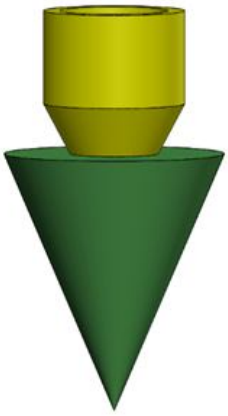
Tip	Modul (cm)		Dimenzije (mm)							Vol. (dm^3)
	TA pojilo	geom.	Du	N	Do	do	H	h	T_1	
ZTA 5	4,1	2,7	120	70	192	147	165	68	6	3,00

Napomena: TA – geometrijski oblik pojila sa slike 3.2.

3.2 Numerička simulacija lijevanja i skrućivanja ispitnih uzoraka u programu ProCAST®

Simulacijskim programskim paketom pretvaraju se fizikalne zakonitosti u matematički model koji se može obraditi računalom uzimajući u obzir sve bitne rubne uvjete za određivanje procesa lijevanja i skrućivanja. ProCAST® je napredan programski paket koji korisniku omogućava simulaciju cjelokupnog procesa lijevanja od popunjavanja kalupne šupljine do skrućivanja, uključujući predviđanje grešaka. Simulacija ovim programskim paketom odvija se na temelju metode konačnih elemenata te se time omogućava velika točnost izračuna i dobra korelacija sa stvarnim stanjem [113].

U ovom radu napravljena je numerička simulacija lijevanja i skrućivanja stošca dimenzija Φ 300 mm × 350 mm programskim paketom ProCAST® u vlasništvu TC Livarstvo. Tijek izvođenja simulacije opisan je u nastavku. Prvi korak je konstrukcija trodimenzionalne geometrije modela s pojilom u CAD programskom paketu, slika 3.3.



Slika 3.3 CAD model odljevka s pojilom

Numeričkoj simulaciji lijevanja i skrućivanja pristupilo se uvozom geometrije u STL formatu u programski paket ProCAST®. Uvezenoj geometriji prvo se automatski generirala površinska i volumska mreža. Nakon toga je pridodan kalup, a potom se definirao materijal odljevka, pojila, filtera i kalupa. Podaci o materijalu i parametri potrebni za simulaciju uzeti su iz standardne baze programa, dok su za materijal odljevka na osnovi kemijskog sastava taljevine određeni slijedeći parametri: toplinska vodljivost λ (W/mK), specifični toplinski kapacitet c_p (J/kgK), gustoća ρ (kg/m^3), entalpija H (J/kg), udio krute faze (%) te koeficijent prijenosa topline k (W/m^{2}K) između odljevka i kalupa. Svi parametri određeni su u ovisnosti o temperaturi.

Prije početka simulacije bilo je potrebno definirati glavne procesne parametre lijevanja koji se koriste u simulaciji punjenja i skrućivanja odljevka. Definirani procesni parametri prikazani su u tablici 3.2.

Tablica 3.2 Procesni parametri simulacije

Temperatura ulijevanja, °C	1380
Temperatura likvidus, °C	1160
Temperatura solidus, °C	1132
Vrijeme ulijevanja, s	25
Brzina ulijevanja, mm/s	974,14
Materijal legure	EN-GJS-400-15
Materijal kalupa	CO_2
Egzotermno pojilo	Kalminex®
Filter	Sedex®, 10 ppi

3.3 Proizvodnja taljevina nodularnog lijeva

Proizvodnja taljevina nodularnog lijeva provedena je u ljevaonici MIV d.d. Varaždin.

Primarna taljevina za proizvodnju nodularnog lijeva proizvedena je u srednje-frekventnoj indukcijskoj peći kapaciteta 5,7 t. Metalni zasip za proizvodnju primarne taljevine sastojao se od specijanog niskomanganskog sivog sirovog željeza (Sorelmetal®), kružnog materijala (povrata), čeličnog lima, karburita te predlegure FeSi, tablica 3.3. Visoki udio sivog sirovog željeza (70 %) korišten je kako bi se dobila što čišća taljevina.

Tablica 3.3 Metalni zasip za proizvodnju primarne taljevine

Ukupna masa	Sorelmetal® %	Povrat %	Čelični lim %	Karburit %	FeSi %
5,7 t	70	21	9	0,1	0,2

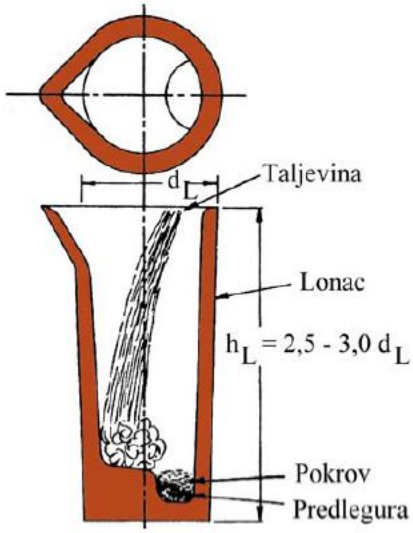
Udio silicija kod druge grupe taljevina povišen je dodatkom predlegure FeSi u iznosu 2,3 %. Ciljani udio ugljika u primarnoj taljevini iznosio je 3,7 %, a mangana max. 0,1 %.

Nakon završetka proizvodnje primarne taljevine uzet je uzorak za analizu kemijskog sastava te uzorak za jednostavnu toplinsku analizu. Na osnovu rezultata jednostavne toplinske analize provodena je, prema potrebi, korekcija sastava (ugljika i/ili silicija) prema tehnološkom uputstvu.

Zatim je taljevina izlivena iz peći u lonac za obradu. Korišten je Sandwich postupak, odnosno postupak obrade u otvorenom loncu, slika 3.4.

Slika 3.4 Ispust primarne taljevine iz peći u Sandwich lonac

Obrada taljevine napravljena je pri temperaturi od 1480 °C do 1500 °C. Prije ulijevanja, u džep na dnu predgrijanog lonca smješteno je 1,8 % FeSiMg predlegure (nodulator) i prekriveno s 0,2 % pokrovne predlegure (predcijepljenje). Sandwich postupak prikazan je na slici 3.5.



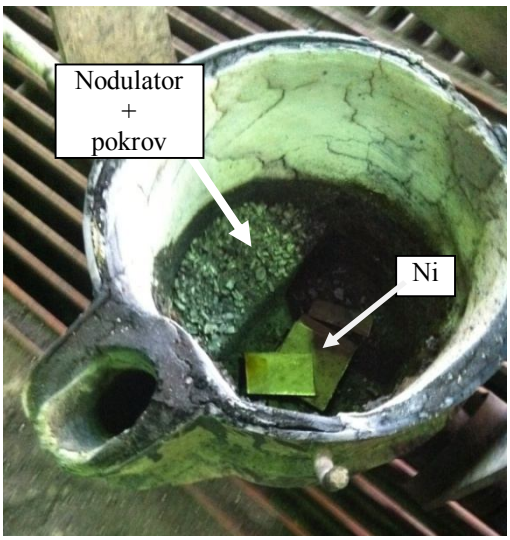
Slika 3.5 Sandwich postupak nodulacije [29]

Kemijski sastavi predlegura za obradu dani su u tablici 3.4. Granulacija FeSiMg predlegure iznosila je 3 mm - 15 mm.

Tablica 3.4 Kemijski sastav predlegura za obradu

Predlegura	**Kemijski sastav, %**						
	Si	Mg	Ba	Ca	Al	RE	Fe
nodulator	44-48	3,5-3,8	-	0,9-1,1	0,5-1,2	0,6-0,8	ostatak
pokrov (predcjepivo)	46-50	-	1,8-2,2	0,4-0,6	0,5-1,0	-	ostatak

Pri proizvodnji druge grupe taljevina radi povišenja udjela Si u lonac za obradu dodano je dodatnih 0,7 % FeSi, dok je pri proizvodnji treće grupe taljevina u lonac za obradu dodano 0,7 % Ni. Dodatak FeSi i Ni nije stavljan u džep zajedno s nodulatorom već u komoru, slika 3.6.



Slika 3.6 Dodavanje Ni u lonac za obradu taljevine

Ciljani udio Si za prvu i treću grupu taljevina nakon noduliranja iznosio je 2 %, a za drugu grupu 3,5 %. Nakon nodulacije ponovno su uzeti uzorci za analizu kemijskog sastava te uzorci za jednostavnu toplinsku analizu.

3.3.1 Cijepljenje

Na početku su korištene dvije metode cijepljenja; cijepljenje u lonac te cijepljenje u mlaz. Cijepljenje u lonac napravljeno je u Sanwich loncu, gdje je cjepivo stavljeno u džep na dnu lonca, slika 3.7. Pri cijepljenju u mlaz cjepivo je dodano prilikom ulijevanja taljevine u kalup, slika 3.8.

a)

b)

Slika 3.7 Cijepljenje u lonac, a) cjepivo u Sandwich loncu, b) prelijevanje taljevine preko cjepiva

Slika 3.8 Cijepljenje u mlaz

Kod oba načina cijepljenja dodano je 0,45 % cjepiva (u odnosu na masu taljevine) čiji je kemijski sastav dan u tablici 3.5. Granulacija cjepiva iznosila je 0,2 mm - 0,7 mm.

Tablica 3.5 Kemijski sastav cjepiva

Kemijski sastav, %				
Si	**Ce**	**Al**	**O i S**	**Fe**
70-76	1,5-2,0	0,75-1,25	> 1	ostatak

3.3.2 Dodatak bizmuta

Dodani udio bizmuta variran je na tri razine:

0,002 %,

0,006 % i

0,01 %.

Bizmut je dodavan kao 99,99 % čisti metal, slika 3.9. Korišten je bizmut za analizu u obliku granula proizvođača Carlo Erba Reagents S. A. S.. Korištena su dva načina dodavanja bizmuta; u lonac za obradu taljevine zajedno sa cjepivom te na filter u papirnatom omotu, kao što je prikazano na slici 3.10.

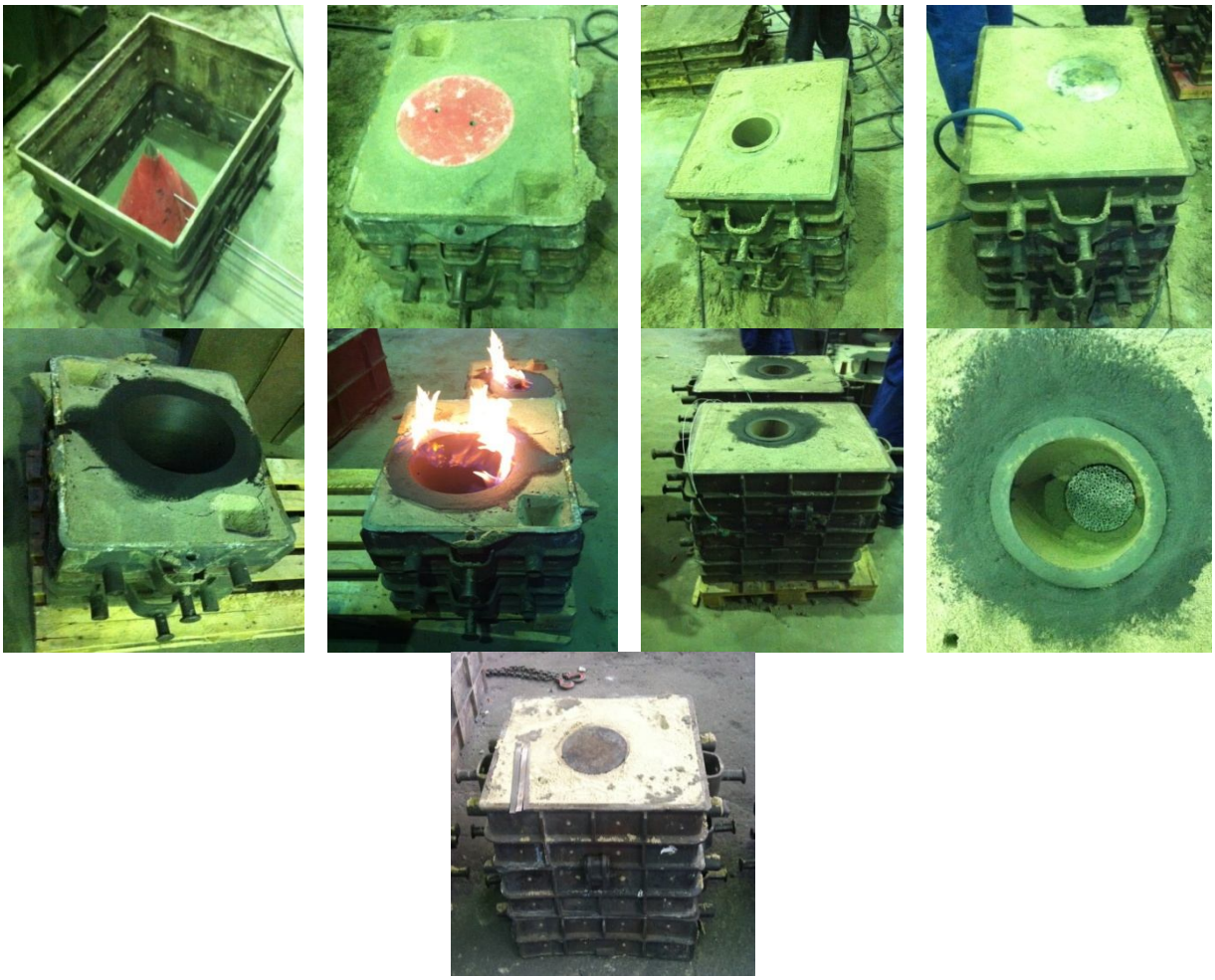
Slika 3.9 Bizmut

Slika 3.10 Dodavanje bizmuta na filter

3.4 Izrada kalupa

Kalupi za lijevanje ispitinih uzoraka izrađeni su CO_2 postupkom. Mješavina za CO_2 postupak sastojala se od suhog kvarcnog pijeska granulacije od 0,18 mm do 0,20 mm i veziva vodenog stakla. Svaki kalup izrađen je od dva dijela. Posebno je kalupljen donji dio - model te gornji dio - KALPUR®. Po izradi je kalup premazan grafitnim premazom, a nakon paljenja

premaza kalup je ponovno sastavljen i otpremljen na mjesto lijevanja, slika 3.10. Dimenzije kalupa iznosile su 650 mm × 500 mm × 400 mm. Ukupno je izrađeno 12 kalupa.



3.11 Izrada kalupa CO_2 postupkom

Svojstva grafitnog premaza dana su u tablici 3.6.

Tablica 3.6 Svojstva grafitnog premaza

Svojstvo	Vrijednost
Gustoća pri 293 K	1,31 g/cm^3
Slijeganje nakon 24 h	2 %
Suha tvar	56,44 %
Viskozitet nakon 24 h	27 s

3.5 Lijevanje ispitnih uzoraka

Lijevanje ispitnih uzoraka napravljeno je prema planu izvođenja pokusa prikazanom na slici 3.12 i tablici 3.7. Ukupno je proizvedeno šest šarži i odliveno dvanaest kalupa.

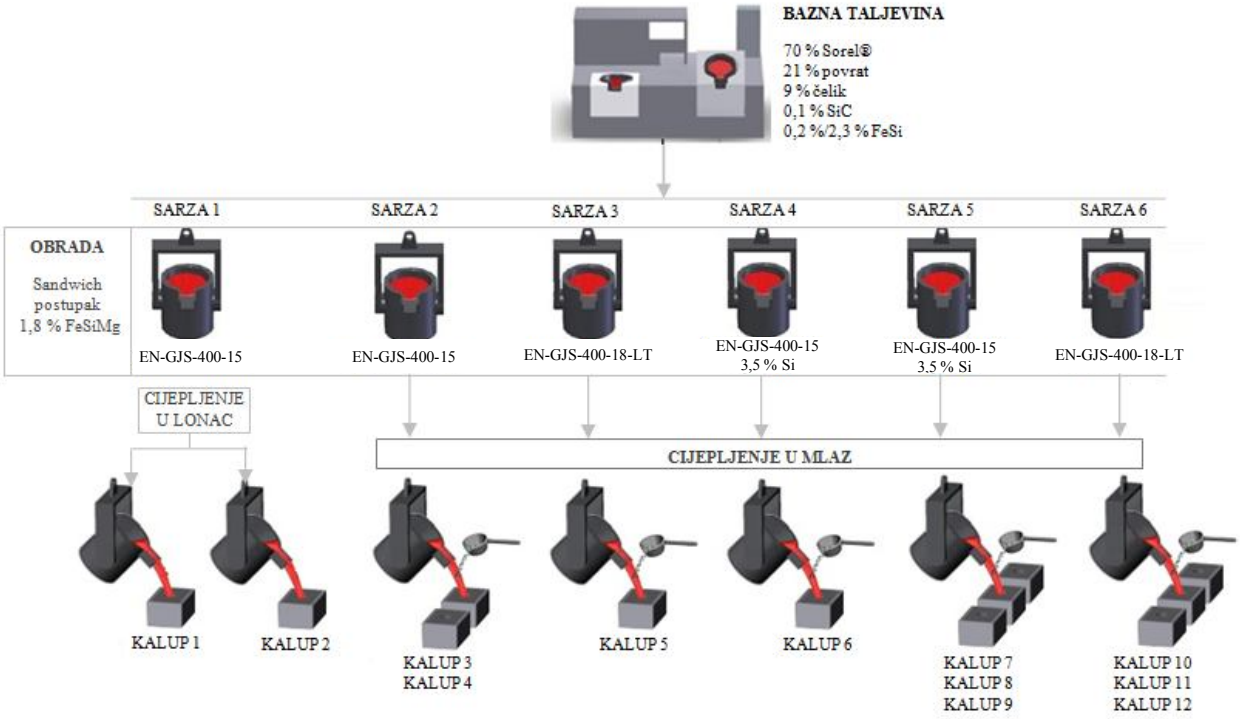
Prva grupa ispitnih taljevina korištena je za lijevanje kalupa 1 do 4. Pri lijevanju ovih kalupa istraživalo se djelovanje metode cijepljenja. Za kalupe 1 i 2 korištena je metoda cijepljenja u lonac, za kalupe 3 i 4 cijepljenja u mlaz. Također se ispitivalo djelovanje dodatka 0,01 % bizmuta pri dva različita načina cijepljenja. U kalup 2 bizmut je dodan u lonac za obradu zajedno s cjepivom, a u kalup 4 u papirnatom omotu na filter. Pošto je chunky grafit dobiven samo u stošcu 4 (u vrlo malom udjelu uočen tek pomoću svjetlosnog mikroskopa), odlučeno je da se za daljnje istraživanje jednoj taljevini doda nikal (kalup 5), a drugoj povisi udio silicija (kalup 6), pošto se i nikal i silicij u literaturi navode kao snažni promotori chunky grafita. Također, njihovo je djelovanje potvrđeno u preliminarnim ispitivanjima. Prema preporuci proizvođača te literaturi, za daljnje istraživanje korištena je metoda cijepljenja u mlaz. Nakon što je dobiven chunky grafit u oba stošca, proizvedene su dvije grupe ispitnih taljevina te je na njima ispitivan utjecaj dodatka bizmuta u raznim udjelima na sprječavanje nastanka chunky grafita. Bizmut je dodavan u papirnatom omotu na filter.

Drugoj grupi ispitnih taljevina povišen je udio silicija na 3,5 % - kalupi 6 do 9. U kalup 7 dodano je 0,002 % Bi, u kalup 8 0,006 % Bi, a u kalup 9 0,01 % Bi.

Trećoj grupi ispitnih taljevina dodano je 0,7 % Ni – kalupi 5, 10, 11 i 12. U kalup 10 dodano je 0,002 % Bi, u kalup 11 0,006 % Bi, a u kalup 12 0,01 % Bi.

Temperature ulijevanja za svako stanje pokusa navedene su u tablici 3.7. Trajanje lijevanja iznosilo je 25 s. Bruto masa odljevka s pojilom iznosila je 80 kg.

Da bi se ograničio broj utjecajnih parametara, odnosno dobile taljevine vrlo sličnog kemijskog sastava i proizvodnih uvjeta, uloženi su veliki napori.



Slika 3.12 Shematski prikaz izvođenja pokusa

Tablica 3.7 Plan izvođenja pokusa

Pokus br.	Šarža br.	Materijal	Si %	Ni %	Bi %	Obrada			Temperatura ulijevanja °C
						Nodulator %	Cjepivo* %	Način cijepljenja	
1	1	EN- GJS-400-15	2	-	-	1,8	0,4	U lonac	1420
2					0,01				1389
3	2				-			U mlaz	1409
4					0,01				
5	3	EN-GJS-400-18		0,7	-				1428
6	4	EN-GJS-400-15	3,5	-	-				1380
7	5				0,002				1424
8					0,006				1420
9					0,01				1427
10	6	EN-GJS-400-18	2	0,7	0,002				1395
11					0,006				
12					0,001				1400

*+ 0,2 % predcjepiva (pokrov)

Na slici 3.13 prikazani su kalupi 5 i 6 neposredno nakon ulijevanja.

Slika 3.13 Kalupi 5 i 6 neposredno nakon ulijevanja

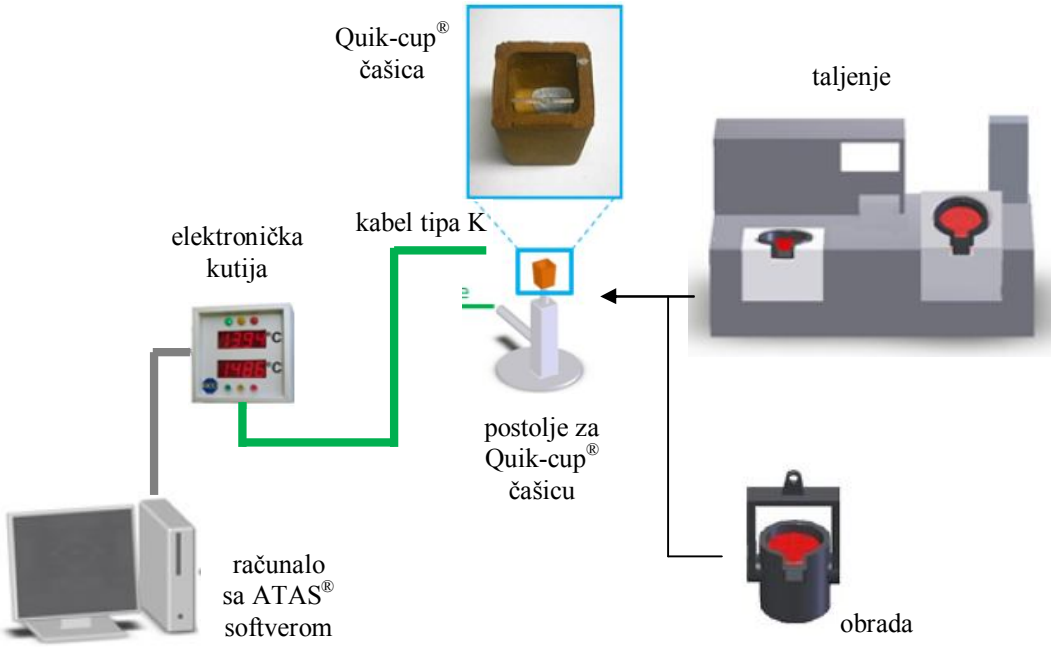
3.6 Analiza kemijskog sastava

Analiza kemijskog sastava napravljena je u Laboratoriju ljevaonice MIV d.d. Varaždin. Kemijski sastav taljevina određen je pomoću optičke emisijske spektrometrije s tinjajućim izbojem (GDOES) na uređaju ARL 3460. Kemijski sastav određen je za primarne i nodulirane taljevine uzimanjem uzorka iz peći, odnosno lonca nakon obrade. Uzorci za određivanje kemijskog sastava lijevani su u bakrenu kokilu promjera približno 50 mm i debljine približno 3 mm. Bakrena kokila koristila se radi bržeg odvođenja topline.

3.7 Jednostavna toplinska analiza

Jednostavna toplinska analiza, odnosno snimalje krivulja hlađenja provedeno je pomoću sustava za toplinsku analizu ATAS® (*eng. Adaptive Thermal Analysis System)* u ljevaonici MIV d.d. Varaždin.

Sustav je prikazan na slici 3.14.



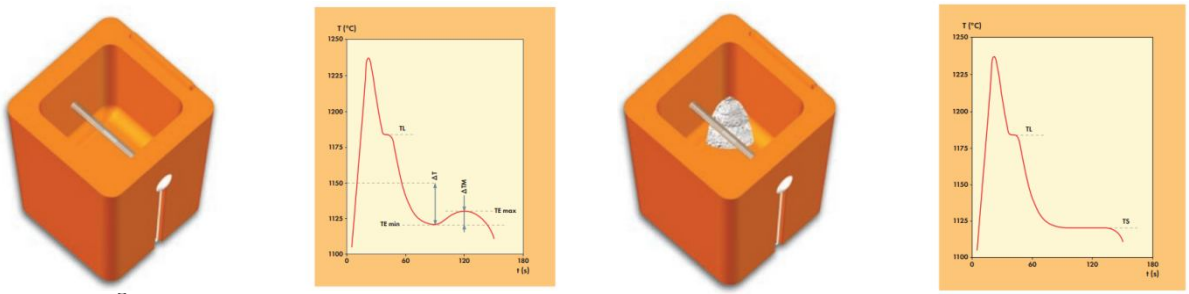
Slika 3.14 Sustav za jednostavnu toplinsku analizu

Jednostavna toplinska analiza je tehnika kojom se prati promjena temperature s vremenom tijekom hlađenja materijala. Fazne pretvorbe koje se događaju u analiziranom uzorku tijekom skrućivanja rezultiraju odgovarajućim promjenama nagiba krivulje hlađenja, što omogućuje određivanje karakterističnih temperatura. Potpuniji uvid u događanja tijekom skrućivanja proizlazi iz prve derivacije krivulje hlađenja. Uz to, pomoću jednostavne toplinske analize automatski se određuju ekvivalent ugljika te udio ugljika i silicija ukoliko se skrućivanje odvija metastabilno (metastabilno skrućivanje postiže se dodatkom telura u čašicu u koju se ulijeva taljevina (Quik-cup®) pa se vrlo lako može načiniti korekcija sastava taljevine.

Općenito, toplinska analiza pruža uvid u tijek procesa skrućivanja te nastanak mikrostrukture mjerenjem promjena tijekom procesa skrućivanja i na taj način pruža najpotpuniji uvid u metalurško stanje taljevine. Pomoću toplinske analize mogu se dobiti

razni podaci, npr. koja faza skrućuje prva, kada dolazi do rasta grafitnih nodula, kakva je morfologija skrućivanja taljevine (podeutektički, eutektički ili nadeutektički) što je vrlo bitno znati tijekom procesa proizvodnje kako bi se utvrdilo da li taljevina zadovoljava postavljene zahtjeve, prije nego se započne s ulijevanjem. To je brza i pouzdana metoda za „on-line“ kontrolu kvalitete taljevine, zbog čega ima široku primjenu u ljevaonicama željeznih lijevova [25,29,114,115].

Jednostavna toplinska analiza provodena je ulijevanjem taljevine u standardizirane Quik-cup® čašice s termoparom. Korištene su standardizirane Quik-cup® čašice sa i bez telura, slika 3.15, za praćenje metastabilnog (tzv. bijelog) i stabilnog (tzv. sivog) skrućivanja s ciljem određivanja udjela C, Si i ACEL vrijednosti (*eng. active carbon equivalent liquidus*) te za praćenje kritičnih točaka na krivulji hlađenja od ulijevanja do završetka eutektičke pretvorbe.



Quik-cup® čašica bez telura (QC 4010) Quik-cup® čašica s telurom (QC 4011)

Slika 3.15 Quik-cup® čašice i tipična snimljena krivulja hlađenja [116]

Quik-cup® čašice s telurom korištene su za snimanje krivulja hlađenja primarnih taljevina te su na temelju rezultata, tj. određenog udjela C, Si i ACEL korigirani sastavi. Quik-cup® čašice bez telura korištene su za snimanje krivulja hlađenja noduliranih taljevina.

Jednostavnom toplinskom analizom određeni su sljedeći parametri:

T_L - temperatura likvidusa, °C

T_s - temperatura solidusa, °C

T_{Elow} (T_{EU}) - minimalna eutektička temperatura (eutektičko pothlađenje), °C

T_{Ehigh} (T_{ER}) - maksimalna eutektička temperatura (eutektička rekalescencija), °C

R - rekalescencija ($R = T_{Ema\,x} - T_{Elow}$), °C

GRF1- grafitni faktor 1

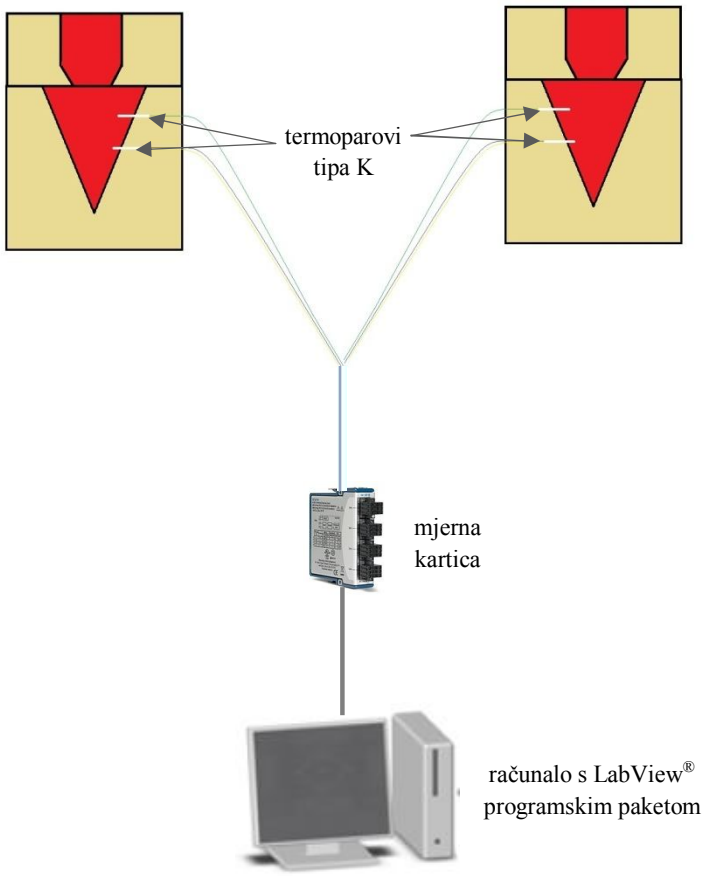
GRF2 - grafitni faktor 2

ACEL - aktivni ekvivalent ugljika, određen prema vrijednosti T_L

$$(\text{ACEL} = 14{,}45 - 0{,}0089 \times (T_L + 5)), \%$$

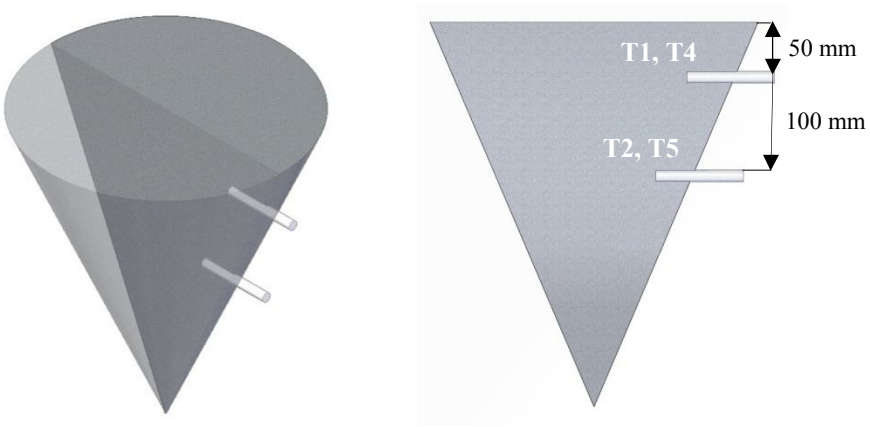
3.8 Snimanje krivulja hlađenja odljevka

Radi dobivanja podataka o tijeku procesa skrućivanja u odljevku napravljeno je snimanje krivulja hlađenja pomoću termoparova tipa K smještenih u kvarcnoj cjevčici. Snimanje je napravljeno u ljevaonici MIV d.d. Varaždin, pomoću uređaja u vlasništu Katedre za livarstvo, Oddelek za materiale in metalurgijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza u Ljubljani. Uređaj za prikupljanje podataka opremljen je mjernom karticom National Instruments CompactDAQ NI 9219 i odgovarajućim programskim paketom LabView 7.0. Shematski prikaz mjerenja nalazi se na slici 3.16.



Slika 3.16 Shematski prikaz snimanja krivulja hlađenja u odljevku

U svrhu dobivanja rezultata izrađena su dva kalupa na način opisan u poglavlju 3.4. Prilikom izrade kalupa, u svaki su kalup umetnuta po tri termopara, dva u kalupnu šupljinu radi snimanja krivulja hlađenja taljevine te jedan u kalupnu mješavinu radi snimanja krivulje hlađenja kalupne mješavine. Shematski prikaz postavljanja termoparova u odljevku prikazan je na slici 3.17.



Slika 3.17 Shematski prikaz smještanja termoparova u odljevak

Kao što se može vidjeti sa slike 3.17, gornji termoparovi (T1 i T4) smješteni su na udaljenosti 50 mm od baze stošca, a donji (T2 i T5) na udaljenosti 150 mm. Termopar T1 nalazio se na udaljenosti 46 mm od ruba kalupne šupljine, T2 na 36 mm, T4 na 35 mm, a T5 na 21 mm. Termoparovi u kalupnoj mješavini smješteni su na udaljenosti 150 mm od baze stošca i na udaljenosti 52 mm (T3), odnosno 69 mm (T6) od ruba kalupne šupljine prema kalupniku.

Za lijevanje je korištena taljevina pripremljena na jednak način kao za stanje pokusa 5 (tablica 3.8). Temperatura ulijevanja iznosila je 1410 °C, a vrijeme ulijevanja 26 s.

Snimanje krivulja hlađenja odljevka trajalo je od početka ulijevanja do završetka skrućivanja.

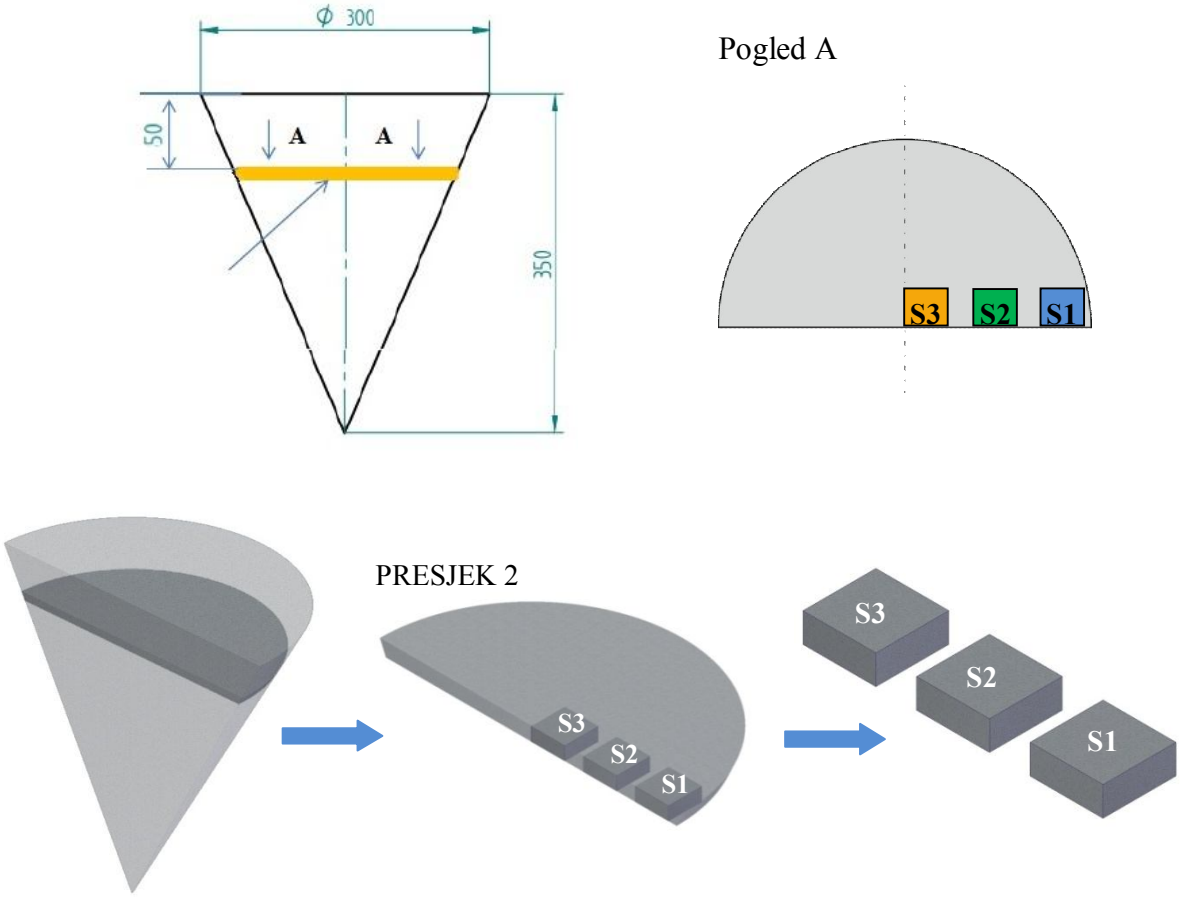
3.9 Metalografska analiza

3.9.1 Izrada uzoraka za metalografsku analizu

Prilikom izrade uzoraka za metalografsku analizu, u prvom su koraku stošci prepiljeni na pola, kroz toplinski centar odljevka, uzduž vertikalne ravnine simetrije (presjek 1), slika 3.18. Na polovici stošca napravljena je vizualna kontrola radi utvrđivanja prisustva chunky grafita.

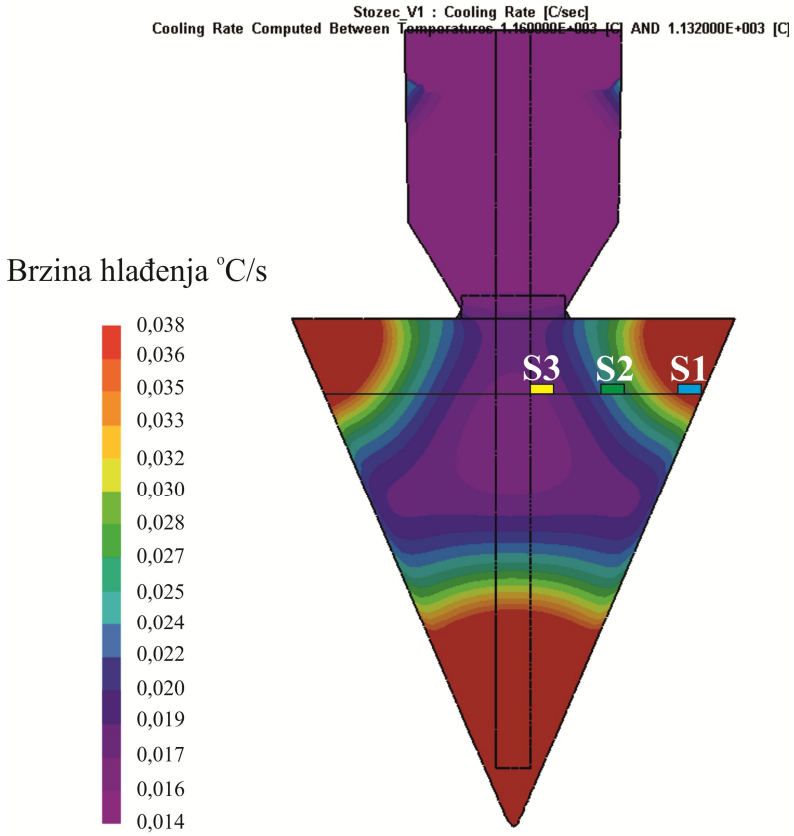
Slika 3.18 Poprečni presjek kroz sredinu stošca uzduž vertikalne ravnine simetrije

Radi dobivanja uzoraka za mikroanalizu, u sljedećem je koraku polovica stošca prepiljena poprečno na udaljenosti 50 mm od baze stošca (presjek 2) te je iz donjeg dijela izrezana ploča prosječne debljine 8 mm. Iz svake su ploče uzeta po tri uzorka, slika 3.19. Dimenzije uzoraka iznosile su 25 mm × 25 mm.



Slika 3.19 Shematski prikaz uzimanja uzoraka za mikroanalizu

Mjesto uzimanja uzoraka određeno je na temelju rezultata simulacije skrućivanja. Radi utvrđivanja djelovanja brzine hlađenja na morfologiju grafita, jedan uzorak uzet je iz toplinskog centra odljevka, gdje je brzina hlađenja najmanja, jedan iz ruba gdje je brzina hlađenja najveća te jedan iz područja između te dvije zone, slika 3.20.



Slika 3.20 Određivanje mjesta uzimanja uzoraka za metalografsku analizu prema brzini hlađenja dobivenoj simulacijom skrućivanja (softver ProCAST®)

Sa slike 3.20 može se vidjeti je da brzina hlađenja u uzorcima S3 iznosila 0,016 °C/s, u S2 0,024 °C/s, a u S1 0,038 °C/s.

3.9.2 Makroanaliza poprečne površine stošca

Makroanaliza uzoraka provedena je vizualnim pregledom poprečne površine presjeka stošca nakon reza pilom kroz toplinski centar odljevka. Makroanalizom su ispitana sva stanja pokusa.

Makroanaliza se redovito provodi na presjecima debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva. Naime, chunky grafit se na poprečnom presjeku nakon reza pilom jasno uočava kao tamnije područje, najčešće bez potrebe za kemijskim nagrizanjem.

Nakon vizualnog pregleda, snimljene su makroslike poprečnih presjeka stožaca te je na njima određen površinski udio područja zahvaćenog chunky grafitom pomoću programskog paketa za analizu slike AnalySIS® 5.0.

3.9.3 Metalografska analiza svjetlosnim mikroskopom

Metalografska analiza pomoću svjetlosnog mikroskopa provedena je na 36 pripremljenih uzoraka. Pri ovoj analizi korišten je mikroskop Olympus BX61, opremljen videokamerom DP70 i programskim paketom za analizu slike AnalySIS® 5.0, slika 3.21.

Slika 3.21 Sustav za metalografsku analizu

Mikrostruktura je snimana pri raznim povećanjima (100, 200 i 500x). Određena su sljedeća mikrostrukturna svojstva: oblik grafita, veličina grafita, nodularnost, (površinski) udio grafita, distribucija grafita po razredima veličina te udio ferita i perlita u metalnoj matrici, sve pri povećanju 100x, sukladno normi EN-ISO-945-1:2012. Analiza oblika, veličine i raspodjele grafita napravljena je nakon brušenja i poliranja, dok je udio ferita i perlita određen nakon nagrizanja uzoraka. Sva su svojstva mjerena na pet različitih mjesta na uzorku, a kao rezultat uzeta je srednja vrijednost. Metalografska analiza pomoću svjetlosnog mikroskopa provedena je u Laboratoriju Katedre za livarstvo, Oddelek za materiale in metalurgijo, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza u Ljubljani.

3.9.3.1 Priprema uzoraka za metalografska ispitivanja svjetlosnim mikroskopom

Uzorci za metalografska ispitivanja pripremljeni su standardnim metodama brušenja i poliranja. Za brušenje i poliranje uzoraka korišten je uređaj Struers TegraPol-21. Priprema uzoraka prikazana je u tablici 3.8.

3.8 Priprema uzoraka za metalografsku analizu

Priprema	**Opis**	**Trajanje**
Brušenje	SiC brusni papir granulacije 120	5 min
	SiC brusni papir granulacije 180	
	SiC brusni papir granulacije 220	
	SiC brusni papir granulacije 500	
	SiC brusni papir granulacije 800	
	SiC brusni papir granulacije 1200	
Čišćenje između brušenja	ispiranje pod mlazom vode i sušenje	
Poliranje	Struers-MDPLUS, 3 µm dijamantna pasta	5 + 5 min
	Struers-MDNAP, 1 µm dijamantna pasta	4 min
Čišćenje nakon poliranja	Ispiranje etanolom i sušenje pomoću vrućeg zraka	

Za određivanje udjela ferita i perlita u mikrostrukturi, uzorci su dodatno nagriženi u 2 %-tnom Nitalu, u trajanju od 3 s do 5 s.

3.9.3.2 Određivanje površinskog udjela područja chunky grafita

Površinski udio područja chunky grafita određivan je na jednak način na tri različite razine; na poprečnoj površini stošca, na uzorcima za metalografska ispitivanja (makro) te u mikrostrukturi tih uzoraka. U sva tri slučaja, područja sa chunky grafitom prvo su posebno ocrtana, na samom uzorku ili slici makro, odnosno mikrostrukture, a nakon toga analizirana pomoću programskog paketa AnalySIS® 5.0. Iscrtana područja sa chunky grafitom program je automatski detektirao na temelju različitih boja tih područja i ostatka strukture te odredio njihovu površinu. Na temelju rezultata površine područja sa chunky grafitom preračunat je njihov površinski udio u odnosu na čitavu analiziranu površinu.

Prilikom određivanja udjela područja chunky grafita u makrostrukturi korištene su slike poprečnih presjeka stožaca. Na tim su makroslikama područja sa chunky grafitom ocrtana pomoću programskog paketa te analizirana. Površinski udio područja chunky grafita određen je s obzirom na površinu poprečnog presjeka stošca. Pri ocjenjivanju su u obzir uzimana samo ona područja sa chunky grafitom čija površina prelazi 50 μm^2.

Postupak određivanja površinskog udjela područja chunky grafita u mikrostrukturi je sljedeći. Nakon analize oblika, veličine i raspodjele grafita na istim je slikama mikrostrukture pri povećanju 100x (snimke su napravljene na pet slučajno odabranih mjesta na uzorku veličine 25 mm × 25 mm) ocrtano područje sa chunky grafitom te je određen površinski udio područja zahvaćenog chunky grafitom u odnosu na površinu promatrane slike mikrostrukture. Za karakterizaciju svakog uzorka uzimana je srednja vrijednost od pet izmjerenih vrijednosti.

Na uzorcima za metalografska ispitivanja također je provedena makroanaliza površinskog udjela područja chunky grafita. Površinski udio područja chunky grafita određivan je tako što je na uzorcima nakon brušenja ocrtano područje chunky grafita, slijedilo je slikanje uzoraka uz pomoć lupe, unos u programski paket te analiza makroslika. U ovom slučaju je površinski udio chunky grafita određivan u odnosu na površinu analiziranog uzorka veličine 25 mm × 25mm.

3.9.4 EDS analiza

Za određivanje sastava mikrostrukturnih faza i mikrosegregacija korišten je skenirajući elektronski mikroskop uz energijski razlučujuću rendgensku spektrometriju (SEM/EDS) FE SEM JEOL-JSM-6500 F s naponom 15 keV, slika 3.22. SEM/EDS analiza napravljena je na Inštitutu za materiale in tehnologije, Ljubljana. Za EDS analizu korištene su sljedeće metode: mapiranje, točkasta i linijska analiza.

Slika 3.22 FE SEM JEOL-JSM-6500 F uređaj

Uzorci za ispitivanje pomoću SEM/EDS metode određeni su na temelju analize slika mikrostrukture dobivenih pomoću svjetlosnog mikroskopa. Za analizu su odabrani uzorci 6-S2, 7-S2 i 11-S2. To su uzorci u kojima su uočeni: karakteristična morfologija chunky grafita preko čitave površine uzorka (6-S2), jasni prijelaz između chunky grafita i nodula grafita te austenitni dentriti oblikovani oko nodula grafita (7-S2) i prijelazni oblici između chunky grafita i nodularnog grafita.

EDS analiza napravljena je na istim uzorcima koji su bili podvrgnuti metalografskoj analizi pomoću svjetlosnog mikroskopa. Prije samog ispitivanja, uzorci su ponovno pripremljeni standardnim metodama brušenja, poliranja te nagrizanja u 2 %-tnom Nitalu.

Uzorci su analizirani pri raznim povećanjima te je određen kemijski sastav uključaka nađenih u nodulama grafita, prijeznim oblicima grafita te chunky grafitu. Dodatno su analizirane granične površine između nodula i chunky grafita te okolno područje radi utvrđivanja postojanja mikrosegregacija koje prema literaturnim navodima utječu na morfologiju grafita.

Radi boljeg uvida u morfologiju i strukturu chunky grafita te mehanizam rasta chunky grafita isti su uzorci (6-S2, 7-S2 i 11-S2) naknadno duboko nagriženi u otopini HCl + HNO_3 (3:1) u trajanju od 40 minuta nakon čega su očišćeni u Vogelovoj otopini i ispirani etanolom. Na tako pripremljenim uzorcima analizirana je mikrostruktura pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa.

3.10 ICP – OES analiza

Metoda induktivno spregnute optičke emisijske spektrometrije (ICP - OES) korištena je za određivanje udjela elemenata u tragovima. Ovo ispitivanje provedeno je na Inštitutu za materiale in tehnologije u Ljubljani. Korišten je uređaj Agilent Tecnologies 700 Series ICP - OES, slika 3.23.

3.23 Uređaj za ICP - OES analizu

ICP - OES metoda spada u grupu preciznih analitičkih tehnika. Pomoću ove metode mogu se s vrlo velikom točnošću odrediti udjeli elemenata u tragovima, od 50 ppm do 50 % [16]. Veličina uzoraka za ovo ispitivanje kreće se od 0,1 g do 1 g, koji moraju obavezno biti u tekućem stanju, što znači da se kruti uzorci moraju prije ispitivanja rastopiti u vodenoj otopini. Ispitivanjima je također definirano da se pomoću ove metode ne mogu odrediti udjeli onih elemenata koji su prisutni u jako malim udjelima. Prema [16] minimalna koncentracija za većinu elemenata koja se može odrediti pomoću ove metode je iznad 20 µg/L, ispod toga se udjeli elemenata ne mogu kvalitativno izmjeriti, već se vidi samo njihova prisutnost.

Priprema uzoraka uključuje otapanje 0,5 g uzorka u otopini načinjenoj od 100 ml destilirane vode i 30 ml HCl (30 %) uz grijanje na 200 °C te naknadno otapanje dodavanjem 2 ml HNO_3 (65 %) u prethodnu otopinu. Nakon otapanja slijedi filtriranje tekućine kroz papir srednje poroznosti (20 µm - 25 µm) te razrjeđivanje destiliranom vodom kako bi se dobilo 100 ml otopine. Otopina se zatim podvrgava određivanju udjela definiranih elemenata u tragovima, u ovom slučaju Ce, Bi, Sb, Sn, Pb i As. Navedeni elementi odabrani su na temelju literaturnog pregleda, pošto se njihovo prisustvo u određenom udjelu u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva dovodi u vezu s nastankom, odnosno sprječavanjem nastanka chunky grafita. Udjeli su određeni na stošcima 5, 6 i 8, u područjima gdje je makroanalizom ustanovljeno prisustvo chunky grafita i izvan tog područja.

3.11 Izračun termodinamičkog ravnotežnog skrućivanja

Računalni programski paket za termodinamičko modeliranje ravnotežnih faznih dijagrama Thermo-Calc Software TCW5 omogućuje izradu simulacije termodinamički ravnotežnog skrućivanja analiziranih legura na temelju baza podataka (u ovom slučaju TCFE7) i unesenog kemijskog sastava, temperature i tlaka, pri kojima se želi simulirati ravnotežno skrućivanje. Kao rezultat dobije se ispis svih termodinamički mogućih faza, ravnotežni maseni udjeli pojedinih faza koje su prisutne pri odabranim uvjetima (temperatura, tlak, sastav) i ravnotežni izopletni fazni dijagram. Ovi su podaci korisni jer omogućuju karakterizaciju legure i ukazuju na tijek skrućivanja promatrane legure.

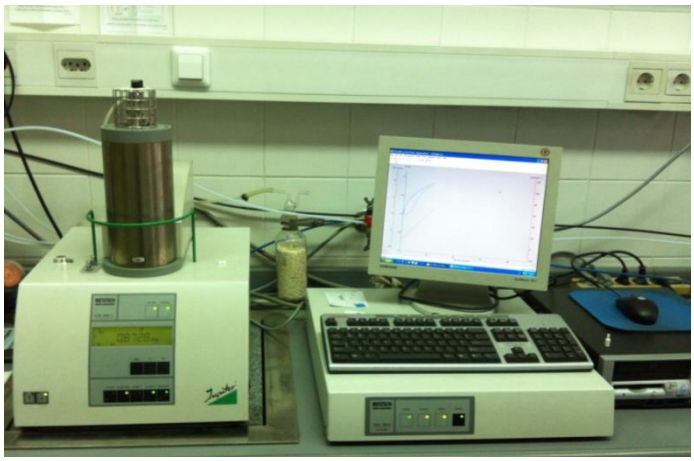
Analizirani su uzorci iz stožaca 5 i 6. Ovi su stošci odabrani jer imaju karakterističan kemijski sastav za pojedinu grupu taljevina: EN-GJS-400-18 i EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si. Iako postoje odstupanja u kemijskom sastavu između stožaca unutar pojedine grupe, ta su odstupanja mala i nemaju utjecaj na ravnotežno skrućivanje. Stošci nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-15 nisu bili detaljnije ispitivani jer nisu sadržavali chunky grafit. Ostali stošci iz druge i treće grupe ispitnih taljevina nisu analizirani jer programski paket ne omogućuje unos Bi (nije prisutan u bazi za željezne lijevove).

3.12 Simultana toplinska analiza

Simultana toplinska analiza obuhvaća više toplinskih analiza; diferencijalnu toplinsku analizu (DTA) ili diferencijalnu pretražnu kalorimetriju (DSC) i termogravimetriju (TG). Simultanim izvođenjem TG-DSC/DTA analize na istom uzorku dobivene su brojne prednosti. Uvjeti ispitivanja potpuno su identični za TG i DSC/DTA (ista atmosfera, protok plina, tlak para na uzorak, brzina grijanja, toplinski kontakt, zračenje itd) te je moguće dobiti više podataka o toplinskom ponašanju materijala u kraćem vremenu. Uređaj omogućuje simultano mjerenje razlike toplinskog toka (DSC)/temperature (DTA) i mase (TG) između ispitivanog i referentnog materijala tijekom zagrijavanja/hlađenja kao funkcije vremena ili temperature u kontroliranoj atmosferi radi dobivanja podataka o energetskim procesima u uzorku. Simultano mjerenje ova dva svojstva materijala ne samo što povećava produktivnost već također pojednostavljuje interpretaciju rezultata. Dobiveni komplementarni podaci omogućuju razlikovanje između endotermnih i egzotermnih događaja koji nisu vezani uz gubitak mase (npr. taljenje i kristalizacija) i onih koji uključuju gubitak mase (npr. degradacija) [117,118].

Simultanom toplinskom analizom prate se promjene kroz koje materijal prolazi tijekom zagrijavanja/hlađenja u definiranoj atmosferi. Mogu se pratiti temperature faznih transformacija u materijalu, promjene mase pri zagrijavanju i hlađenju, mehanizam skrućivanja legura, oksidacijski i redukcijski procesi, kristalizacija, čistoća materijala, mogu se odrediti temperature taljenja i intervala skrućivanja te različitih entalpija, specifičnih toplina, nastajanje faza i faznih pretvorbi, itd. Također je moguće pratiti toplinsku i oksidativnu stabilnost materijala, visokotemperaturne reakcije, kinetiku reakcija te odrediti eksperimentalne podatke potrebne za konstruiranje faznih dijagrama stanja materijala [119,120].

Napravljena je diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC s termogravimetrijom na uređaju za simultanu toplinsku analizu STA 449 C Jupiter® proizvođača NETSCH pri brzini zagrijavanja/hlađenja od 10 K/min. Uređaj je prikazan na slici 3.24.

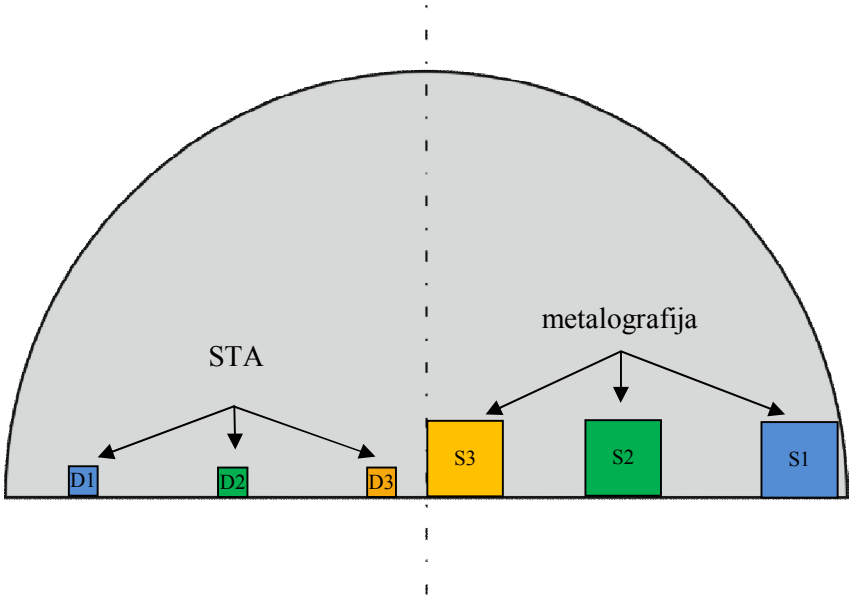


3.24 Uređaj za STA analizu

Uzorci su analizirani s ciljem određivanja karakterističnih temperatura pri zagrijavanju i hlađenju te praćenja tijeka zagrijavanja/skrućivanja i toplinskih promjena pri tome. Radi lakše i preciznije analize krivulja hlađenja i skrućivanja na uzorcima za STA je prije i nakon ove analize napravljena metalografska analiza svjetlosnim mikroskopom. Također je napravljen termodinamički izračun ravnotežnog skrućivanja pomoću programskog paketa Thermo-Calc.

DSC analiza provedena je na uzorcima iz stožaca 5 i 6. Razlog je isti kao u prethodnom poglavlju (3.12). Nadalje, DSC analiza se nije radila na ostalim stošcima iz druge i treće grupe jer metalografskom analizom pomoću svjetlosnog mikroskopa i SEM/EDS analize nije uočeno postojanje uključaka (intermetalnih faza) koji bi sadržavali Bi i/ili Ce. Dakle, vrhovi na krivulji hlađenja i zagrijavanja ne mogu se povezati s fazama koje sadrže

navedene elemente. Ukupno je bilo pripremljeno 6 uzoraka. Uzorci za STA analizu uzimani su kao što je prikazano na slici 3.25, dakle, po istom principu kao uzorci za metalografska ispitivanja. Uzorci su uzimani iz iste ploče, sa suprotne strane s obzirom na vertikalnu ravninu simetrije. Dimenzije uzoraka iznosile su Φ 5 mm × 4 mm. Uzorci iz stošca 5 označeni su 5-D1, 5-D2 i 5-D3, a iz stošca 6 6-D1, 6-D2 i 6-D3.

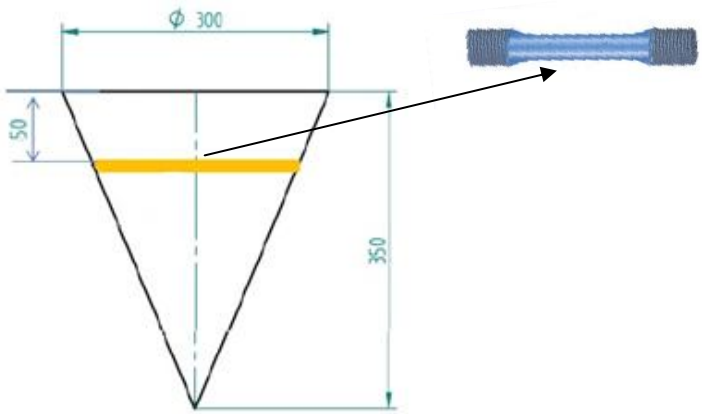


Slika 3.25 Shematski prikaz uzimanja uzoraka za STA analizu

Simultana toplinska analiza te termodinamički izračun ravnotežnog skrućivanja provedeni su u Laboratoriju Katedre za metalurško procesno tehniko, Naravoslovnotehniška fakulteta, Univerza v Ljubljani.

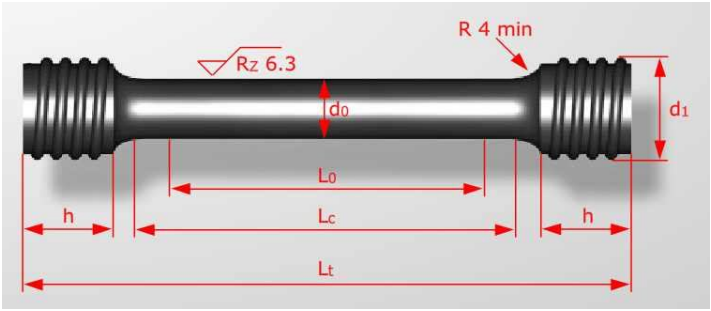
3.13 Ispitivanje mehaničkih svojstava

Mehanička svojstva odljevaka određena su statičkim vlačnim ispitivanjem. Za ovo ispitivanje izrađene su epruvete oblika B sukladno normi DIN 50125: 2004 - 1. Epruvete su izrađene strojnom obradom iz sredine stošca prikazanog na slici 3.26.



Slika 3.26 Mjesta uzimanja epruveta za statičko vlačno ispitivanje

Za svaki su stožac kod kojeg je bilo izvedeno cijepljenje u mlaz izrađene po tri epruvete dimenzija danih u tablici 3.9. Oblik epruvete prikazan je na slici 3.27.



Slika 3.27 Oblik epruvete B za statičko vlačno ispitivanje

Tablica 3.9 Dimenzije epruvete za statičko vlačno ispitivanje

d_0 mm	L_0 mm	d_1 mm	h mm	L_c mm	L_t mm	R mm
8	40	M12	12	65	75	6

Statičko vlačno ispitivanje provedeno je u Laboratoriju za ispitivanje mehaničkih svojstava na Fakultetu strojarstva i brodogradnje Zagreb. Korištena je univerzalna kidalica EU 40mod proizvođača WMP. Određena su sljedeća mehanička svojstva: R_m, $R_{p0,2}$ i A_5.

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 Rezultati kemijskog sastava

Rezultati analize kemijskog sastava primarnih taljevina dani su u tablici 4.1. U tablici 4.2. prikazan je kemijski sastav noduliranih taljevina. Kemijski sastav ispitan je nakon obrade u loncu za Sandwich postupak.

Tablica 4.1 Kemijski sastav primarnih taljevina

Šarža br.	Maseni udio, %													
	C*	Si*	Mn	S	P	Co	Ni	Cr	Cu	Sn	Mo	Ti	Al	ACEL*
1	3,68	0,97	0,111	0,010	0,031	0,013	0,024	0,027	0,042	0,002	0,001	0,007	0,0008	3,91
2	3,77	0,97	0,166	0,009	0,023	0,017	0,024	0,027	0,019	0,002	0,002	0,006	0,0013	4,01
3	3,72	0,96	0,157	0,011	0,033	0,017	0,026	0,030	0,016	0,002	0,003	0,006	0,0002	3,99
4	3,76	1,92	0,159	0,011	0,031	0,017	0,024	0,030	0,016	0,004	0,003	0,010	0,0124	4,22
5	3,72	1,99	0,168	0,009	0,028	0,016	0,024	0,027	0,020	0,004	0,002	0,010	0,0150	4,21
6	3,71	0,86	0,114	0,009	0,029	0,016	0,026	0,025	0,086	0,003	0,001	0,005	0,0013	3,97

Napomena: *C, *Si i *ACEL određeni su jednostavnom toplinskom analizom provedenom pomoću sustava za toplinsku analizu ATAS®.

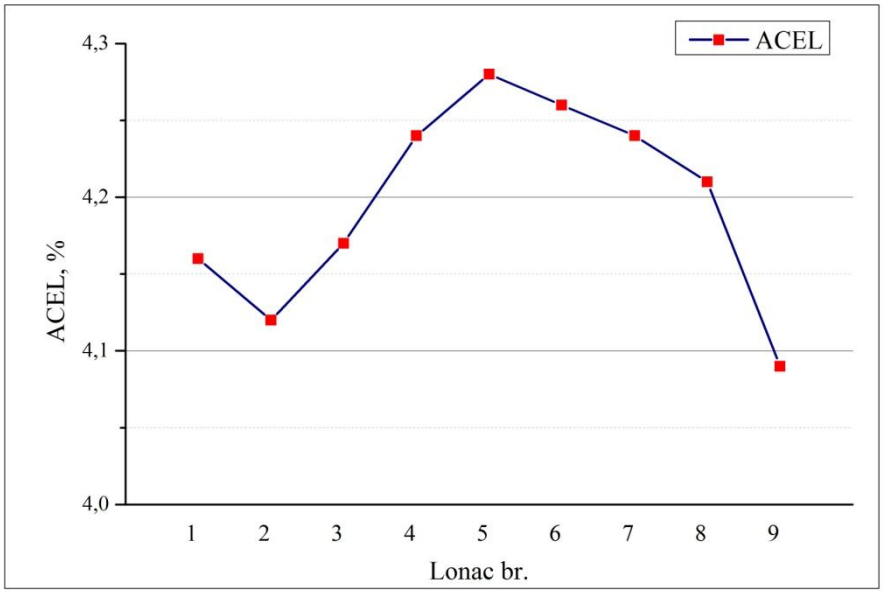
Tablica 4.2 Kemijski sastav noduliranih taljevina

Stožac br.	Lonac br.	Maseni udio, %														
		C	Si	Mn	S	P	Mg	Co	Ni	Cr	Cu	Sn	Mo	Ti	Al	ACEL*
1	L1	3,36	1,78	0,121	0,009	0,031	0,037	0,013	0,031	0,027	0,042	0,003	0,001	0,008	0,0102	4,16
2																
3	L2	3,66	2,15	0,169	0,010	0,029	0,034	0,016	0,027	0,027	0,020	0,004	0,003	0,007	0,0131	4,12
4																
5	L3	3,25	1,75	0,160	0,011	0,032	0,036	0,017	0,720	0,030	0,016	0,004	0,003	0,007	0,0095	4,17
6	L4	2,91	3,46	0,162	0,006	0,034	0,059	0,016	0,026	0,030	0,016	0,006	0,003	0,011	0,0247	4,24
7	L5	2,88	3,12	0,167	0,010	0,031	0,048	0,016	0,026	0,027	0,019	0,005	0,002	0,012	0,0258	4,28
8																
9	L6	2,86	3,09	0,166	0,010	0,030	0,041	0,012	0,024	0,027	0,019	0,005	0,002	0,012	0,0240	4,26
10	L7	3,43	1,85	0,124	0,009	0,028	0,051	0,016	0,75	0,035	0,084	0,004	0,002	0,006	0,0103	4,24
11																
12	L8	3,47	1,79	0,121	0,009	0,027	0,042	0,017	0,68	0,025	0,085	0,004	0,002	0,006	0,009	4,21

Napomena: ACEL* je određen jednostavnom toplinskom analizom provedenom pomoću sustava za toplinsku analizu ATAS®.

Iz tablice 4.2 može se vidjeti da se vrijednosti ACEL parametra noduliranih taljevina kreću u granicama od 4,08 do 4,28, što govori da se sve taljevine nodularnog lijeva nalaze u uskom području, u blizini eutektičkog sastava, slika 4.1.

Treba uzeti u obzir da je kemijska analiza napravljena prije cijepljenja te bi zbog cijepljenja udio silicija mogao porasti još za 0,11 %.

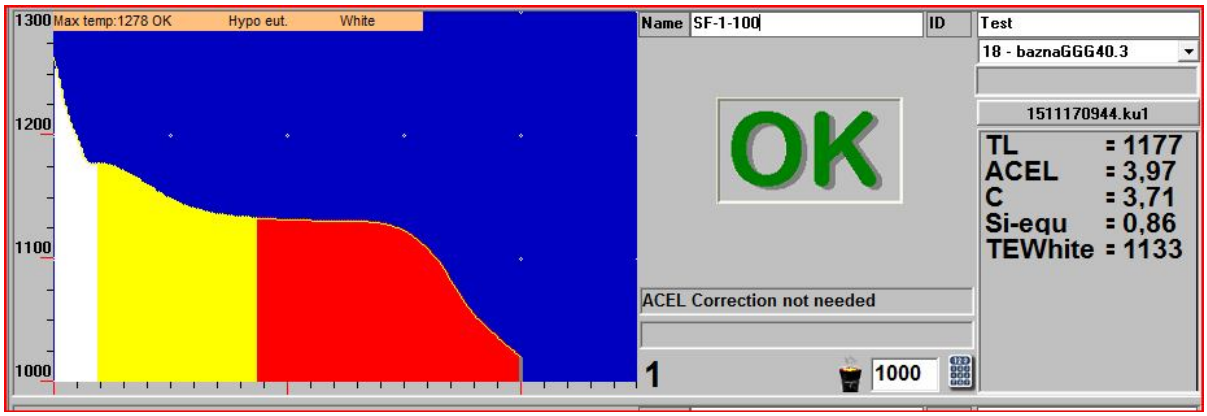


Slika 4.1 Razdioba ACEL parametra noduliranih taljevina

4.2 Rezultati jednostavne toplinske analize

Pomoću jednostavne toplinske analize (JTA) i sustava za toplinsku analizu ATAS® snimljene su krivulje hlađenja primarnih taljevina te krivulje hlađenja noduliranih taljevina.

Jednostavna toplinska analiza primarnih taljevina provedena je radi određivanja udjela C, Si i ACEL u svrhu podešavanja kemijskog sastava primarne taljevine prije nodulacije te radi određivanja T_L temperature za pojedinu taljevinu. Udjeli C, Si te ACEL dani su u tablici 4.1 zajedno sa kemijskim sastavom taljevine, dok su T_L temperature dane u tablici 4.3. Primjer krivulje hlađenja primarne taljevine nalazi se na slici 4.2.



Slika 4.2 Krivulja hlađenja primarne taljevine (šarža br. 6)

Tablica 4.3 Temperature likvidusa primarnih taljevina određene pomoću JTA

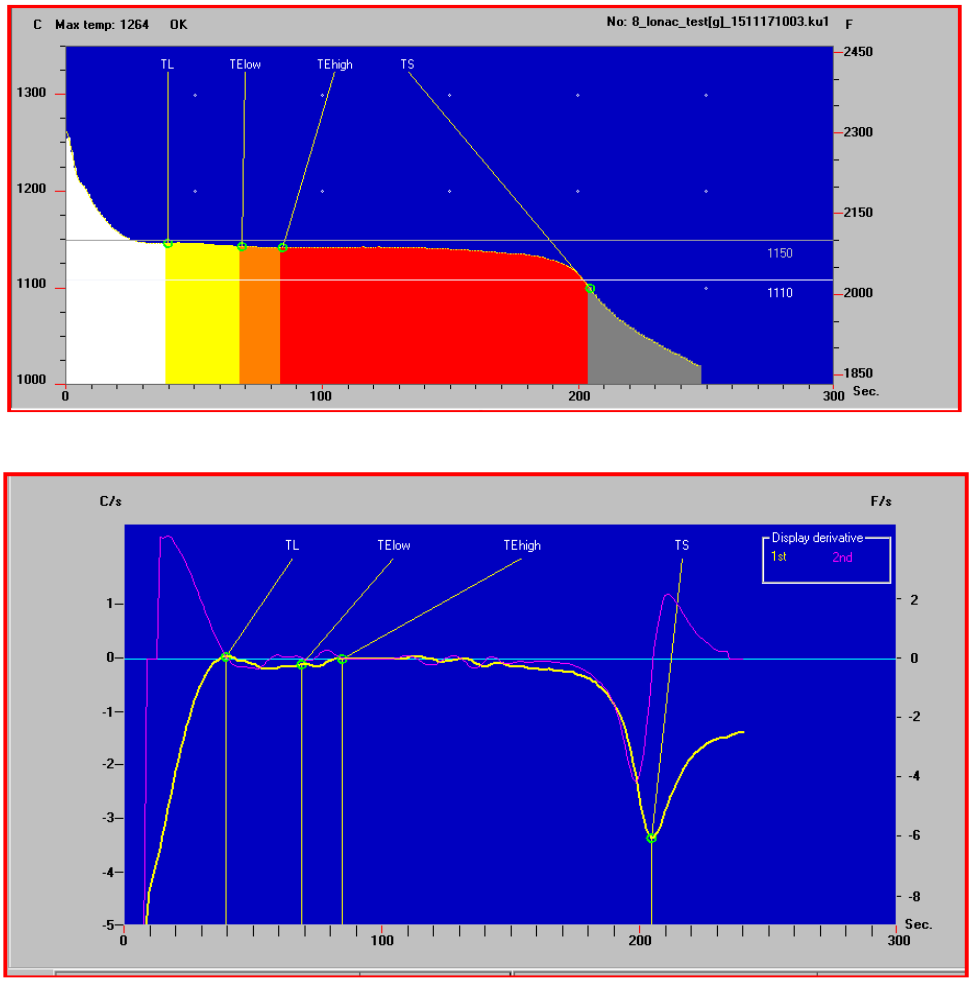
Šarža br.	T_L, °C
1	1184
2	1173
3	1149
4	1150
5	1151
6	1177

Na osnovi snimljenih krivulja hlađenja primarnih taljevina može se zaključiti da se radi o taljevinama podeutektičkog sastava, za svih šest pripremljenih šarži, s temperaturama likvidusa u granicama od 1149 °C do1184 °C.

Jednostavnom toplinskom analizom provedenom na noduliranim taljevinama određeni su toplinski parametri navedeni u tablici 4.4. Krivulja hlađenja te prva derivacija te krivulje za noduliranu taljevinu dana je na slici 4.3.

Tablica 4.4 Parametri noduliranih taljevina određeni pomoću JTA

Stožac br.	Lonac br.	T_L, °C	T_{EU}, °C	T_{ER}, °C	R, °C	T_S, °C	GRF1	GRF2
1	L1	1156	1147	1149	2	1104	91	66
2								
3	L2	1161	1137	1140	3	1093	88	49
4								
5	L3	1155	1139	1141	2	1096	94	37
6	L4	1169	1152	1155	3	1107	101	65
7	L5	1187	1153	1154	1	1103	105	76
8								
9	L6	1174	1152	1153	1	1097	105	78
10	L7	1147	1144	1143	0	1098	104	38
11								
12	L8	1151	1141	1142	1	1097	103	34



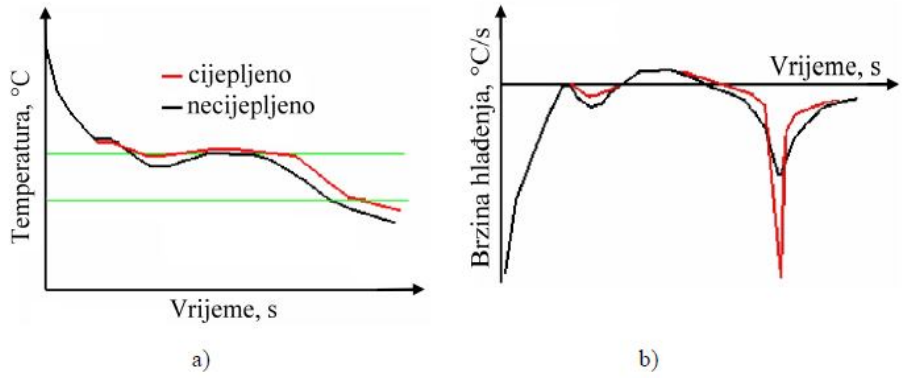
Slika 4.3 Krivulja hlađenja i prva derivacija krivulje hlađenja nodularnog lijeva (S12, L8)

Iz tablice 4.4 i slike 4.3 mogu se vidjeti toplinski parametri određeni pomoću jednostavne toplinske analize. Analizom krivulja hlađenja noduliranih taljevina slijedi da su taljevine iz lonca 4, 5 i 6 nadeutektičkog, dok su ostale podeutektičkog sastava. Obje vrste krivulja karakterizira postojanje dvaju platoa. Prvi plato odgovara temperaturi likvidusa, T_L, i prepoznatljiv je po blagoj infleksiji, a drugi plato, s izraženijom rekalescencijom i u temperaturi i u vremenu odgovara eutektičkoj transformaciji [26,121]. Nakon drugog platoa, temperatura ponovno pada i pri *Ts* završava skrućivanje.

Horizontalne linije na krivulji hlađenja predstavljaju temperaturu stabilnog (gornja linija), odnosno metastabilnog (donja linija) skrućivanja. Prva derivacija krivulje hlađenja prikazuje brzinu promjene temperature u promatranoj točci i upravo na temelju analize prve derivacije krivulje hlađenja određuju se karakteristične točke na krivulji hlađenja.

Za ocjenu stanja nodulirane taljevine, najbitniji su parametri eutektičkog skrućivanja T_{EU}, T_{ER}, R, pošto oni ukazuju na nukleacijski potencijal taljevine. Eutektička reakcija započinje pri temperaturi početka eutektičkog skrućivanja precipitacijom eutektika, ali se zbog niskog broja aktivnih mjesta za nukleaciju odvija u malom opsegu. Zbog toga temperatura nastavlja s padom do temperature eutektičkog pothlađenja ili najniže eutektičke temperature, kada se eutektička reakcija započinje odvijati u znatnijem opsegu. Niske vrijednosti temperature eutektičkog pothlađenja ukazuju na slaba nukleacijska svojstva taljevine, odnosno na nizak broj aktivnih mjesta za nukleaciju grafita, što rezultira manjom količinom eutektičkog grafita, odnosno u konačnici nižim brojem nodula. Prema [121] vrijednost T_{EU} treba biti iznad 1145 °C, jer ukoliko je vrijednost T_{EU} preniska nukleacijski potencijal taljevine nije dovoljan. U tom se slučaju povećava sklonost bijelom skrućivanju eutektika ($T \rightarrow \gamma + Fe_3C$) i stvaranju odbjela. Uvijek se teži višim vrijednostima T_{EU} jer to znači da do eutektičke reakcije dolazi pri višoj temperaturi. Uz to, što je vrijednost T_{EU} viša, to je vrijednost R niža i obrnuto. U ovom radu T_{EU} kreću se u granicama od 1137 °C do 1153 °C. Najviša eutektička temperatura, T_{ER}, postignuta je kao rezultat povećanja temperature zbog oslobođenja latentne temperature tijekom eutektičkog skrućivanja. Razlika između tih dviju temperatura, rekalescencija $R = T_{ER} - T_{EU}$, odraz je količine nastalog austenita i grafita tijekom prve faze eutektičkog skrućivanja (od T_{EU} do T_{ER}) [122,123]. Vrijednost R treba biti što niža, prema [124] R mora biti < 5 °C, a za dobru nodularnost prema [26] u granicama od 1 °C do 4 °C. U ovom su radu iznosi rekalescencije u granicama od 1 °C do 3 °C, s time da kod jednog lonca (L7) rekalescencija iznosila 0 °C. Visoka rekalescencija ukazuje na veliku količinu izlučenog grafita na početku eutektičke reakcije u kratkom vremenskom periodu te slaba nukleacijska svojstva taljevine, što za posljedicu ima nizak broj

nodula. Također, ako se u kratkom vremenu izluči velika količina grafita, zbog razlike u gustoći između precipitiranog grafita i taljevine može doći do značajne volumne ekspanzije, što u konačnici rezultira pojavom mikrostezanja i poroznosti. Za postizanje dobre nodularnosti i svojstava nodularnog lijeva bitno je osigurati kontinuirano nastajanje eutektika tijekom čitavog perioda eutektičkog skrućivanja. To znači da se kontinuirana nukleacija grafita mora nastaviti i tijekom druge faze eutektičkog skrućivanja (od T_{ER} do T_S) [122]. Na iznos rekalescencije djeluje cjepivo tako što dodatak cjepiva pospješuje nukleaciju i rast grafita uslijed čega se povisuje T_{EU}. Uz to, cjepivo povisuje T_S, a snizuje T_L i T_{ER}, što je prikazano na slici 4.4.



Slika 4.4 Krivulje hlađenja (a) i prve derivacije (b) necijepljenog (crna linija) i cijepljenog (crvena linija) nodularnog lijeva [28]

U ovom su radu svi toplinski parametri određeni za nodulirane taljevine, prije cijepljenja, pošto je cijepljenje izvedeno u mlaz prilikom ulijevanja nodulirane taljevine u kalup.

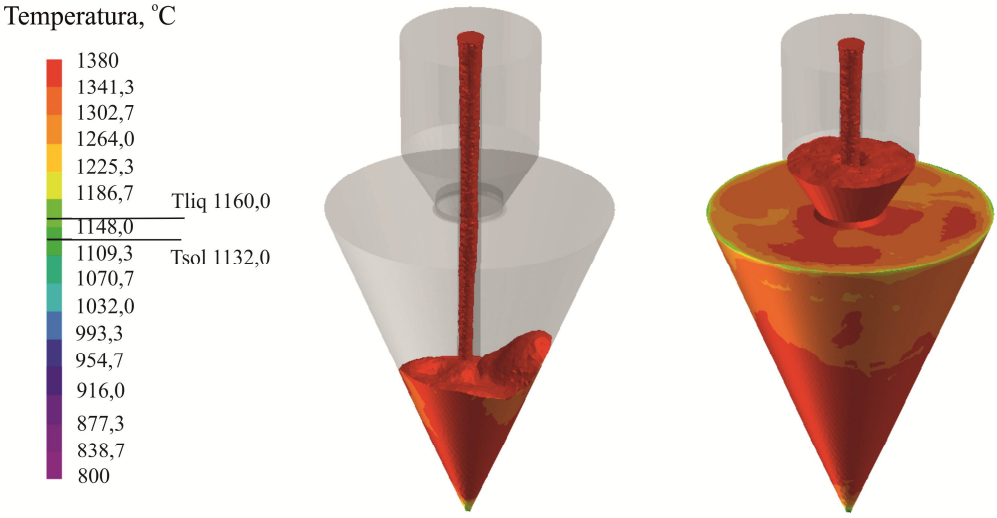
Grafitizacijski faktor GRF1 ukazuje koliko eutektika nastaje tijekom druge faze eutektičkog skrućivanja. Vrijednosti GRF1 trebaju biti što više (GRF1 > 80), međutim ne iznad 120 jer tada raste vjerojatnost nastanka chunky grafita [77]. Preniske vrijednosti također ukazuju na niski nukleacijski potencijal taljevine. Grafitizacijski faktor GRF2 ukazuje na ukupnu količinu nastalog eutektičkog grafita do solidus temperature i treba biti što niži (< 55) [77,122]. U ovom se radu vrijednosti GRF1 nalaze u traženom intervalu, kreću se u granicama od 88 do 105, dok su vrijednosti GFR2 nešto više od traženih, u granicama od 31 do 79.

Ukratko, snimljene krivulje hlađenja noduliranih taljevina pokazuju da svi uzorci imaju sličan tijek skrućivanja te da se skrućivanje odvija u dvije faze. Ni jedna krivulja ne ulazi u područje metastabilnog skrućivanja. Pomoću ovih krivulja može se procijeniti

nukleacijsko stanje taljevina, ali se njihovom analizom ne može predvidjeti pojavnost degeneracije grafita i broj nodula u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva.

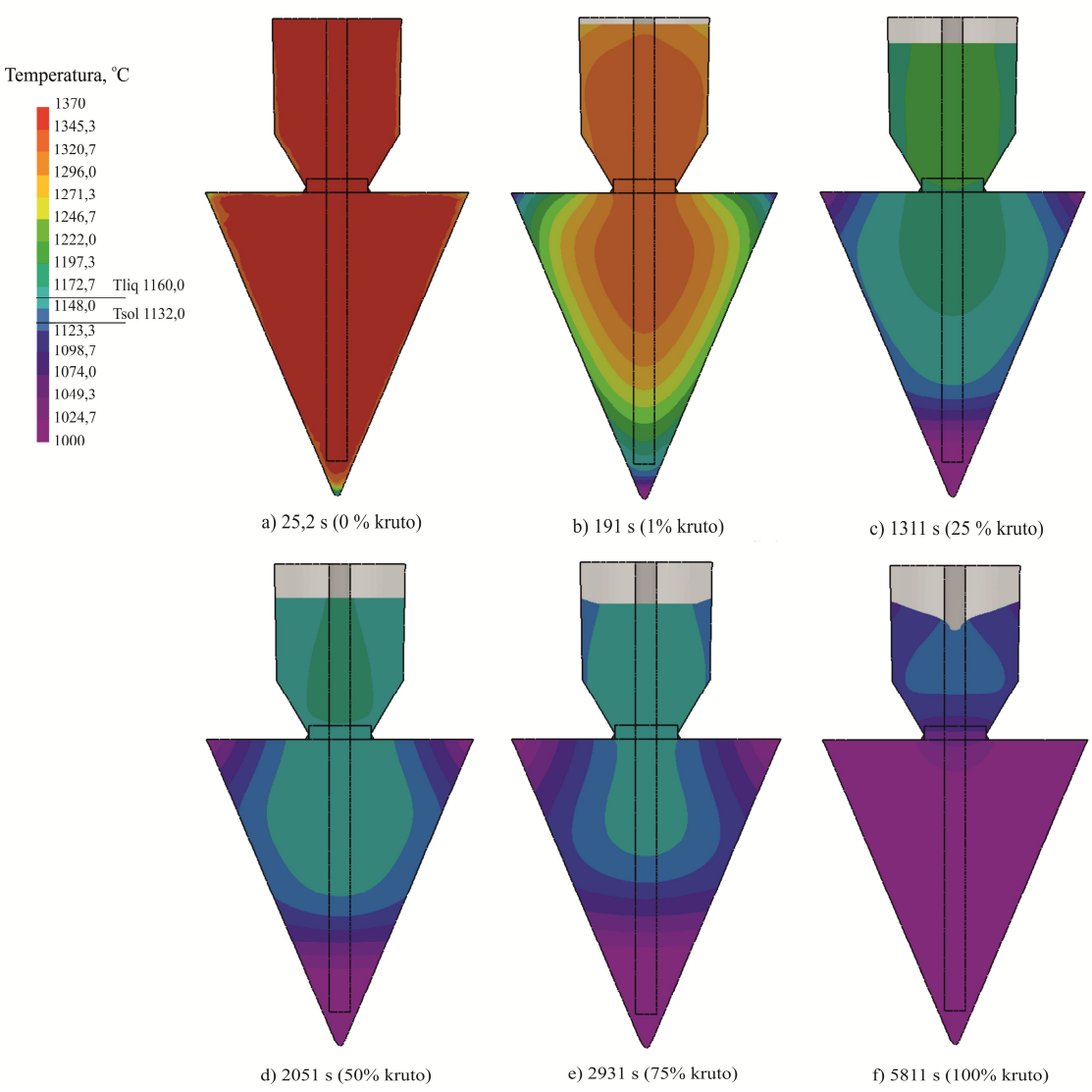
4.3 Rezultati simulacije lijevanja i skrućivanja

U nastavku su dane slike simulacije punjenja kalupa (slika 4.5) i temperaturne raspodjele u odljevku i pojilu od završetka ulijevanja do završetka skrućivanja (slika 4.6). Također je određeno vrijeme do solidusa (slika 4.7) i udio krute faze (slika 4.8) Sve su simulacije punjenja i skrućivanja dane u ovisnosti o vremenu. Prikazano vrijeme predstavlja vrijeme od početka punjenja do prikazanog trenutka (uvijek je uračunato vrijeme punjenja koje iznosi 25 s).

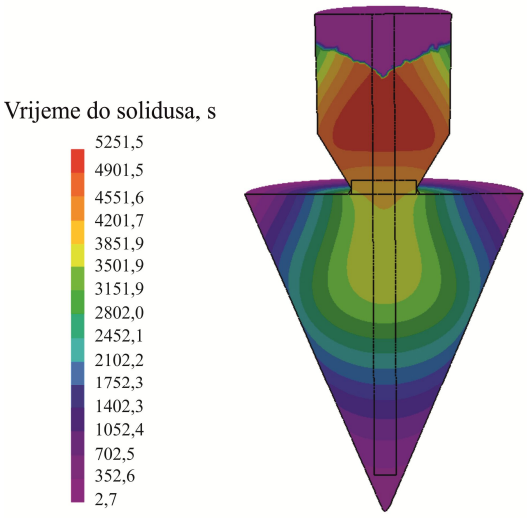


a) 2,5 s b) 21 s

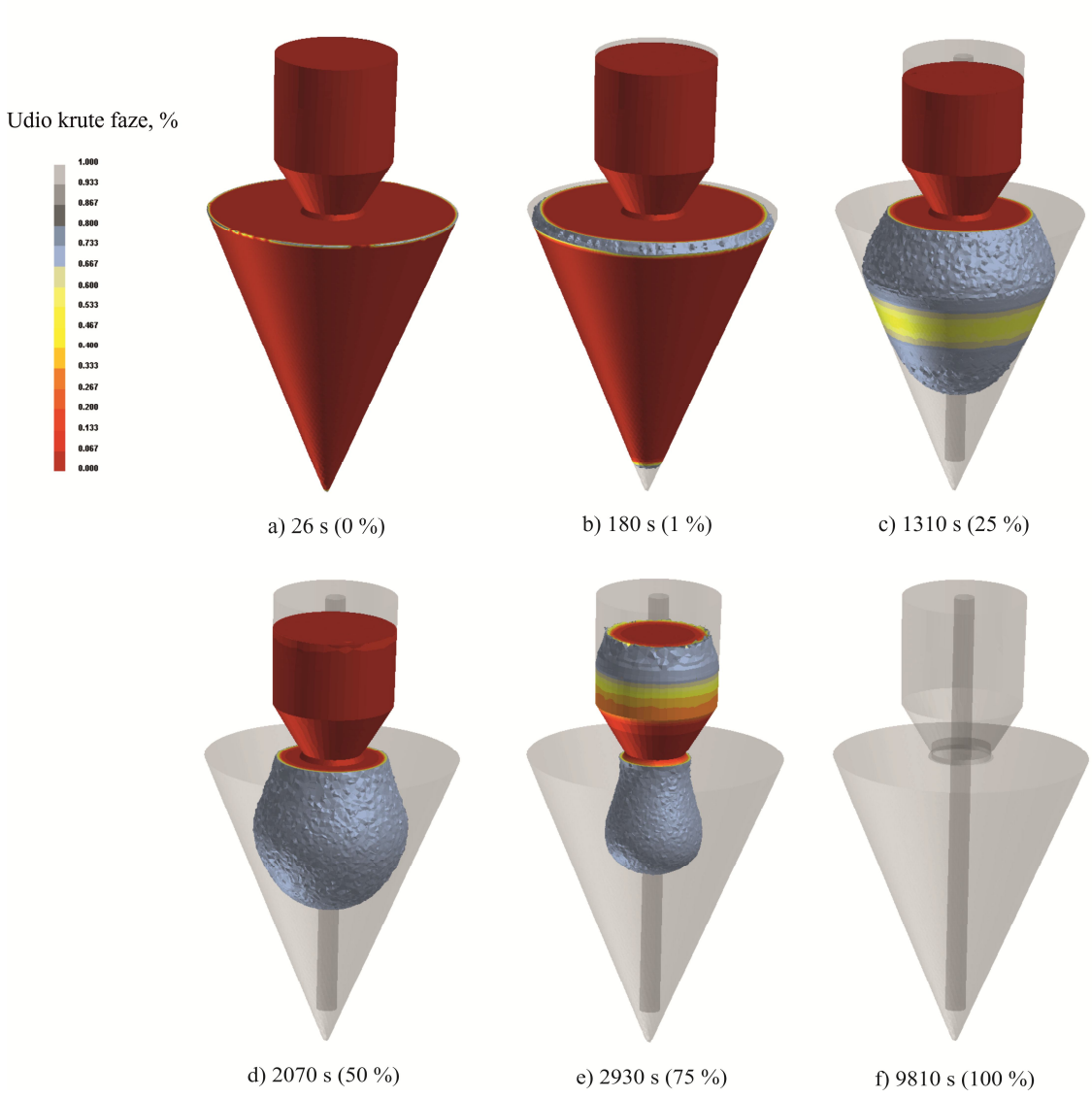
Slika 4.5 Punjenje kalupa u ovisnosti o vremenu



Slika 4.6 Temperaturna raspodjela u odljevku i pojilu u ovisnosti o vremenu



Slika 4.7 Vrijeme do solidusa



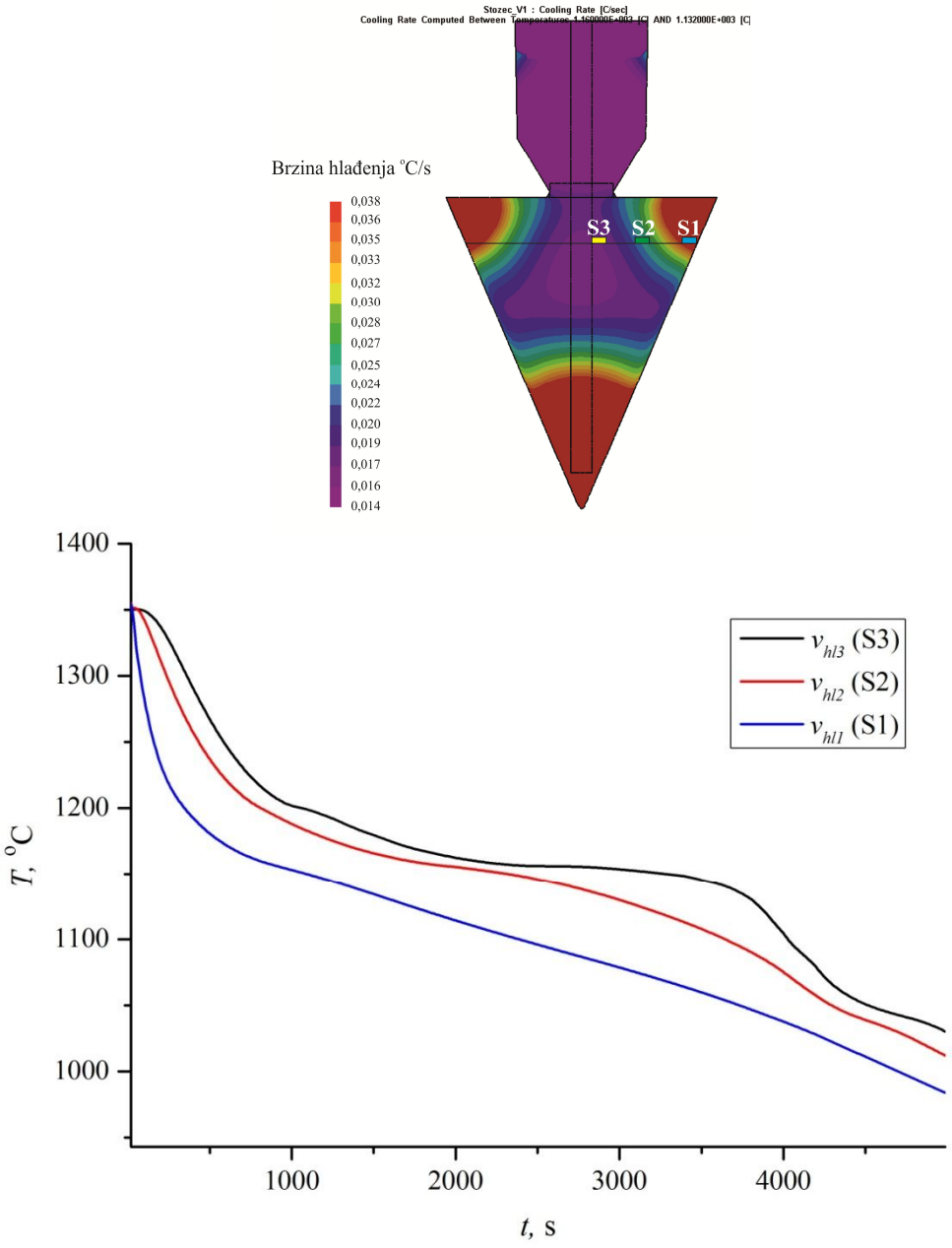
Slika 4.8 Udio krute faze

Na slikama simulacije punjenja kalupa može se vidjeti da već pri punjenju kalupa dolazi do pada temperature u vrhu stošca i po rubovima baze stošca. Na temelju prikaza simulacije tijeka skrućivanja može se vidjeti da fronta skrućivanja napreduje od vrha i rubova na bazi stošca prema pojilu i da pojilo zadnje skrućuje. U središtu stošca javlja se toplinsko čvorište. S obzirom na ovakav tijek skrućivanja logično je da se poroznost javlja upravo u pojilu. Prema rezultatima simulacije skrućivanja može se zaključiti da je postignuto usmjereno skrućivanje i da je pojilo ispunilo svoju funkciju. Ni u jednom stošcu nije pronađena poroznost, što se može vidjeti na slikama poprečnih presjeka stožaca, slika 4.12.

Na slikama 4.6 i 4.7 može vidjeti da se toplinski centar odljevka nalazi ispod pojila, u središtu stošca. Upravo je u toplinskom centru odljevka prilikom makroanalize površine poprečnih presjeka stožaca uočen općenito najveći udio područja zahvaćenog chunky

grafitom. Vrijeme od početka do završetka skrućivanja na mjestima koja prva skrućuju iznosi 2,7 s, a u toplinskom centru odljevka preko 3500 s. Ukupno vrijeme skrućivanja, kada je postignuto 100 % krute faze, iznosi 5811 s, slika 4.7.

Krivulje hlađenja dobivene pomoću simulacije skrućivanja za analizirana mjesta u odljevku prikazane su na slici 4.9.



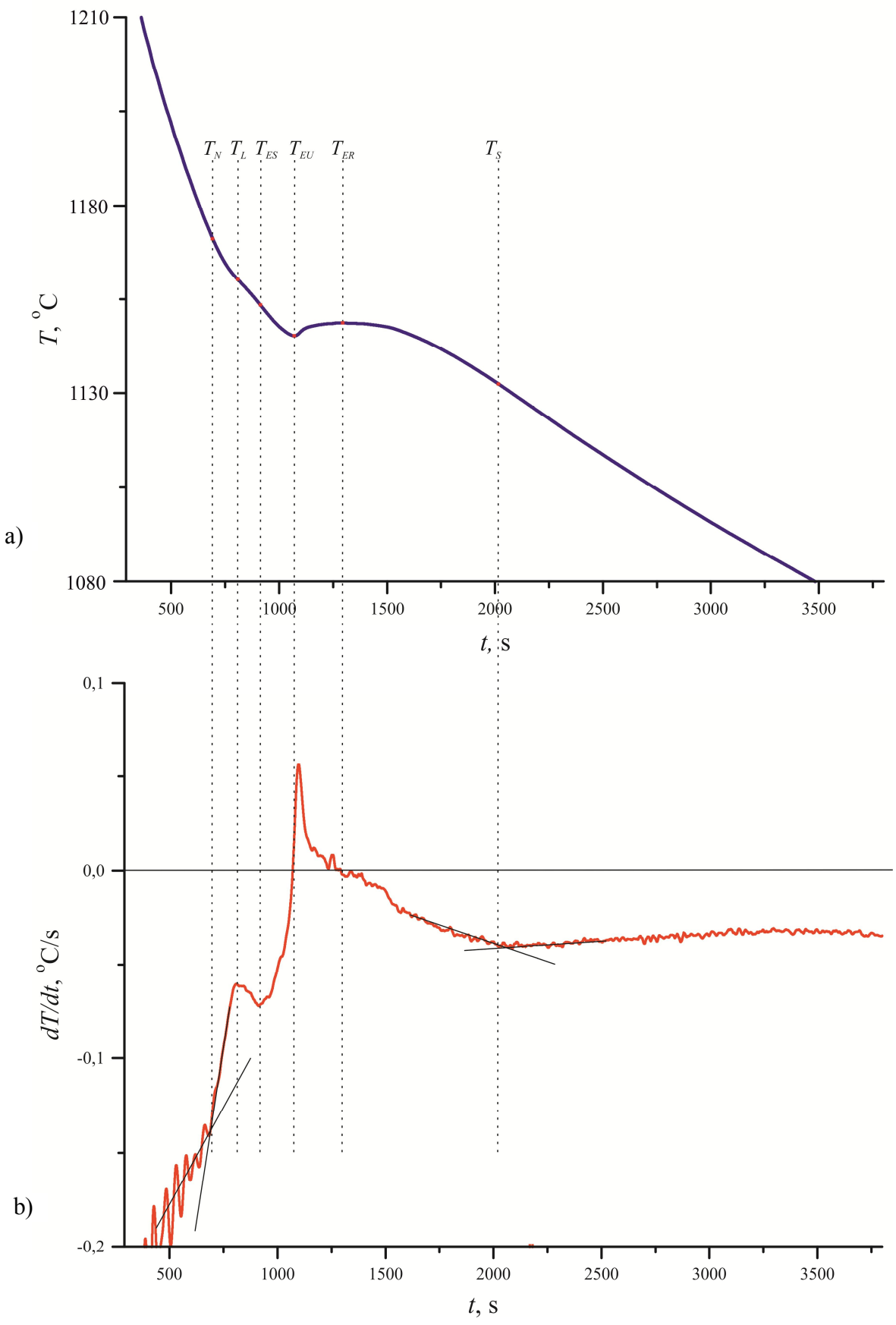
Slika 4.9 Usporedba krivulja hlađenja dobivenih iz simulacije skrućivanja na mjestima S1, S2 i S3

Sa slike 4.9 može se vidjeti da se krivulje hlađenja razlikuju ovisno o mjestu uzimanja uzoraka, tj. brzini hlađenja u definiranoj točci. Kako se brzina hlađenja smanjuje to je izgled krivulje sličniji karakterističnoj krivulji hlađenja nodularnog lijeva. Također je izraženiji kvazihorizontalni plato karakterističan za eutektičko skrućivanje. Pri najvećoj brzini hlađenja (S1) temperatura kontinuirano pada s vremenom. Usporedbom krivulja jasno se uočava da se s povećanjem brzine hlađenja karakteristične temperature skrućivanja pomiču prema nižim vrijednostima.

4.4 Rezultati snimanja krivulja hlađenja u odljevku

Na slici 4.10 prikazana je krivulja hlađenja odljevka dobivena na mjestu termopara T4, na rubu odljevka (slika 3.17). Na njoj su određene karakteristične točke skrućivanja: T_N, T_L, T_E, T_{EU}, T_{ER} i T_S, za noduliranu taljevinu cijepljenu u mlaz.

Praćenjem krivulje hlađenja mogu se pratiti promjene tijekom skrućivanja. Nakon što se taljevina ulije u kalup ona se kontinuirano hladi do dostizanja temperature nukleacije, T_N, pri kojoj dolazi do formiranja prvih klica u taljevini. Daljnjim padom temperature dolazi do izlučivanja prve faze iz taljevine. To se dešava pri temperaturi likvidusa, T_L, pri kojoj se u ovom slučaju započinje izlučivati primarni austenit (nodularni lijev je podeutektičog sastava) koji se nastavlja izlučivati i dalje rasti u dendritnom obliku sve do dostizanja temperature početka eutektičkog skrućivanja, $T_{ES.}$ Pri ovoj temperaturi započinje nukleacija grafita te stvaranje eutektika austenit - grafit. Zbog nedovoljnog broja nukleacijskih mjesta u taljevini temperatura nastavlja dalje padati sve do najniže eutektičke temperature – temperature eutektičkog pothlađenja, $T_{EU,}$ koja je dosegnuta kada dođe do izjednačenja generirane latentne topline i specifične topline rekalescencije s toplinskim gubicima. Pri ovoj temperaturi, zbog povoljnih nukleacijskih uvjeta (ova temperatura označava pokretačku silu nukleacije) započinje razdvojeni rast eutektika austenit - nodularni grafit. Zbog eutektičke reakcije oslobađena latentna toplina postaje veća od toplinskih gubitaka i temperatura počinje rasti. Temperatura raste sve do dostizanja temperature rekalescencije, $T_{ER,}$ što je ujedno i maksimalna eutektička temperatura. Od ove točke nadalje temperatura opet pada. Skrućivanje završava pri temperaturi solidusa, T_S [26,29,125,126].



Slika 4.10 Krivulja hlađenja odljevka (a) i prva derivacija krivulje hlađenja (b)

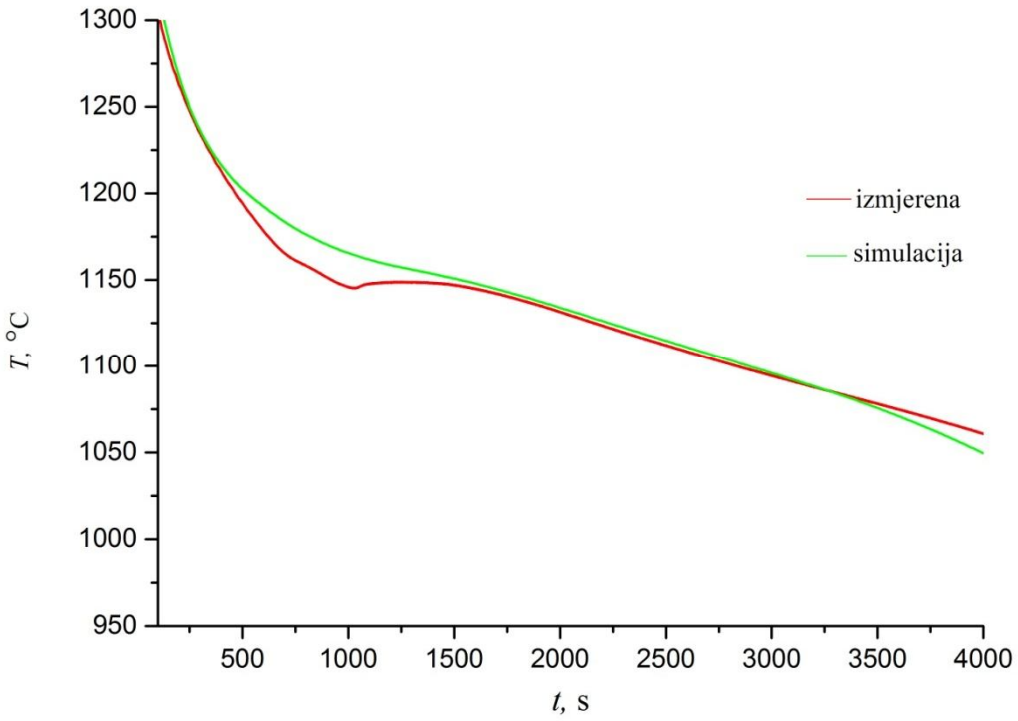
Krivulja hlađenja odljevka interpretirana je uz pomoć prve derivacije. Vrijednosti karakterističnih temperatura krivulje hlađenja odljevka navedene su u tablici 4.5.

Tablica 4.5 Karakteristične točke krivulje hlađenja odljevka

T_N, °C	T_L, °C	T_E, °C	T_{EU}, °C	T_{ER}, °C	R, °C	T_S, °C
1168,3	1160	1152,3	1145,4	1148,7	3,3	1132,2

Horizontalna linija na prvoj derivaciji predstavlja mjesto gdje je brzina skrućivanja jednaka nuli. Kada je $dT/dt = 0$ znači da je toplina generirana u uzorku (odljevku) u ravnoteži s toplinskim gubicima [123,124]. Kada se krivulja prve derivacije nalazi ispod nulte linije, toplinski gubici veći su od generirane topline. Temperatura nukleacije i temperatura solidusa određene su tangentnom metodom. I jedna i druga temperatura lako se uočavaju na prvoj derivaciji kao trenutna promjena na krivulji [125]. Temperatura likvidusa odgovara lokalnom maksimumu na prvoj derivaciji. Ukoliko bi na krivulji hlađenja postojao kvazi-horizontalan plato, ova bi točka na prvoj derivaciji bila jednaka nuli, što bi značilo da su toplinski gubici u tom trenutku jednaki oslobođenoj latentnoj toplini iz uzorka. Temperatura početka eutektičkog skrućivanja odgovara lokalnom minimumu prve derivacije. Temperatura eutektičkog pothlađenja na prvoj derivaciji vidi se kao nul-točka. Sljedeća nul-točka na prvoj derivaciji odgovara temperaturi eutektičke rekalescencije [26,123,124,127].

Na slici 4.11 prikazane su dobivene krivulje hlađenja za mjesto S1. Krivulja dobivena snimanjem pomoću termopara T4 prikazana je crvenom bojom, a krivulja iz simulacije zelenom bojom. Sa slike se može vidjeti vrlo dobro preklapanje eksperimentalnih i izračunatih rezultata.

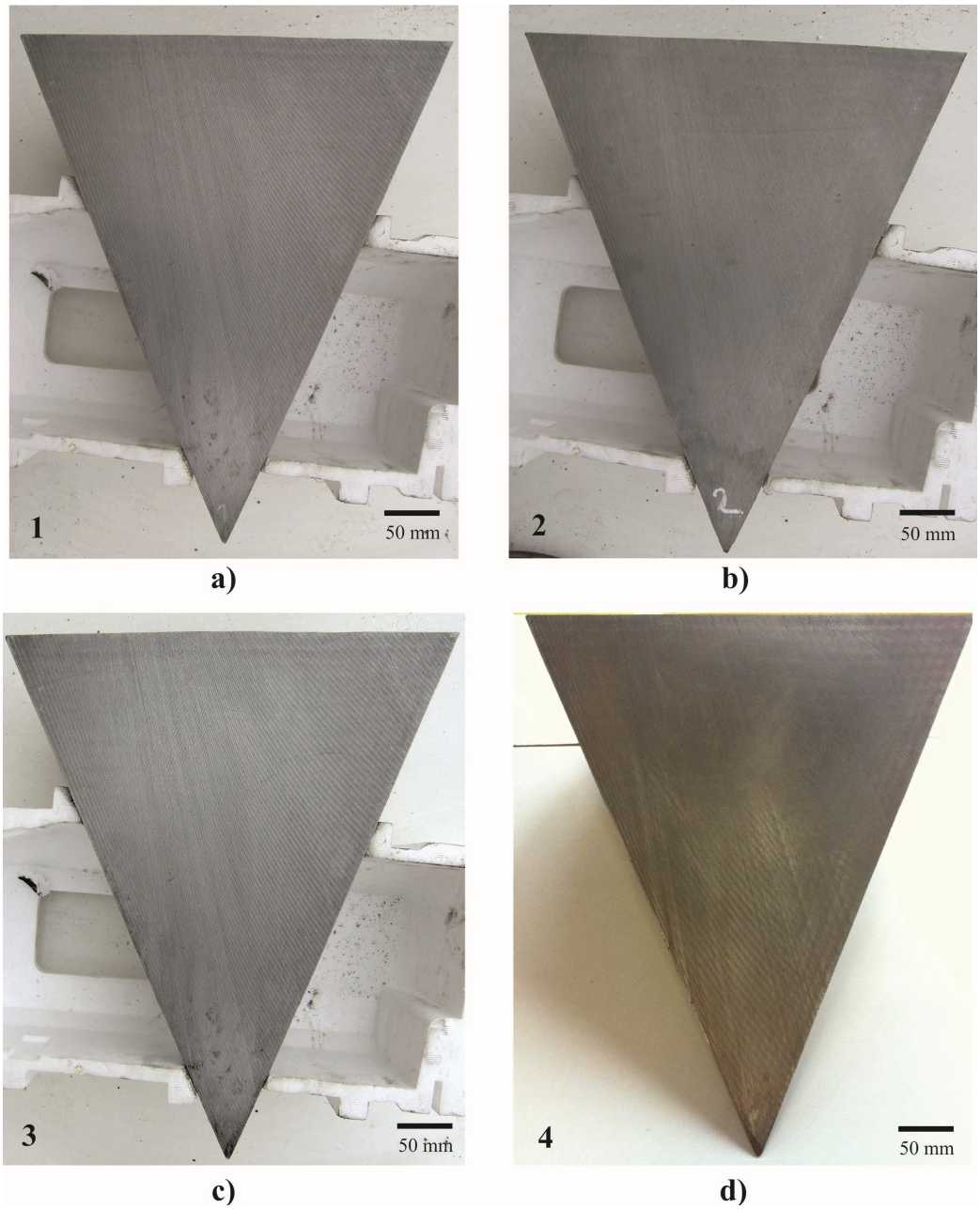


Slika 4.11 Usporedba izračunate i izmjerene krivulje hlađenja na mjestu S1

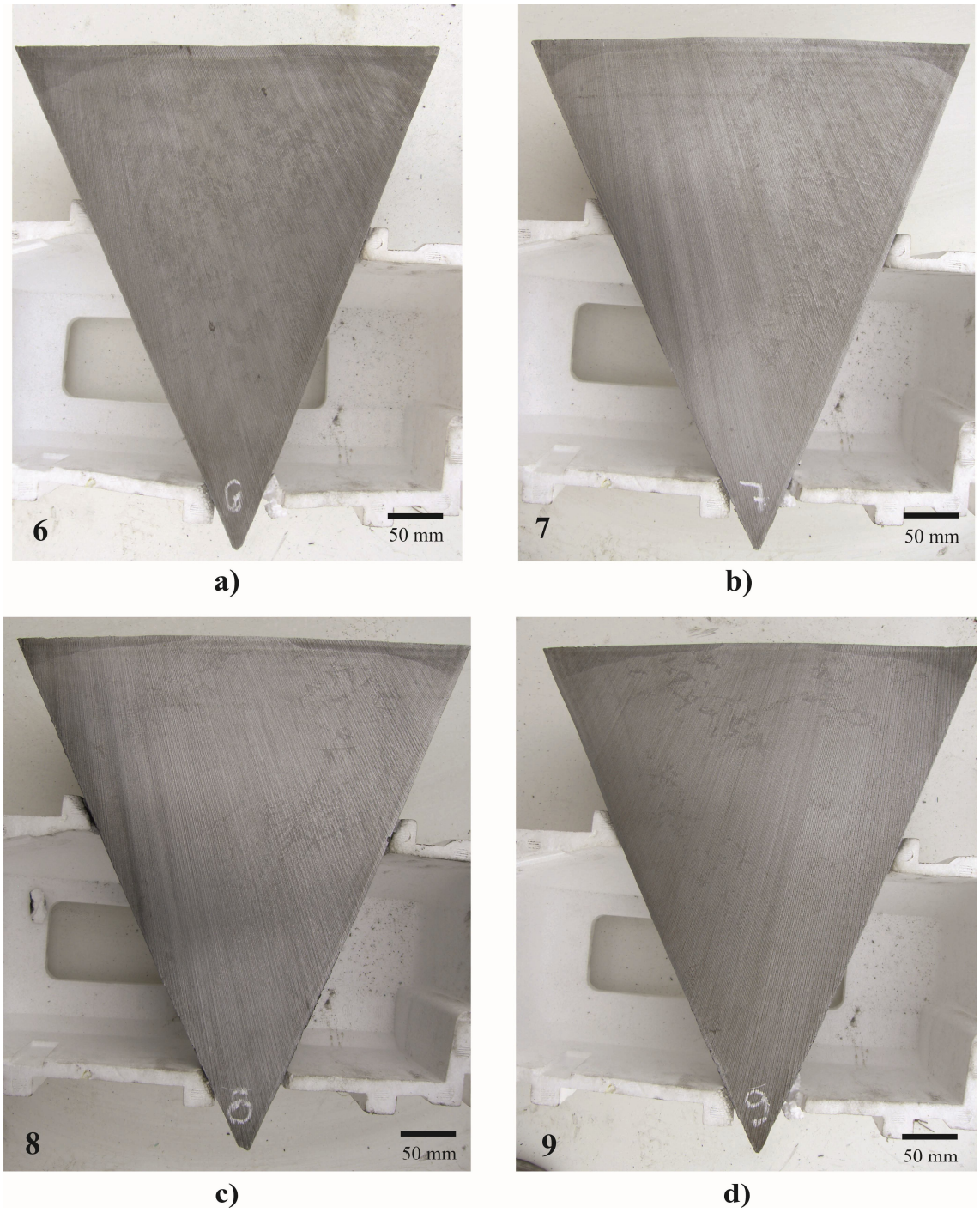
4.5 Rezultati metalografske analize

4.5.1 Makroanaliza poprečnih presjeka stožaca

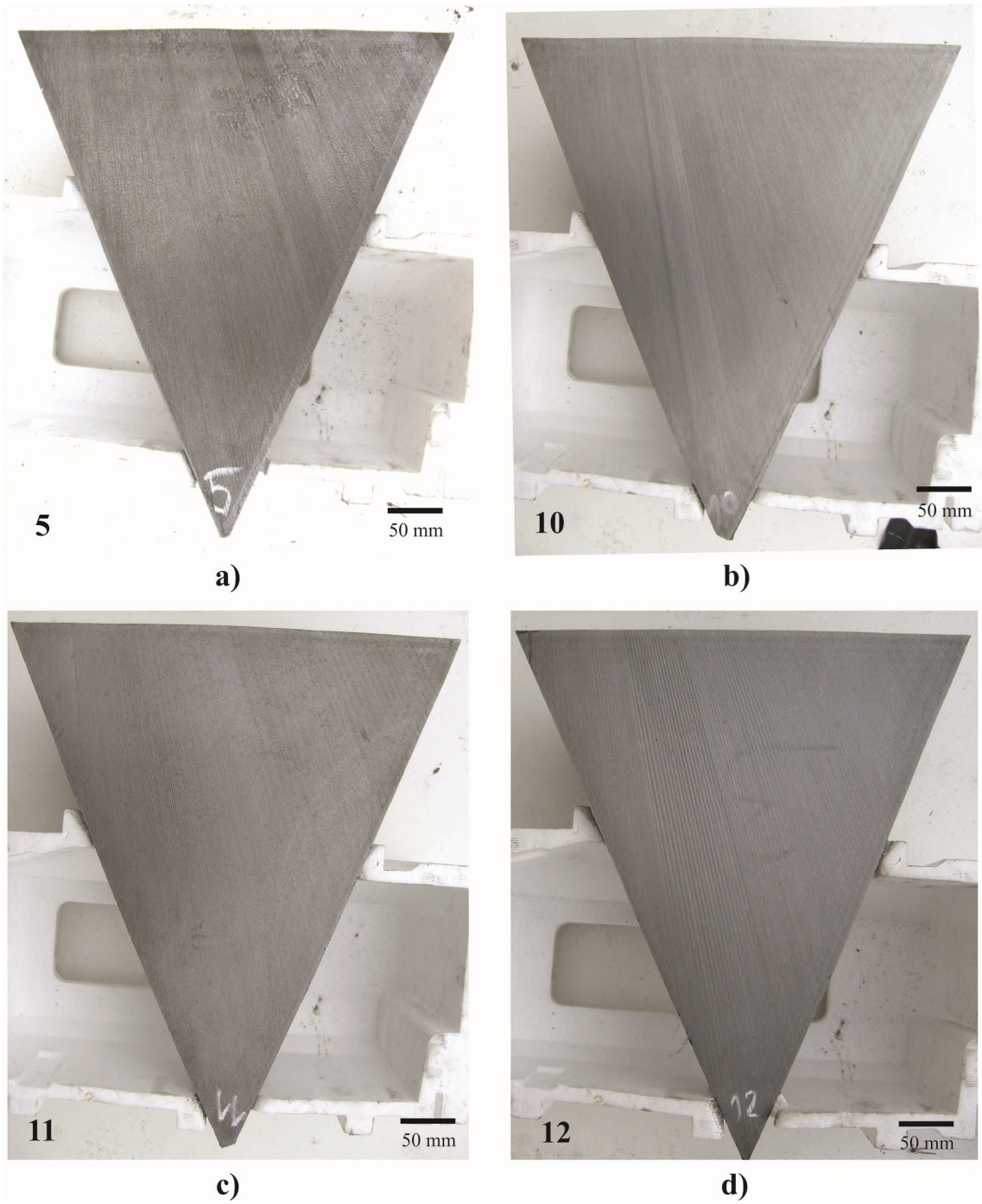
Makroslike presjeka stožaca na kojima je napravljena analiza udjela chunky grafita prikazane su na slikama 4.12 - 4.14.



Slika 4.12 Makroslike poprečnih presjeka stožaca 1 do 4 (EN-GJS-400-15):
a) cijepljenje u lonac, b) cijepljenje u lonac + 0,01 % Bi, c) cijepljenje u mlaz, d) cijepljenje u mlaz + 0,01 % Bi



Slika 4.13 Makroslike poprečnih presjeka stožaca 6 do 9 (EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si): a) 0 % Bi, b) 0,002 % Bi, c) 0,006 % Bi, d) 0,01 % Bi



Slika 4.14 Makroslike poprečnih presjeka stožaca 5, 10, 11 i 12 (EN-GJS-400-18 s 0,7 % Ni): a) 0 % Bi, b) 0,002 % Bi, c) 0,006 % Bi, d) 0,01 % Bi

Kao što se može vidjeti sa slika 4.12 - 4.14, na presjecima stožaca 5 do 11 prisustvo chunky grafita može se uočiti golim okom nakon reza pilom. To su uzorci kojima je povišen udio silicija s 2 na 3,5 % (stošci 6 do 9) te uzorci kojima je dodano 0,7 % Ni (stošci 5, 10 i 11). Chunky grafit se pojavio u većim udjelima kod stošcima s povišenim udjelom Si te u stošcu 11. Na većini se stožaca područje sa chunky grafitom lako uočava u obliku tamnijih mrlja i jasno je odvojeno od okolnog područja, što je u skladu s literaturom [4,5,10,12,16]. Granice područja chunky grafita teže se uočavaju kod nekih stožaca zbog toga što se chunky grafit pojavljuje u obliku sitnih, međusobno odvojenih nakupina (npr. kod stošca 7) ili je zbog pojave austenitnih dendrita sporog hlađenja (*eng. slow cooling dendrites*) otežano uočavanje i točno određivanje granica područja sa chunky grafitom na nekim mjestima (stošci 6, 7 i 11), najčešće uz rubove bočnih stranica. Chunky grafit se uglavnom pojavljuje nepravilno, po čitavom poprečnom presjeku, s najvećim udjelom u toplinskom centru stožaca. Izuzetak je stožac 5, gdje se chunky grafit pojavljuje koncentrirano u toplinskom centru stošca. Također su uočeni stošci u kojima se chunky grafit ne pojavljuje u toplinskom centru, gdje je brzina hlađenja najmanja, ili je tamo njegova koncentracija najmanja, dok ga na mjestima s većom brzinom hlađenja, prema rubovima bočnih stranica, ima (stošci 8 i 9). Nepravilna raspodjela chunky grafita po poprečnom presjeku odljevka u skladu je sa [6]. U tom se istraživanju chunky grafit pojavio u toplinskom centru odljevka samo kada ga je bilo malo, kada ga je bilo puno bio je raspršen po čitavom presjeku odljevka.

Na poprečnim presjecima stožaca 1 do 4 makroanalizom nije uočeno prisustvo chunky grafita niti su uočene ikakve promjene u makrostrukuri s obzirom na način cijepljenja ili dodatak bizmuta. Iako u stošcu 4 chunky grafit nije uočen makroanalizom, svjetlosnim mikroskopom je uočeno njegovo prisustvo u mikrostrukturi i to u toplinskom centru stošca. Naknadno je napravljeno makronagrizanje površine stošca 4 s ciljem jasnijeg uočavanja chunky grafita, međutim nije dalo rezultate (chunky grafit nije postao vidljiv).

Najveći udio područja zahvaćenog chunky grafitom uočen je u stošcu 6, s povišenim udjelom Si, bez dodatka Bi. Kod ovog je stošca gotovo čitav poprečni presjek zahvaćen chunky grafitom. Izuzetak je vrh stošca. Na makroslici poprečnog presjeka stošca 6 također se mogu jasno uočiti austenitni dendriti sporog hlađenja uz rub na bočnim stranicama stošca. Ovi su dendriti vidljivi golim okom, slabo su razgranati, a osnovni raspored im je okomit na stijenku kalupa, savijajući se prema gore u smjeru toka topline. Glavna dendritna grana može biti izuzeto dugačka, s razvijenim brojnim sekundarnim granana uglavnom usmjerenima kao i glavna grana. Prema centru poprečnog presjeka gubi im se osnovni raspored zbog toga što smjer toka topline nije izražen te su prisutni dendriti slučajno raspoređeni u istoosnom obliku.

Austenitni dendriti sporog hlađenja često se javljaju pri skrućivanju debelostijenih odljevaka (> 100 mm) zbog male brzine hlađenja, najčešće kod nodularnog lijeva nadeutektičkog sastava, pogotovo s povećanim udjelom Si, kada ti dendriti postaju veći, grublji i brojniji [88]. U ovom stošcu chunky grafit je nepravilno raspoređen unutar zahvaćenog područja (čitavog poprečnog presjeka), s najvećom koncentracijom u centru stošca (toplinski centar stošca gdje je brzina skrućivanja najmanja). I kod ostalih stožaca s povišenim udjelom silicija uočena su područja chunky grafita kao i austenitni dendriti sporog hlađenja. Na tim se stošcima jasno može vidjeti utjecaj dodatka bizmuta u različitm udjelima na udio područja zahvaćenog chunky grafitom. Također se može vidjeti utjecaj dodatka Bi na smanjenje udjela prisutnih dendrita. U stošcima s povišenim udjelom Si, dodatak 0,002 % Bi neznatno je smanjio područje sa chunky grafitom (stožac 7), dok su dodaci od 0,006 % Bi (stožac 8), a pogotovo 0,01 % Bi (stožac 9) znatno smanjili udio područja zahvaćenog sa chunky grafitom. U stošcu 7 raspodjela chunky grafita slična je kao kod stošca 6 bez bizmuta, dakle, po čitavom poprečnom presjeku, izuzev vrha stošca, s najvećom koncentracijom u središtu stošca. Pri tome su pojedinačna područja chunky grafita vidno manja u odnosu na stožac 6. Dodatak bizmuta pozitivno je djelovao. U stošcu 8 kojemu je dodano 0,002 % Bi znatno je manje područje zahvaćeno chunky grafitom. Chunky grafit je nepravilno raspoređen, uglavnom u gornjoj polovici stošca, a najmanji udio nalazi se u toplinskom centru. U stošcu 9 (dodatak 0,006 % Bi) uočena su dva veća i nekoliko manjih nepravilno raspoređenih područja sa chunky grafitom. S povećanjem udjela Bi smanjena je količina austenitnih dendrita, što je u skladu s literaturom, gdje prema [128] 0,01 % Bi može spriječiti pojavu ovih dendrita u strukturi debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva.

U stošcu 5 s 0,7 % Ni i bez dodatka Bi, chunky grafit je uočen samo u toplinskom centru, u manjem udjelu nego kod stožaca 6 do 9. Dodatkom 0,002 % Bi (stožac 10) područje zahvaćeno chunky grafitom postalo je manje i slabije uočljivo, koncentrirano na maloj površini uz gornju površinu stošca. U stošcu 11, s dodatkom 0,006 % Bi, chunky grafit je prisutan u obliku nepravilno raspoređenih nakupina, s najvećom koncentracijom u i oko toplinskog centra, znatno većeg površinskog udjela nego kod stošca bez Bi (stožac 5) i s dodatkom 0,002 % Bi (stožac 10). Također su vidljivi austenitni dendriti sporog hlađenja. U stošcu 12 s 0,01 % Bi makroanalizom nije uočen chunky grafit, iako je svjetlosnim mikroskopom uočeno njegovo postojanje u toplinskom centu, premda u vrlo malom udjelu.

Pregledom makroslika može se vidjeti da se chunky grafit pojavljuje u dva oblika, zbijenih mrlja koje najčešće tvore područje kružnog, odnosno elipsoidnog oblika, što je u skladu s [5,12,129] te u obliku zasebnih izduženih i zadebljanih ili razgranatih niti.

Uočeno je da što je veći udio chunky grafita to su nakupine chunky grafita raspršenije unutar zahvaćenog područja. S druge strane, pri manjim udjelima chunky grafita, on je uglavnom koncentriraniji u manjim područjima, ali su ta područja nepravilno raspoređena.

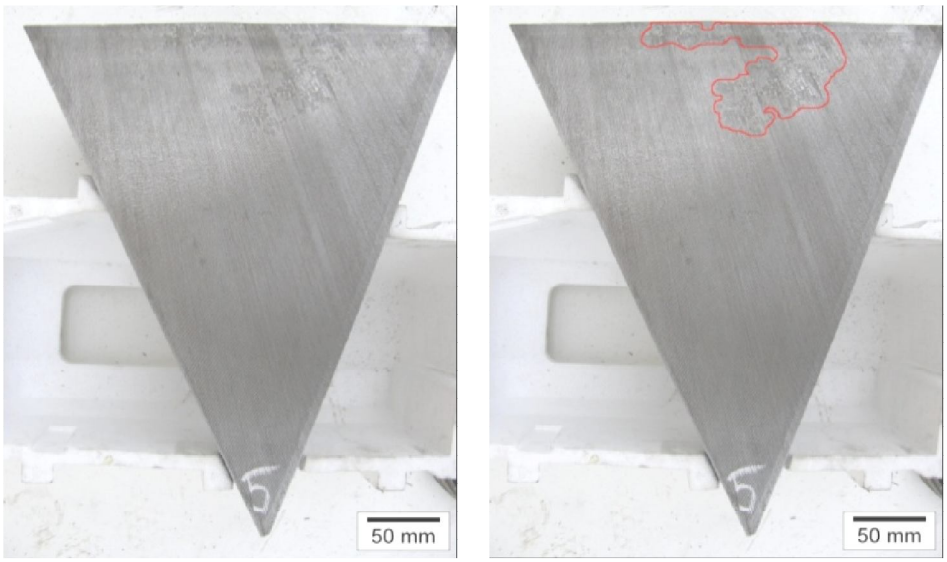
4.5.2 Površinski udio područja chunky grafita na presjeku stošca

U tablici 4.6 dani su rezultati površinskog udjela područja zahvaćenog chunky grafitom određeni na poprečnim presjecima stožaca prikazanih na slici 4.12.

Tablica 4.6 Površinski udio CHG područja na poprečnom presjeku stošca

	Oznaka stošca											
	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**
	EN-GJS-400-15 cijepljenje u lonac	EN-GJS-400-15 cijepljenje u lonac + 0,01 % Bi	EN-GJS-400-15	EN-GJS-400-15 + 0,01 % Bi	EN-GJS-400-18	EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si	EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si + 0,002 % Bi	EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si + 0,006 % Bi	EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si + 0,01 % Bi	EN-GJS-400-18 + 0,002 % Bi	EN-GJS-400-18 + 0,006 % Bi	EN-GJS-400-18 + 0,01 % Bi
Površinski udio CHG područja, %	0	0	0	0	13	63	48	23	16	5	43	0

Površinski udjeli područja chunky grafita na poprečnom presjeku stošca određeni su s velikom točnošću obzirom da je svako područje sa chunky grafitom posebno iscrtano po rubovima, slika 4.15, za razliku od radova [5,6,103] gdje je udio chunky grafita određen na manjem presjeku te na temelju tog rezultata i pretpostavljenog elipsoidnog oblika određivan udio područja zahvaćenog chunky grafitom u čitavom odljevku.

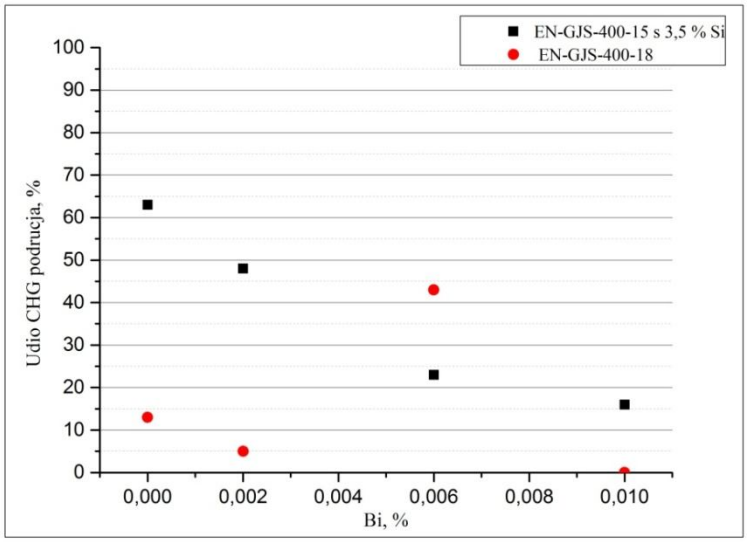


a) b)

Slika 4.15 Određivanje udjela CHG područja na poprečnom presjeku stošca 5 a) makroslika b) ocrtano područje chunky grafita

Potrebno je još napomenuti da određivanje udjela područja chunky grafita u odljevku, bilo na makro- ili mikroplanu nije moguće napraviti sa 100 %-tnom točnošću pošto chunky grafit unutar zahvaćenog područja nije jednoliko raspoređen. Uz to se dimenzije, odnosno pojavnost tog područja mijenjaju po različitim presjecima. Uobičajeno je da poprečni presjek na kojem se procjenjuje udio chunky grafita prolazi kroz toplinski centar odljevka pošto se upravo u toplinskom centru odljevka najčešće formira chunky grafit.

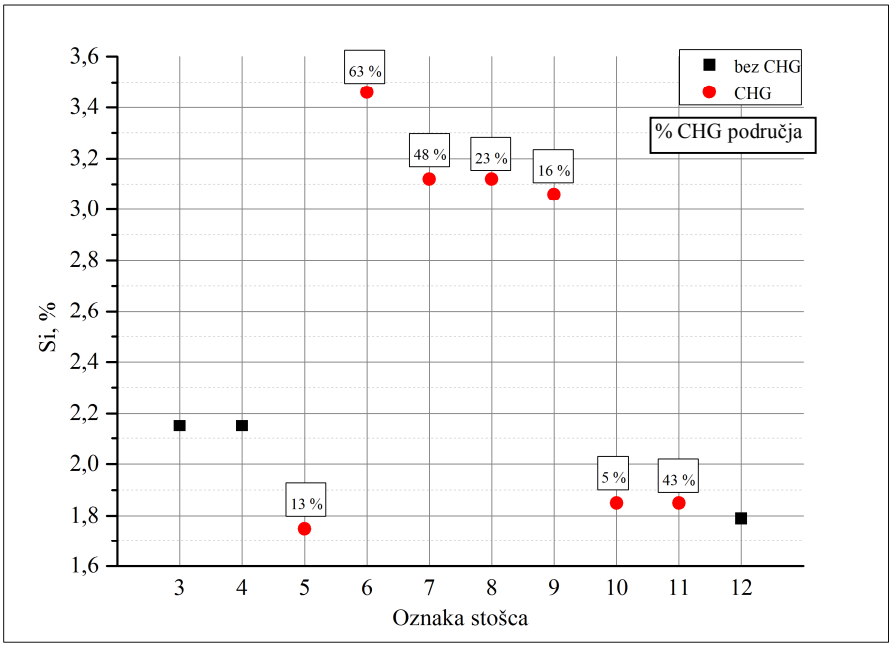
Dijagramski prikaz utjecaja dodatka bizmuta na površinski udio područja chunky grafita prikazan prikazan je na slici 4.16.



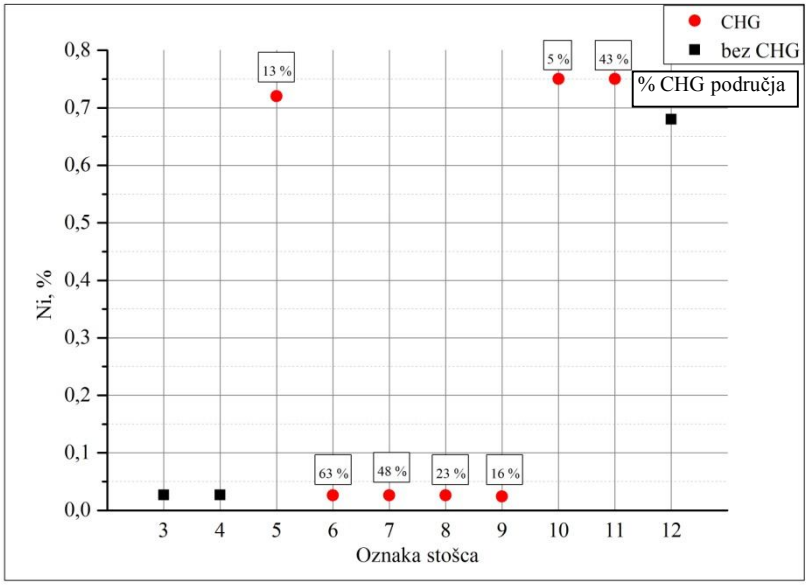
Slika 4.16 Dijagramski prikaz utjecaja Bi na površinski udio CHG područja

Iz dijagrama prikazanog na slici 4.16 može se uočiti pozitivno djelovanje dodatka bizmuta u navedenim udjelima, s time da što je veći udio dodanog bizmuta područje zahvaćeno chunky grafitom je manje. Izuzetak je stožac 11, gdje je dodatkom 0,006 % Bi došlo do značajnog povećanja udjela površine zahvaćene chunky grafitom s obzirom na ostale stošce od nodularnog lijeva iste kvalitete.

Utjecaj udjela silicija na pojavu chunky grafita u stošcima u kojima je cijepljenje izvedeno u mlaz prikazano je na slici 4.17 a, a utjecaj dodatka nikla na slici 4.17 b.



a)



b)

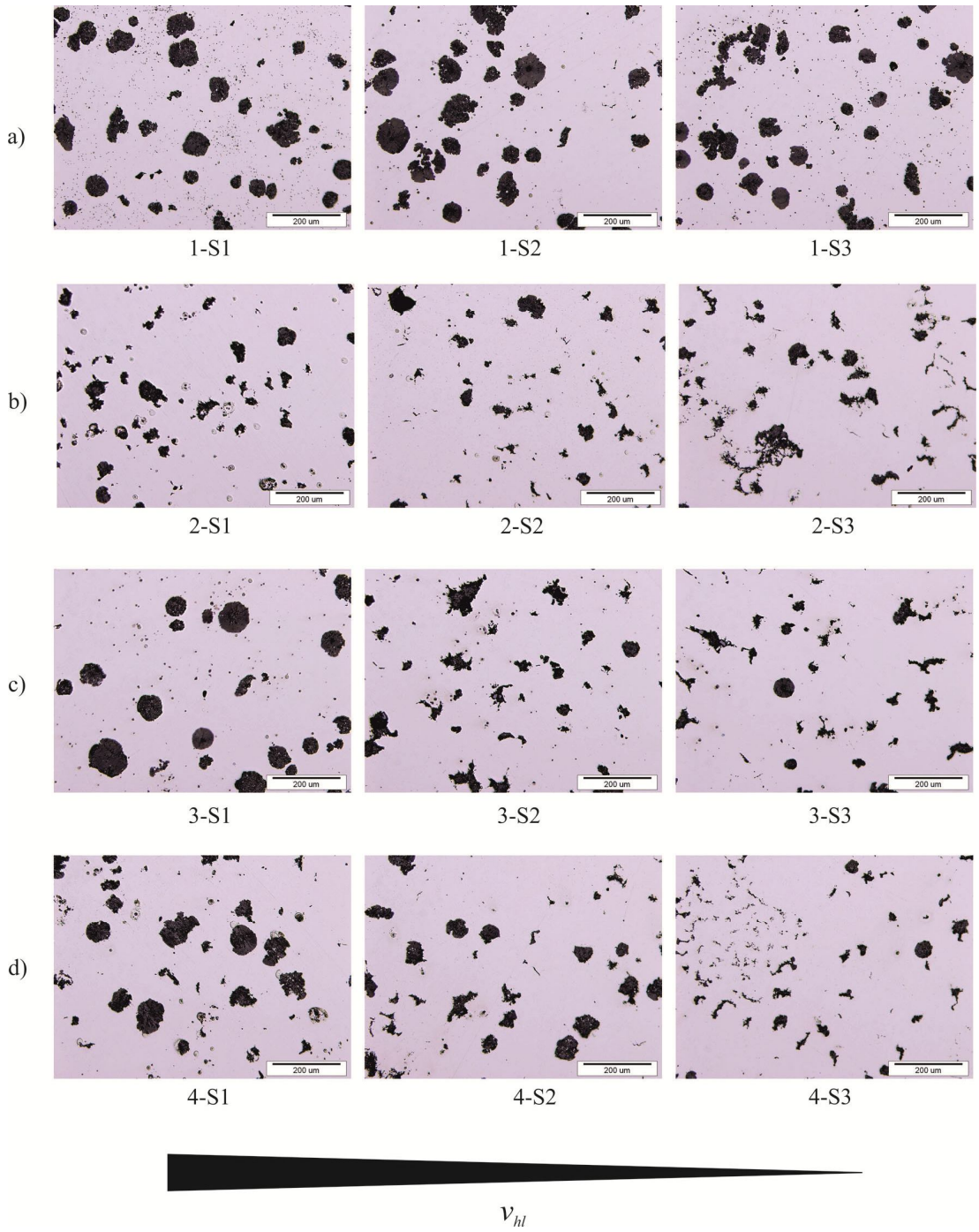
Slika 4.17 Utjecaj a) silicija i b) nikla na površinski udio područja chunky grafita u stošcu

Kao što se može vidjeti iz dijagrama na slici 4.17 a, silicij ima veći utjecaj na pojavu chunky grafita u odnosu na nikal. U stošcima s 2,15 % Si nije došlo do pojave chunky grafita vidljivog na makrouzorku. S povećanjem udjela silicija iznad 3 % dolazi do pojave chunky grafita u izvjesnoj mjeri. Do pojave chunky grafita došlo je i u stošcima s povišenim udjelom nikla, bez obzira što je udio silicija bio ispod 2 %, što znači da i nikal potiče nastanak chunky grafita pri uvjetima koji su bili postignuti u ovom ispitivanju. Jedino u stošcu 12 nije došlo do pojave chunky grafita, iako udio silicija u ovom stošcu ne odstupa značajno u odnosu na ostale stošce iz ove skupine nodularnog lijeva, no udio nikla je najniži; ispod 0,7 %. S druge strane, u stošcima s povišenim udjelom silicija došlo je do pojave chunky grafita iako je udio nikla bio ispod 0,05 %. Utjecaj silicija i nikla na tvorbu chunky grafita u skladu je s literaturom [4,17].

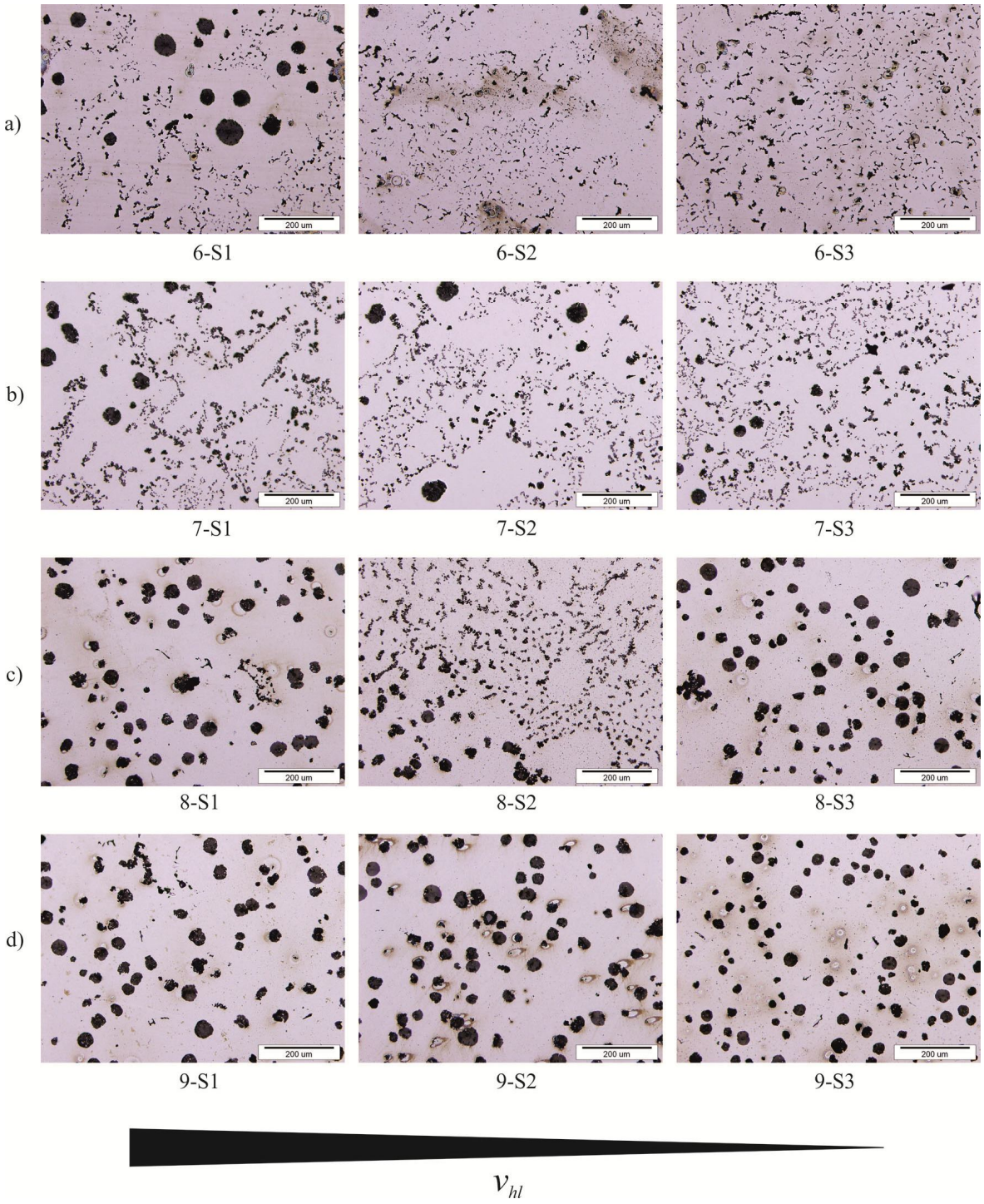
Potrebno je napomenuti da je u ovom radu korišten drugačiji oblik modela u odnosu na prethodna istraživanja rađena na području chunky grafita. U radovima [4-9,12,17,80,103] korišteni su modeli u obliku kocke dimenzija od 200 mm × 200 mm do 500 × 500 mm, odnosno cilindričnog bloka promjera od 100 mm do 300 mm, što znači da je površina presjeka konstantna po visini, dok se u ovom radu mijenja. To znači da su i uvjeti skrućivanja drugačiji što utječe i na oblik i raspodjelu chunky grafita u makrostrukturi.

4.5.3 Analiza mikrostrukture

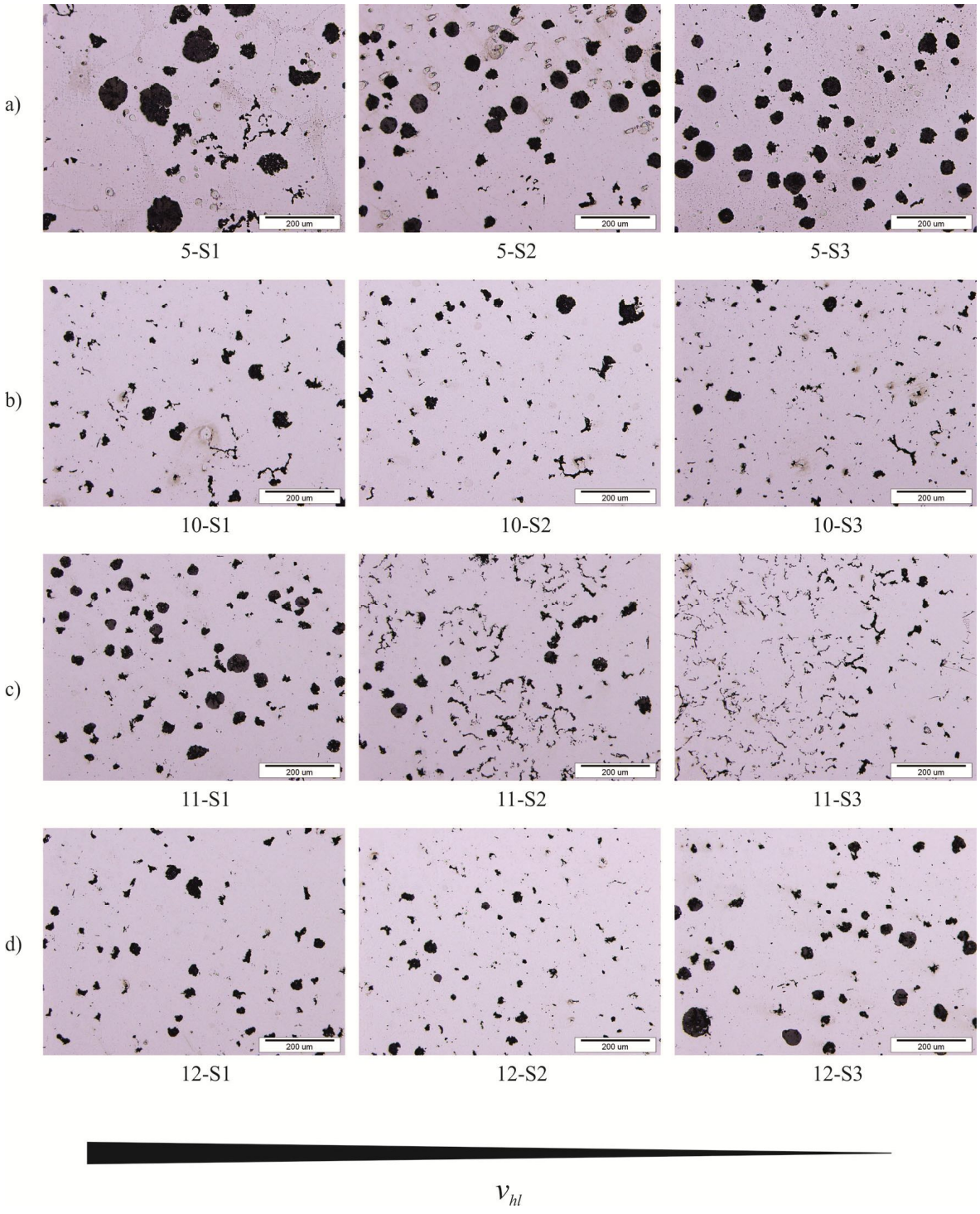
Na slikama 4.18 – 4.20 prikazane su mikrostrukture uzoraka za metalografska ispitivanja. Prikazane su mikrostrukture u poliranom stanju, pri povećanju 100x.



Slika 4.18 Mikrostruktura stožaca 1 do 4 (EN-GJS-400-15), polirano: a) cijepljenje u lonac, b) cijepljenje u lonac + 0,01 % Bi, c) cijepljenje u mlaz, d) cijepljenje u mlaz + 0,01 % Bi



Slika 4.19 Mikrostruktura stožaca 6 do 9 (EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si), polirano: a) 0 % Bi b) 0,002 % Bi, c) 0,006 % Bi, d) 0,01 % Bi



Slika 4.20 Mikrostruktura stožaca 5, 10, 11 i 12 (EN-GJS-400-18 s 0,7 % Ni),polirano: a) 0 % Bi b) 0,002 % Bi, c) 0,006 % Bi, d) 0,01 % Bi

4.5.3.1 Mikrostrukturna svojstva grafita

Rezultati metalografske analize grafita svih uzoraka za tri različite brzine hlađenja prikazani su u tablici 4.7.

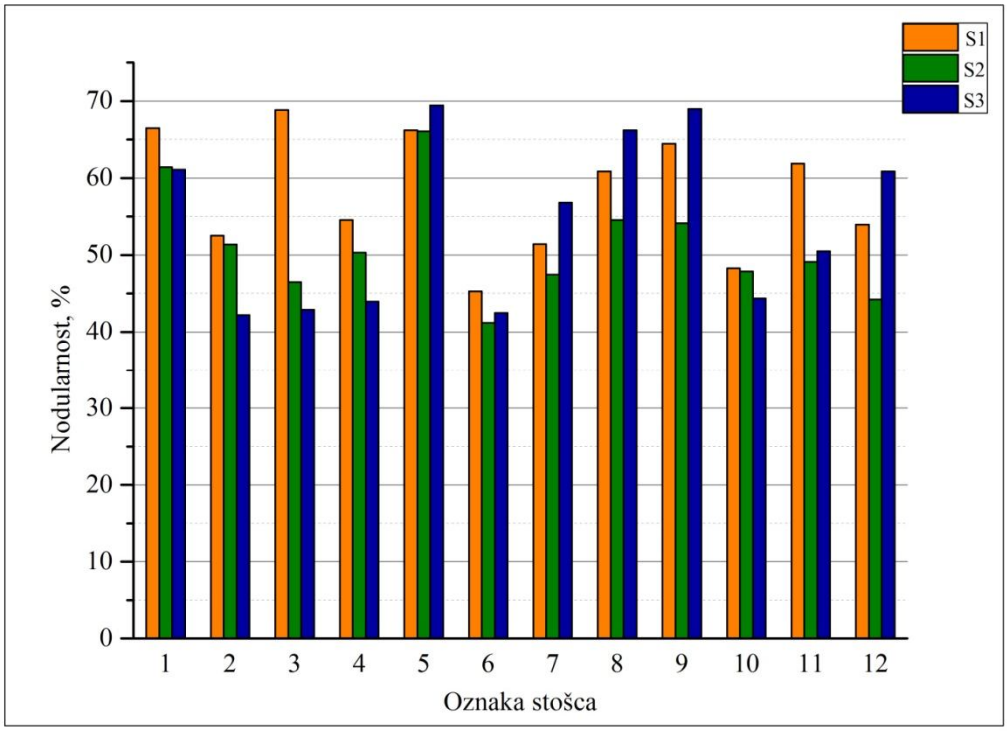
Tablica 4.7 Rezultati metalografske analize grafita

Uzorak	Oblik	Veličina	Nodularnost %	Površinski udio %	Razred veličine, µm							
					1	2	3	4	5	6	7	8
					>	max.1000	max.500	max.250	max.120	max.60	max.30	max.15
1-S1	VI	5	66,5	12,8	0	0	0	5	50	65	36	35
1-S2	IV	5	61,4	15,4	0	0	0	14	52	39	34	196
1-S3	VI	5	61,1	12,8	0	0	0	8	49	47	42	170
2-S1	IV,II(25%)	6	52,5	7,5	0	0	0	0	28	133	154	304
2-S2	IV,II(30)	6	51,4	7,1	0	0	0	0	32	110	87	232
2-S3	II,IV(50%)	6	42,2	6,2	0	0	0	2	33	114	108	307
3-S1	VI	5	68,8	13,3	0	0	0	5	54	34	44	260
3-S2	IV,II(45%)	5	46,5	7,9	0	0	0	10	29	56	64	202
3-S3	IV,II(30%)	5	42,9	5,2	0	0	0	5	24	74	92	204
4-S1	IV,II(35%)	5	54,6	10,0	0	0	0	4	48	64	111	288
4-S2	IV,II(50%)	5	50,3	7,3	0	0	0	3	44	61	64	212
4-S3	IV,II(35%)	6	44,0	5,7	0	0	0	1	29	124	167	372
5-S1	VI	5	66,2	10,9	0	0	0	3	47	73	44	243
5-S2	VI	6	66,1	8,7	0	0	0	0	30	115	84	271
5-S3	VI	6	69,4	9,1	0	0	0	0	16	176	99	226
6-S1	VI,III(40%)	7	45,3	7,1	0	0	0	0	14	168	518	1555
6-S2	V,II(45%)	6	41,2	8,3	0	0	0	1	28	197	545	1602
6-S3	V,II(40%)	7	42,5	9,0	0	0	0	0	25	229	706	1870
7-S1	VI,II(30%)	6	51,4	10,5	0	0	0	1	22	209	525	1380
7-S2	V,III(30%)	7	47,5	9,1	0	0	0	1	16	145	624	2291
7-S3	VI	6	56,8	10,4	0	0	0	1	14	217	442	1000
8-S1	VI	6	60,9	11,7	0	0	0	2	40	171	97	134
8-S2	IV,II(25%)	6	54,6	10,6	0	0	0	1	23	202	392	698
8-S3	VI	6	66,2	12,0	0	0	0	1	27	205	158	259
9-S1	VI	6	64,4	10,3	0	0	0	1	26	188	115	164
9-S2	VI,II(30%)	6	54,2	13,0	0	0	0	4	46	210	254	429
9-S3	VI	6	68,9	10,7	0	0	0	0	16	209	188	201
10-S1	V,III(20%)	6	48,3	3,5	0	0	0	1	8	90	166	220
10-S2	VI,II(35%)	6	47,9	4,3	0	0	0	1	20	68	126	270
10-S3	V,III(40%)	7	44,4	2,9	0	0	0	0	2	78	232	479
11-S1	VI	6	61,9	7,8	0	0	0	0	23	166	107	131
11-S2	VI,II(30%)	6	49,1	7,9	0	0	0	0	28	203	325	488
11-S3	V	6	50,5	5,4	0	0	0	2	7	134	296	632
12-S1	V	6	53,9	4,3	0	0	0	0	9	104	123	243
12-S2	V,III(35%)	6	44,2	4,6	0	0	1	1	7	83	176	344
12-S3	VI	6	60,9	8,0	0	0	0	3	19	113	152	289

Na temelju rezultata metalografske analize grafita može se vidjeti da se u mikrostrukturi ispitanih uzoraka pojavljuju razredi oblika grafita IV, V i VI, s manjim udjelima oblika razreda II (25 % - 50 %) i III (20 % - 40 %). Što se tiče veličine grafita, prevladavaju veličine 5 i 6, uz poneki uzorak u kojem veličina grafita iznosi 7.

Nodularnost je u svim uzorcima općenito niska. Vrijednosti se kreću od približno 41 % do 70 %, što znači da ni jedan uzorak iz ispitivanog područja stošca nema zadovoljavajuću nodularnost. Prema normi EN 1563:2012-03 nodularnost bi za nodularni lijev trebala iznositi 80 % ili više, kako bi se sa sigurnošću osiguralo postizanje zahtijevanih mehaničkih svojstava, s pretpostavkom da je metalna matrica feritna ili perlitna te da u strukturi nema karbida i ostalih nepoželjnih uključaka. Najniže vrijednosti nodularnosti dobivene su u uzorcima u kojima se pojavio chunky grafit ili neki drugi oblik degeneriranog grafita (vermikularni, eksplodirani, kompaktni, nepravilni i sl.). Najniža vrijednost nodularnosti (41,2 %) dobivena je na uzorku 6-S2, a najviša uzorku 5-S3 (69,4 %). Uz ove uzorke i ostali uzorci iz stošca 6, odnosno 5 imaju podjednako niske, odnosno visoke vrijednosti nodularnosti.

Raspodjela nodularnosti u svim uzorcima, za tri različite brzine hlađenja (S1 - uzorak s najvećom brzinom hlađenja, S2 – uzorak sa srednjom brzinom hlađenja i S3 – uzorak s najmanjom brzinom hlađenja), prikazana je na slici 4.21.

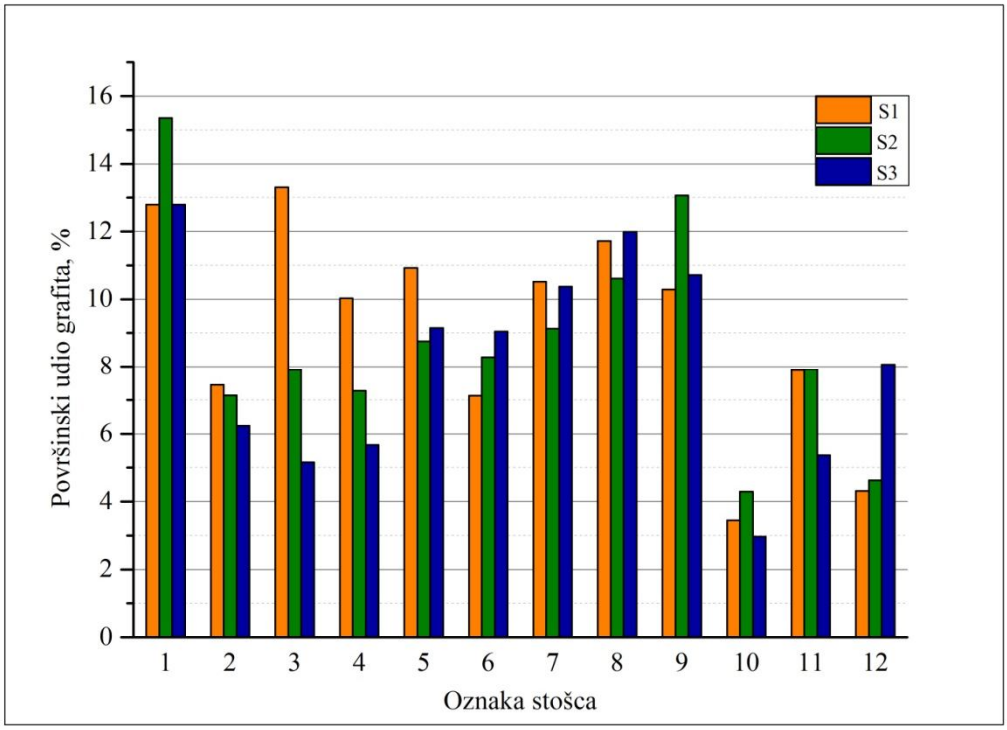


Slika 4.21 Raspodjela nodularnosti u uzorcima za metalografska ispitivanja

Kao što se može vidjeti sa slike 4.21, vrijednosti nodularnosti na uzorcima iz prva četiri stošca te iz stošca 10 padaju kako se brzina hlađenja smanjuje, dok za uzorke iz ostalih stožaca to nije slučaj. U stošcima 5, 7, 8, 9 i 12 vlada trend porasta nodularnosti u uzorcima s najmanjom brzinom hlađenja u odnosu na uzorke s najvećom brzinom hlađenja. Uzorke sa srednjom brzinom hlađenja karakteriziraju najniže vrijednosti nodularnosti, što je u korelaciji s količinom degeneriranih oblika grafita uočenih u mikrostrukturi tih uzoraka. Dodatkom bizmuta drugoj grupi ispitnih taljevina (stošci s povišenim udjelom silicija) dolazi do poboljšanja nodularnosti. Veći dodani udio bizmuta daje bolju nodularnost, što znači da je bizmut pozitivno utjecao na ovo svojstvo. Dodatak bizmuta trećoj grupi ispitnih taljevina (stošci kojima je dodan nikal) doveo je do znatnog pogoršanja nodularnosti. Vrijednosti nodularnosti smanjile su se podjednako za sva tri dodana udjela bizmuta.

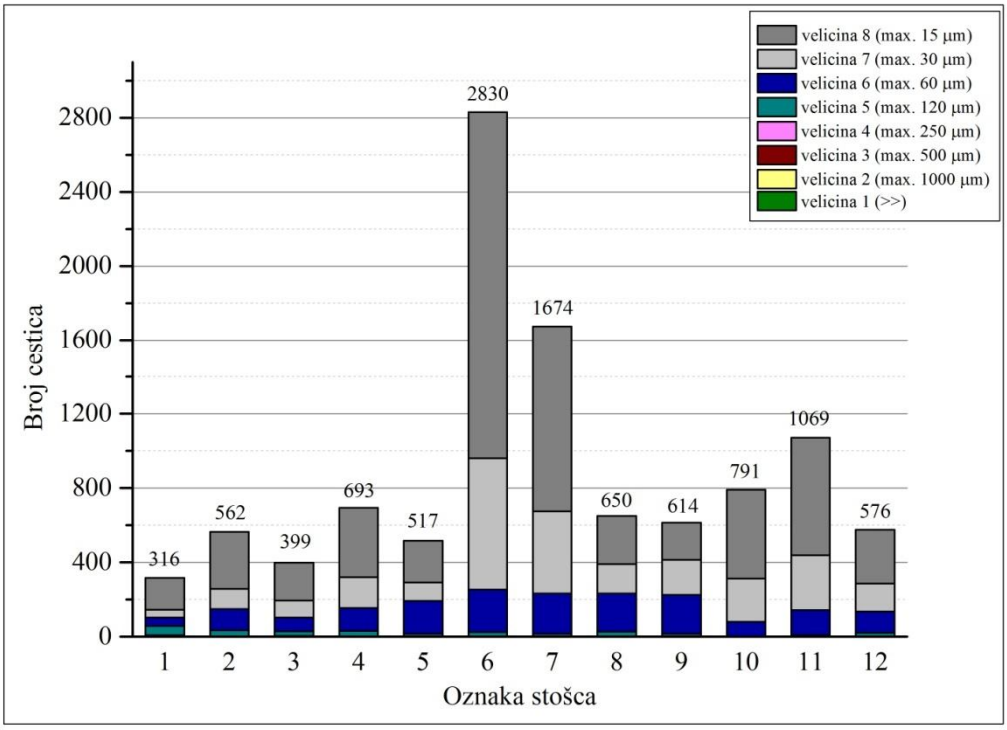
Iz tablice 4.7 može se vidjeti da se površinski udjeli grafita kreću u granicama od 3 % do 15 %. Najniža vrijednost dobivena je na uzorku 10-S1 (2,9 %), a najviša na uzorku 1-S2 (15,4 %). Navedeni uzorci iz ovih grupa nisu ekstremi; i kod ostalih su dobivene podjednako niske, odnosno visoke vrijednosti površinskog udjela grafita. Na temelju rezultata ne može se definirati poveznica između površinskog udjela grafita i brzine hlađenja. Također se može zaključiti da pojava chunky grafita ne utječe na ovo mikrostrukturno svojstvo. Međutim, pojava drugih degeneriranih oblika grafita, prije svega nepravilnog grafita koji se pojavljuje u obliku sitnih, jako raspršenih čestica (uzorci iz stožaca 10 i 12) značajno utječu na smanjenje vrijednosti površinskog udjela grafita.

Na slici 4.22 prikazana je raspodjela površinskog udjela grafita na uzorcima za metalografska ispitivanja, za sva tri mjesta uzimanja uzoraka, odnosno brzine hlađenja (S1 - uzorak/mjesto s najvećom brzinom hlađenja, S2 - uzorak sa srednjom brzinom hlađenja i S3 - uzorak s najmanjom brzinom hlađenja).

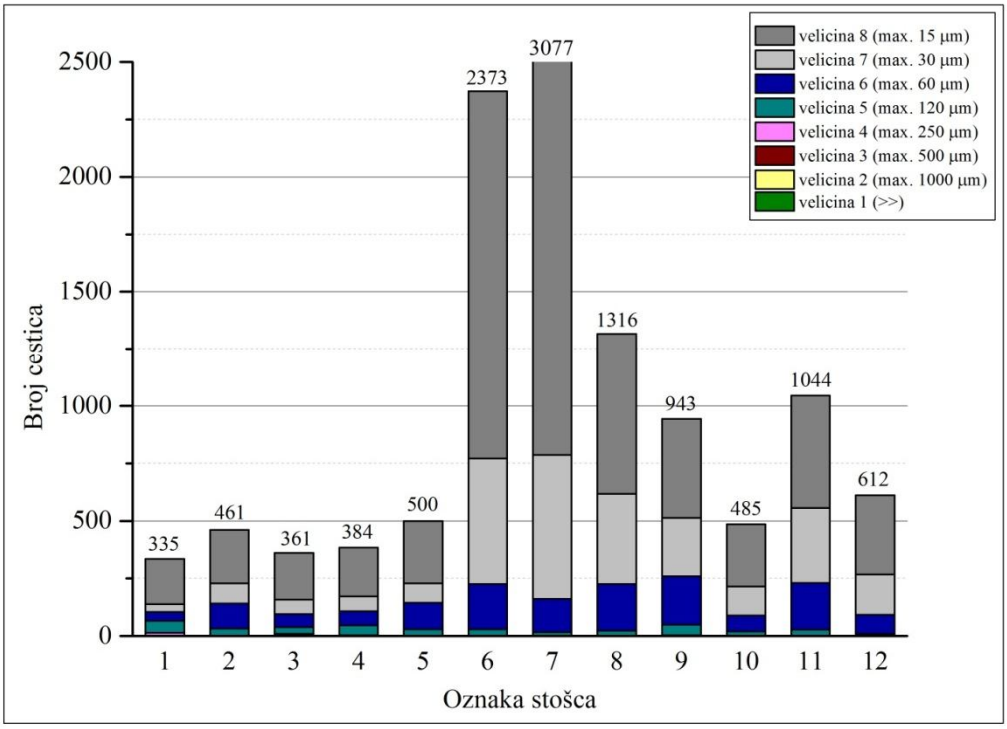


Slika 4.22 Raspodjela površinskog udjela grafita u stošcima

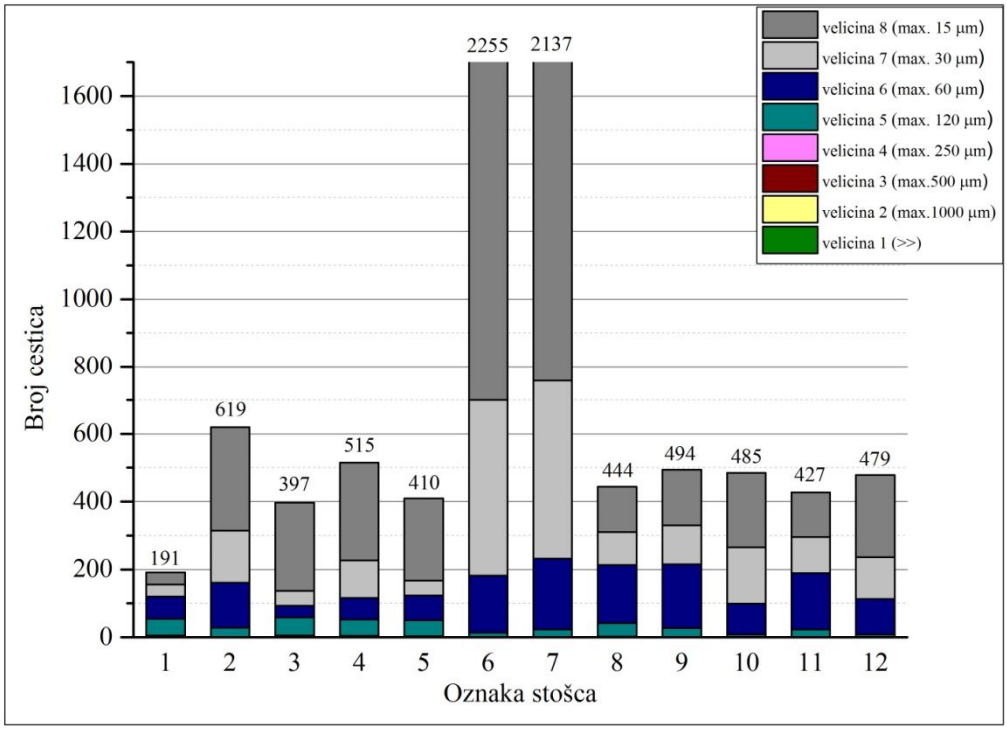
Sljedeće mikrostrukturno svojstvo koje govori o morfologiji grafita je raspodjela grafita po 8 različitih razreda veličina. Grafitne čestice se svrstavaju u različite razrede veličina sukladno normi EN-ISO 945-1. Raspodjela grafitnih čestica po razredima veličina iz tablice 4.11 grafički je prikazana na slikama 4.23 - 4.25. Prikazane su raspodjele veličine čestica zasebno za svaku brzinu hlađenja.



Slika 4.23 Raspodjela grafitnih čestica po razredima veličina za brzinu hlađenja 0,016 °C/s



Slika 4.24 Raspodjela grafitnih čestica po razredima veličina za brzinu hlađenja 0,024 °C/s



Slika 4.25 Raspodjela grafitnih čestica po razredima veličina za brzinu hlađenja 0,038 °C/s

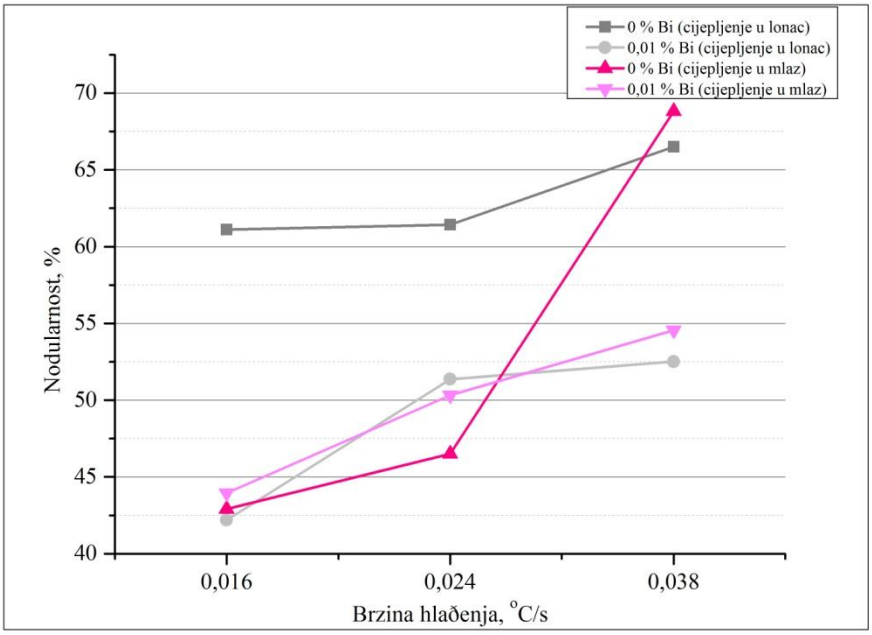
Kao što se može vidjeti sa slika 4.23 - 4.25 najveći broj čestica grafita određen je u stošcima 6 i 7. Upravo su to stošci u čijoj je mikrostrukturi dobiven najveći udio chunky grafita. Broj čestica grafita u tim stošcima raste kako raste udio chunky grafita, neovisno o brzini hlađenja. Kod uzoraka s pristustvom degeneriranih oblika grafita prevladavaju čestice grafita veličine 8, tj. čestice grafita manje od 0,015 mm. Uz ovu se veličinu, javljaju u nešto manjem udjelu čestice grafita veličina 7, 6 i 5. Kod uzoraka s vrlo malim udjelom degeneriranih oblika grafita prevladavaju grafitne čestice veličina 6 i 7, tj. dimezija između 0,015 mm i 0,06 mm. Čestica grafita veličine 1, 2 i 3 uopće nema, dok se čestice grafita veličine 4 jako rijetko i u jako malom broju pojavljuju u analiziranim uzorcima. Korelacija između brzine hlađenja i raspodjele grafitnih čestica po razredima ili ukupnog broja grafitnih čestica ne može se napraviti. Pri analizi su u obzir uzimani svi oblici grafita, i pravilne nodule kao i degenerirani oblici. Uglavnom se manje dimenzije grafitnih čestica odnose na degenerirane oblike grafita, dok su grafitne nodule ipak nešto većih dimenzija. Na temelju rezultata metalografske analize i slika mikrostrukture može se zaključiti da na povećanje broja grafitnih čestica najviše utječe povećanje udjela chunky grafita. U odnosu na ostale uočene degenerirane oblike grafita u mikrostrukturi, chunky grafit tvori relativno veliko tijelo - ćeliju koja se sastoji od mnoštva malih izoliranih grafitnih nakupina. Prema [12] ove su nakupine

dugačke od 10 μm do 50 μm te široke od 5 μm do 10 μm. U ovom su ispitivanju uočene znatno različite dimenzije grafitnih niti unutar ćelija chunky grafita, kao i samih ćelija, ovisno o kemijskom sastavu. Prema tome, uočeni chunky grafit dijeli se na grubi i sitniji, što je u skladu s literaturom [10,96]. Iako se uočavaju različiti pojavni oblici chunky grafita, oni pokazuju istu karakteristiku rasta. Prema [10] uzrok različitih dimenzija, tj. oblika chunky grafita je u različitoj veličini zahvaćene zone, sitniji chunky grafit precipitira na velikom području, dok grublji precipitira između dendritnih grana u kasnoj fazi eutektičkog skrućivanja.

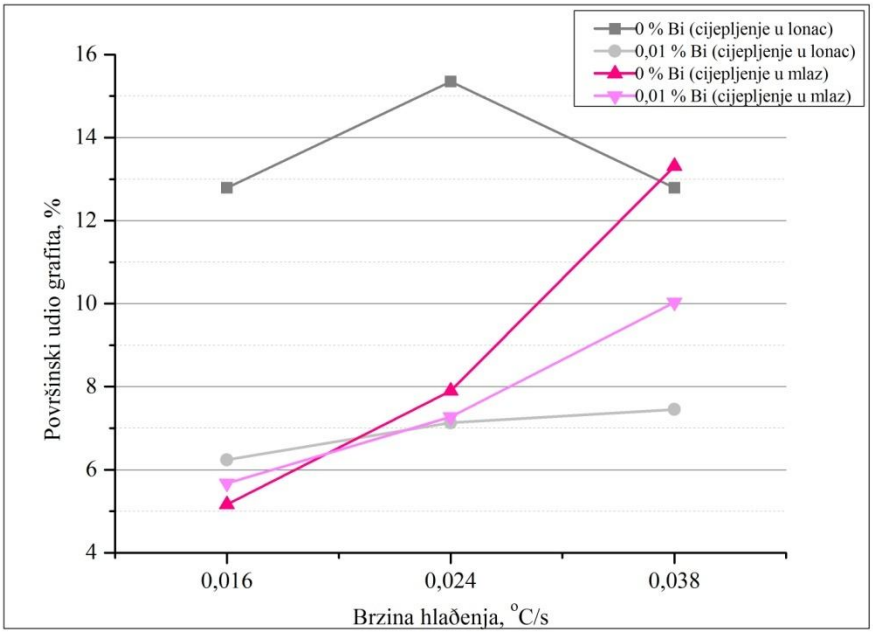
EN-GJS-400-15

Iz rezultata metalografske analize iz prva četiri stošca (nodularni lijev kvalitete EN-GJS-400-15) može se vidjeti da gotovo svi uzorci pokazuju trend smanjenja promatranih svojstava sa smanjenjem brzine hlađenja. Na uzorcima iz stožaca 2, 3 i 4 nema značajnog odstupanja u vrijednostima nodularnosti i površinskog udjela grafita za uzorke s jednakim brzinama hlađenja. Značajnije odstupanje primjećuje se jedino kod nekih uzoraka s najvećom brzinom hlađenja. Cijepljenje u lonac bez dodatka bizmuta rezultiralo je najboljim mikrostrukturnim svojstvima (stožac 1). Pri cijepljenju u lonac, dodavanje 0,01 % Bi negativno je utjecalo na promatrana svojstva (stožac 2). Cijepljenje u mlaz u ovom istraživanju rezultiralo je općenito lošijim rezultatima promatranih svojstava (stošci 3 i 4). Pri cijepljenju u mlaz, dodavanje 0,01 % Bi nema značajan utjecaj na nodularnost i površinski udio grafita (stožac 4).

Prikaz utjecaja brzine hlađenja na nodularnost i površinski udio grafita nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-15 prikazan je na slikama 4.26 i 4.27.



Slika 4.26 Utjecaj brzine hlađenja na nodularnost (EN-GJS-400-15)

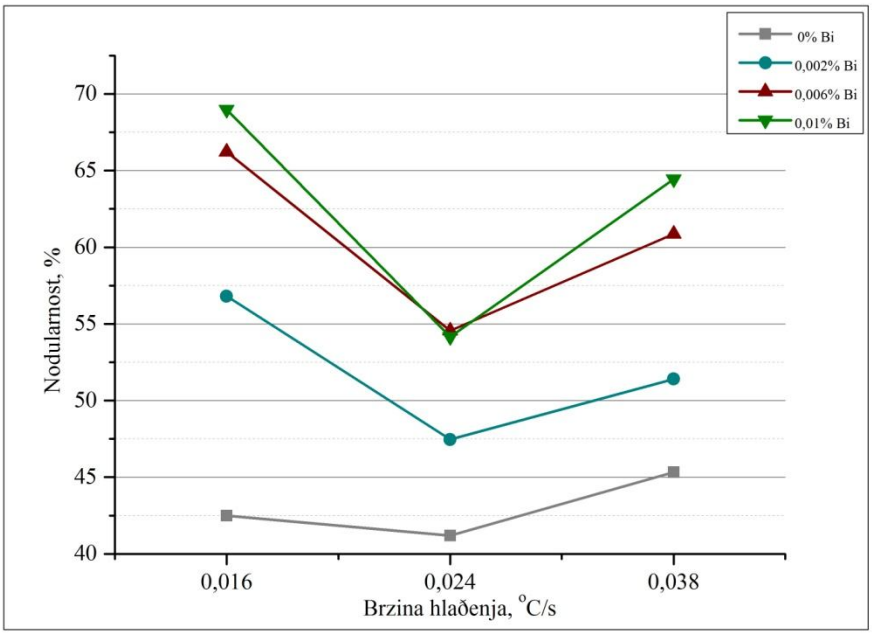


Slika 4.27 Utjecaj brzine hlađenja na površinski udio grafita (EN-GJS-400-15)

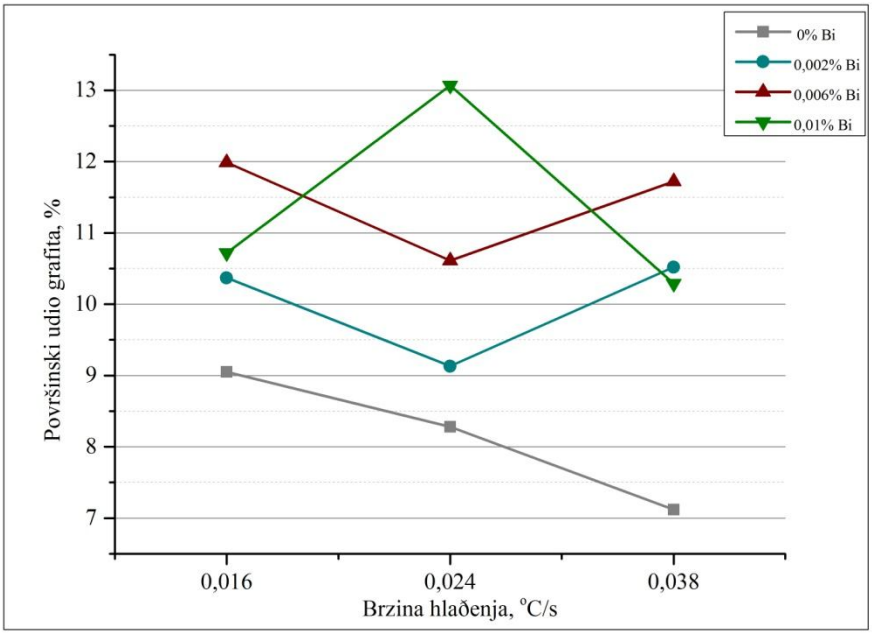
Kao što se vidi sa slika 4.26 i 4.27 najveći utjecaj na promatrana mikrostrukturna svojstva stožaca 1 do 4 ima brzina hlađenja. Tako sa smanjenjem brzine hlađenja dolazi do pada nodularnosti i površinskog udjela grafita te do pojave većeg udjela degeneriranog grafita, a u slučaju 4-S3 i pojave chunky grafita u mikrostrukturi, slika 4.18.

EN-GJS-400-15 S 3,5 % Si

Povišenje udjela silicija nodularnom lijevu EN-GJS-400-15 s 2 na 3,5 % negativno je utjecalo na oblik i nodularnost grafita. U stošcu 6 pojavio se chunky grafit po čitavom presjeku, što se može vidjeti iz slika makro i mikrostrukture (slika 4.13 i 4.19), te je upravo pojava ovog nepoželjnog oblika grafita utjecala na postignute manje vrijednosti nodularnosti. Vrijednosti nodularnosti su značajno smanjene u odnosu na stožac 5, nodularni lijev kvalitete EN-GJS-400-18. Dodavanje bizmuta ovoj grupi taljevina u značajnoj je mjeri poboljšalo vrijednosti nodularnosti, postignute su prosječno od 40 % do 60 % više vrijednosti dodatkom 0,006 % Bi, odnosno 0,01 % Bi, bez obzira na brzinu hlađenja. Također su poboljšane vrijednosti površinskog udjela grafita, mada na te vrijednosti povišenje udjela silicija nije toliko negativno utjecalo. Naime, vrijednosti površinskog udjela grafita uzoraka s povišenim udjelom Si među najvećima su u ovom ispitivanju. Veći udio bizmuta imao je pozitivniji utjecaj na promatrana svojstva. Utjecaj brzine hlađenja i udjela Bi na nodularnost i površinski udio grafita prikazani su na slikama 4.28 i 4.29.



Slika 4.28 Utjecaj brzine hlađenja na nodularnost EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si pri različitim udjelima bizmuta



Slika 4.29 Utjecaj brzine hlađenja na površinski udio grafita EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si pri različitim udjelima bizmuta

Sa slike 4.28 može se vidjeti da su najniže vrijednosti nodularnosti dobivene na uzorcima s brzinom hlađenja 0,024 °C/s. Također se vidi pozitivan utjecaj dodatka bizmuta na nodularnost. Najviše vrijednosti nodularnosti dobivene su pri dodatku 0,01 % Bi (stožac 9). Vrijednosti nodularnosti na stošcu 8 (0,006 % Bi) nešto su niže nego na stošcu 9. Između vrijednosti dobivenih na stošcima 7 (0,002 % Bi) i 8 značajnija je razlika, jednako kao i između stožaca 6 (0 % Bi) i 7.

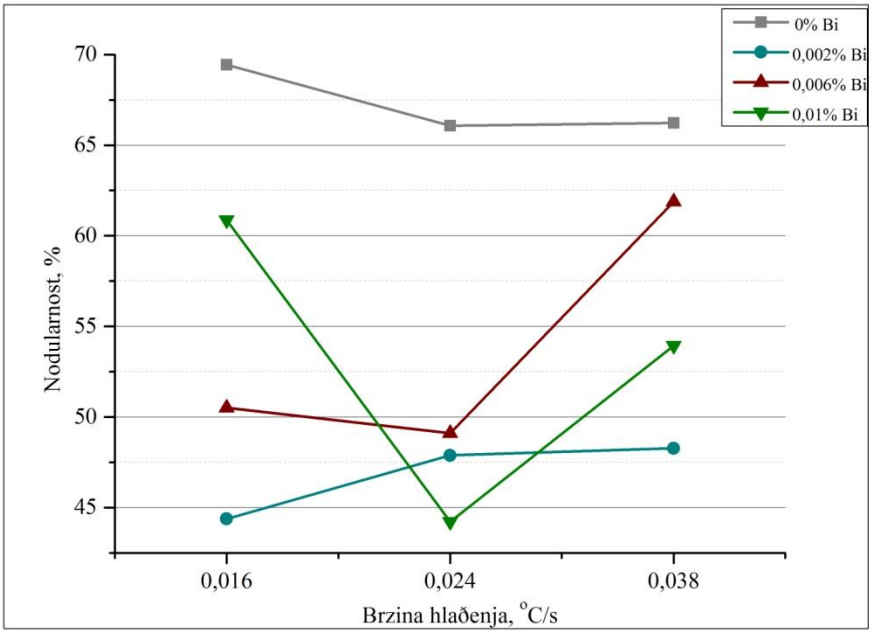
Sa slike 4.29 vidi se da kod stošca 6 površinski udio grafita pada sa smanjenjem brzine hlađenja. Kod uzoraka 7 i 8 najmanje su vrijednosti dobivene pri brzini hlađenja 0,024 °C/s, dok je kod stošca 9 pri ovoj brzini dobivena najveća vrijednost. Kod sva tri stošca mala su odstupanja između dobivenih vrijednosti površinskog udjela grafita za najveću i najmanju brzinu hlađenja.

EN-GJS-400-18-LT

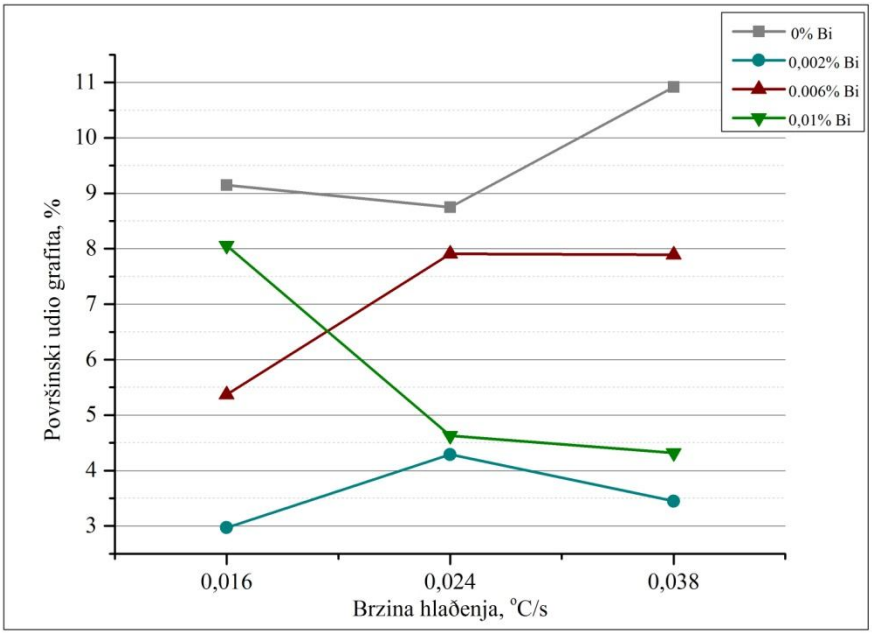
Dodavanje 0,7 % Ni (EN-GJS-400-18) znatno je poboljšalo oblik grafita i nodularnost. Dobiveni su oblici grafita VI i vrijednosti nodularnosti iznad 66 %, za sve tri brzine hlađenja. Ove su vrijednosti među najvećima u ovom ispitivanju i s najmanjim međusobnim odstupanjima s obzirom na brzinu hlađenja. Dodavanje 0,7 % Ni također je pozitivno utjecalo na površinski udio grafita. Dobivene vrijednosti nešto su više nego vrijednosti na stošcu 3,

odnosno 6. Dodatak bizmuta ovoj grupi ispitnih taljevina negativno je utjecao na promatrana mikrostrukturna svojstva, za sve brzine hlađenja. Oblik grafita odstupa od zahtijevanog razreda VI, nodularnost je značajno smanjena - s prosječnih 67 % ispod 50 % i površinski udio grafita koji je u prosjeku smanjen za 50 % ili više. Vrijednosti nodularnosti nisu toliko niske s obzirom na ostale uzorke ovog ispitivanja s istom brzinom hlađenja, dok su iznosi površinskog udjela grafita među najnižima. Izuzetak su uzorci 11-S1 i 12-S3 kod kojih je postignut oblik VI, relativno dobra nodularnost te relativno dobar, iako nešto niži nego kod ostalih uzoraka s istom brzinom hlađenja, površinski udio grafita. Razlog niskog površinskog udjela grafita je pojava nepravilnog oblika grafita u vidu sitnih, raspšenih čestica te izrazito sitnih nodula grafita. Dodatak 0,002 % Bi nodularnom lijevu kvalitete EN-GJS-400-18 imao je najnegativniji utjecaj na promatrana svojstva te je uzrokovao pojavu chunky grafita u velikom udjelu.

Utjecaj brzine hlađenja te udjela bizmuta na nodularnost i površinski udio grafita prikazan je na slikama 4.30 i 4.31.



Slika 4.30 Utjecaj brzine hlađenja na nodularnost EN-GJS-400-18 pri različitim udjelima bizmuta



Slika 4.31 Utjecaj brzine hlađenja na površinski udio grafita EN-GJS-400-18 pri različitim udjelima bizmuta

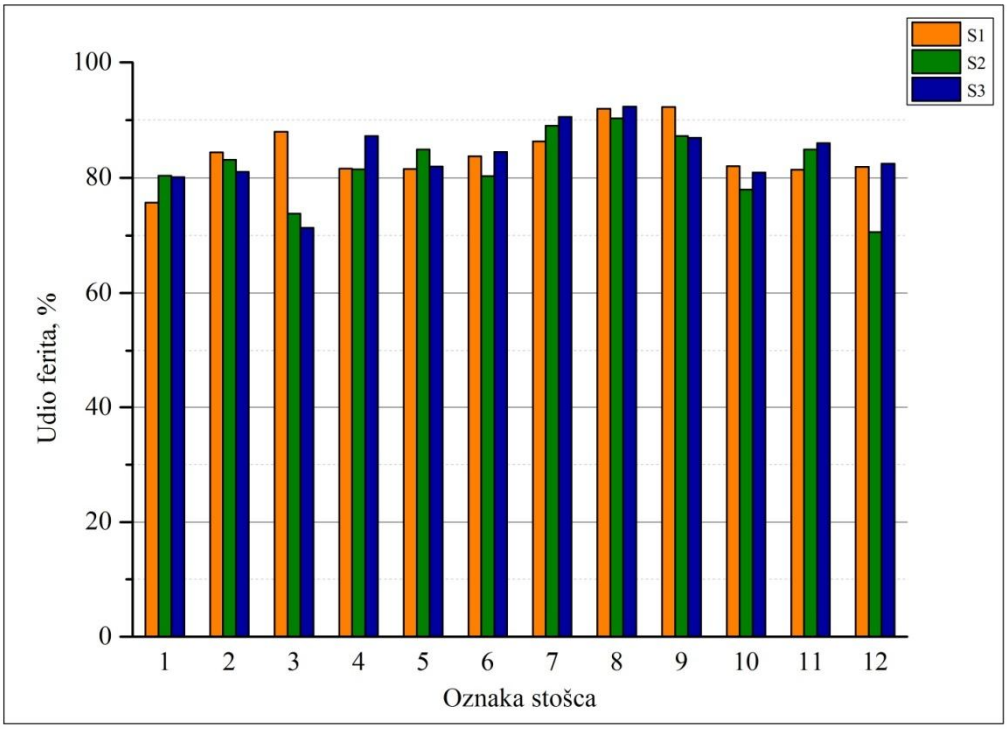
Sa slike 4.30 može se vidjeti brzina hlađenja na svaki stožac drugačije utječe pa se ne može stvoriti korelacija između dobivene nodularnosti i brzine hlađenja. Jednako se može zaključiti na temelju rezultata prikazanih na slici 4.31 za površinski udio grafita.

4.5.3.2 Udio ferita i perlita u metalnoj matrici

Nakon nagrizanja uzoraka određeni su udjeli ferita i perlita u metalnoj matrici. Rezultati udjela ferita i perlita u metalnoj matrici prikazani su u tablici 4.8 te na slici 4.32.

Tablica 4.8 Udio ferita i perlita u metalnoj matrici uzoraka

Stožac	Uzorak	Ferit %	Perlit %
1	S1	80,1	19,9
	S2	80,4	19,6
	S3	75,7	24,3
2	S1	81,0	19,0
	S2	83,1	16,9
	S3	84,4	15,6
3	S1	71,3	28,7
	S2	73,8	26,2
	S3	88,0	12,0
4	S1	87,2	12,8
	S2	81,5	18,5
	S3	81,6	18,4
5	S1	81,9	18,1
	S2	84,9	15,1
	S3	81,6	18,4
6	S1	84,5	15,5
	S2	80,3	19,7
	S3	83,7	16,3
7	S1	90,6	9,4
	S2	89,0	11,0
	S3	86,3	13,7
8	S1	92,4	7,6
	S2	90,3	9,7
	S3	92,0	8,0
9	S1	86,9	13,1
	S2	87,2	12,8
	S3	92,3	7,7
10	S1	80,9	19,1
	S2	78,0	22,0
	S3	82,0	18,0
11	S1	86,0	14,0
	S2	84,9	15,1
	S3	81,4	18,6
12	S1	82,5	17,5
	S2	70,6	29,4
	S3	81,9	18,1



Slika 4.32 Udio ferita u metalnoj matrici

Na temelju rezultata može se zaključiti da je metalna matrica feritno-perlitna s udjelima ferita od približno 70 % do 90 %. Najniže vrijednosti udjela ferita uočene su u stošcu 3, a najviše u stošcu 8. Brzina hlađenja i dodatak Bi nemaju utjecaj na udio ferita i perlita u strukturi. Na temelju [89] može se zaključiti da perlit prevladava u područjima koja zadnja skrućuju. Mjesta koja zadnja skrućuju obogaćena su pozitivno segregirajućim elementima – Cr, Mn, Mo i Mg zbog čega austenit u tim područjima postaje stabilniji pa je tu tijekom eutektoidne promjene olakšana njegova transformacija u perlit. Kao što je navedeno u literaturi, Ni je slabi promotor perlita pa u uzorcima s povišenim udjelom nikla dolazi do blagog porasta udjela perlita, stošci 10, 11 i 12. U istim je uzorcima također povišeni udio bakra. Nije zamijećeno prisustvo karbida u mikrostrukturi.

4.5.3.3 Morfologija grafita

EN-GJS-400-15

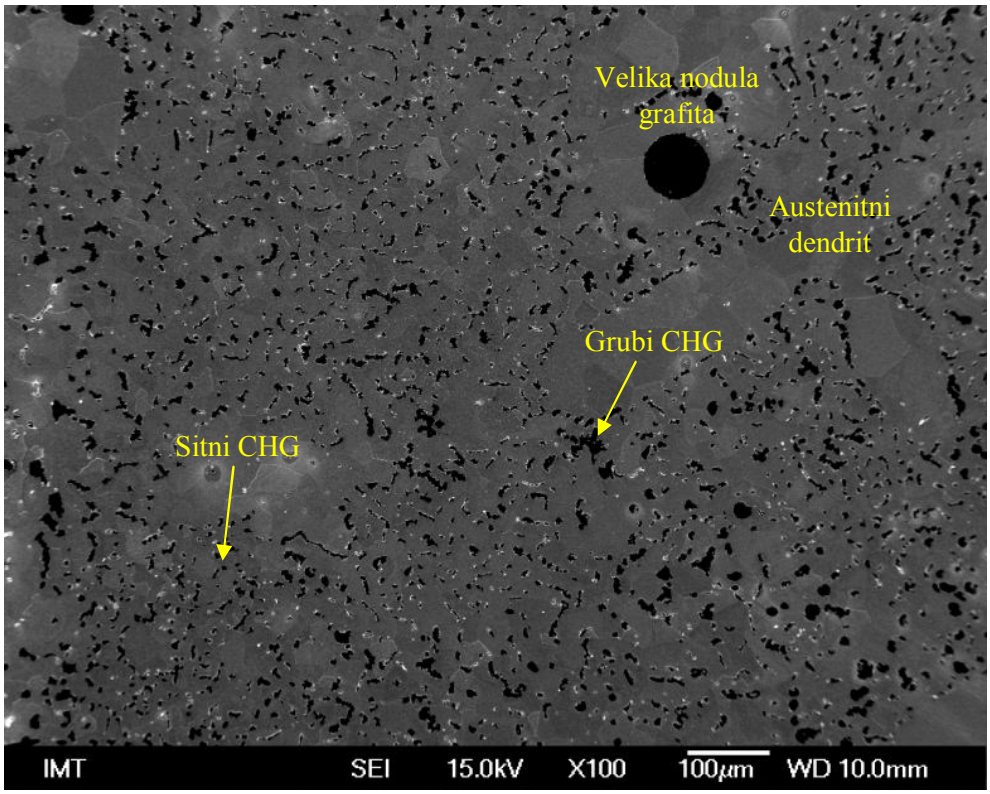
Pregledom slika mikrostrukture nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-15 na slici 4.18 može se uočiti negativan utjecaj smanjenja brzine hlađenja na oblik izlučenog grafita. U mikrostrukturi uzoraka s najvećom brzinom hlađenja prisutne su pravilne nodule grafita, ravnomjerno raspoređene u metalnoj matrici. Izuzetak je stožac 2, gdje je već pri najvećoj brzini hlađenja izrazito loša nodularnost. Sa smanjenjem brzine hlađenje broj pravilnih nodula se smanjuje, nodule postaju manje te je sve veći udio degeneriranog grafita. Pojavljuju se nepravilni i vermikularni oblik grafita te u uzorku 4-S3 i chunky grafit uz poneku nodulu idealno sferoidalnog oblika. U stošcima 2, 3 i 4 u uzorcima s najmanjom brzinom hlađenja gotovo da uopće nema pravilnih nodula.

Pri cijepljenju u lonac, dodavanje 0,01 % Bi negativno je utjecalo na sferoidalnu morfologiju grafita. Već je i pri najvećim brzinama hlađenja prisutan značajan udio degeneriranog grafita. Pri usporedbi mikrostruktura iz taljevina cijepljenih u mlaz (uzorci iz stožaca 3 i 4) vidljivo je da je dodatak 0,01 % Bi pozitivno utjecao na sferoidalnu morfologiju grafita samo pri brzini hlađenja 0,024 °C/s, tako što je u tom uzorku postignut veći broj nodula pravilnijeg oblika. Za brzinu hlađenja 0,038 °C/s dodatak bizmuta utjecao je na smanjenje broja nodula sferoidalnog oblika te na povećanje broja sitnih čestica grafita nepravilnog oblika. U uzorcima s najmanjom brzinom hlađenja, 3-S3 i 4-S4, s i bez dodatka bizmuta prevladava degenerirani grafit, s tek pokojom nodulom pravilnog oblika. Cijepljenje u mlaz u slučaju stošca 3 rezultiralo je većim udjelom nepravilnih nodula grafita u odnosu na stožac 1 gdje je bilo izvedeno cijepljenje u lonac. Način cijepljenja taljevina s dodatkom bizmuta (stošci 2 i 4) utjecao je na morfologiju grafita. Pri većim brzinama hlađenja cijepljenje u mlaz pozitivno utječe na sferoidalnu morfologiju grafita, dok pri sporijim brzinama hlađenja uzrokuje pojavu chunky grafita. Na temelju iznešenog, može se zaključiti da je dodatak bizmuta u pravilu utjecao na smanjenje veličina nodula, a u kombinaciji sa smanjenjem brzine hlađenja i na povećanje udjela degeneriranog oblika grafita.

EN-GJS-400-15 s 3,5 %Si

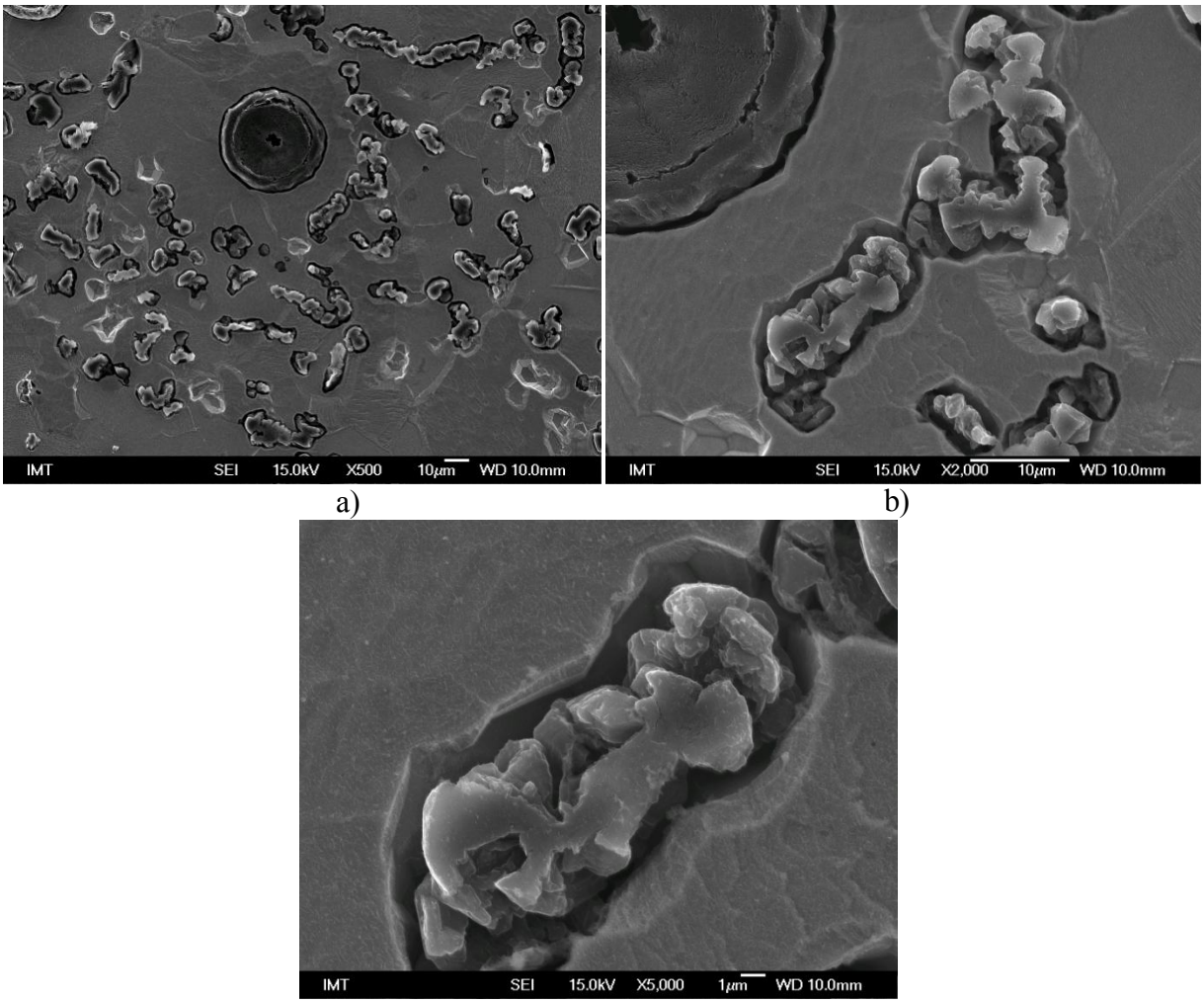
Analizom uzoraka nodularnog lijeva kvalitete EN-GJS-400-15 s povišenim udjelom Si na slici 4.19 može se vidjeti da povišenje udjela silicija negativno utječe na oblik grafita te da se taj negativan utjecaj može smanjiti dodatkom povoljnog udjela bizmuta. U literaturi se silicij navodi kao snažan promotor chunky grafita u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva, što je ovdje i dokazano. Prema [7,10,12,50] povišenje udjela silicija iznad 2,2 % u snažnoj mjeri potiče nastanak chunky grafita, već pri manjim debljinama stijenki, osobito ako su u većim udjelima prisutni Ce te ostali elementi rijetkih zemalja. Prema [108] u debelostijenim odljevcima od nodularnog lijeva s povišenim udjelom silicija potrebno je točno definirati udio Ce u odnosu na prateće elemente (Sb, Pb, As) kako bi se spriječila pojava chunky grafita te pad mehaničkih svojstava. Na ovaj se udio može utjecati dodavanjem malog udjela Bi koji pritom, uz to što sprječava pojavu chunky grafita, povoljno utječe na povećanje broja nodula i poboljšanje nodularnosti grafita [3,8].

Na slikama mikrostrukture uzoraka za metalografsku analizu iz stošca 6 može se vidjeti da se chunky grafit pojavio u velikom udjelu te da njegov površinski udio raste kako se brzina skrućivanja smanjuje. Oko područja sa chunky grafitom nalaze se pravilne grafitne nodule. Područje sa chunky grafitom jasno je odvojeno od okolnog područja s nodularnom strukturom. Chunky grafit pojavljuje se najčešće u obliku eutektičkih ćelija ili puno rijeđe u interćelijastom obliku (uzorak 6-S1) različitih dimenzija, slika 4.19. Pri tome veličina ćelija chunky grafita raste kako raste njegov udio u mikrostrukturi. Isto je tako uočeno da što je veći udio chunky grafita to je teže odrediti granicu između pojedinih ćelija. Unutar područja zahvaćenog chunky grafitom uočavaju se pojedinačne nodule grafita pravilnog oblika promjera približno 60 μm te nekoliko manjih nodula (< 20 μm), slika 4.33. Velike nodule obavijene su austenitnom ovojnicom, dok se pri manjim nodulama teško određuje granica između ćelije chunky grafita i eutektika austenit - nodularni grafit, što znači da u istom području nodularni i chunky grafit mogu koegzistirati, što je u skladu s [11].



Slika 4.33 Područje chunky grafita (uzorak 6-S2)

U uzorcima iz stošca 6 chunky grafit se unutar ćelija pojavljuje u obliku sitnih čestica grafita – sitni oblik chunky grafita. Uz granično područje ćelija chunky grafita čestice grafita su znatno veće i grublje - grubi oblik chunky grafita, slika 4.33, 4.34.



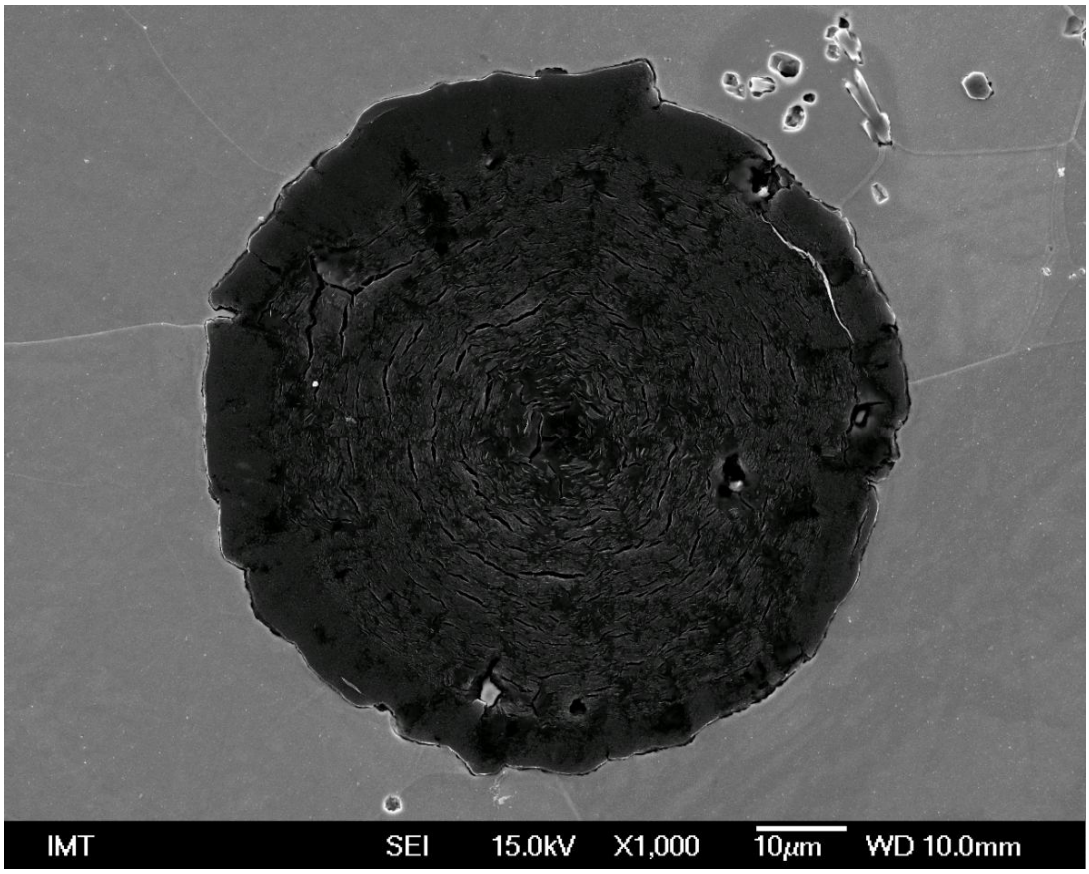
a) b)

c)

Slika 4.34 SEM slika chunky grafita (uzorak 6-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) izdvojena nit chunky grafita

Nakon dubokog nagrizanja uzoraka uočava se trodimenzionalna struktura chunky grafita te se vidi da je chunky grafit koherentno tijelo sastavljeno od velikog broja međusobno povezanih, razgranatih niti grafita koje rastu iz jednog centra piramidalnim mehanizmom rasta. Pri većim povećanjima uočava se slojevita struktura chunky grafita. Prema [12] slojevita struktura ukazuje na to da chunky grafit raste precipitacijom ugljika zbog čega može na početku i tijekom skrućivanja doći do rasta u raznim smjerovima i učestalog grananja. Rezultat takvog rasta je jako razgranata kolonija međusobno povezanih niti grafita. Na slici 4.34 također se uočava pravilna nodula grafita okružena sitnim chunky grafitom.

Na slici 4.35 prikazana je nodula grafita uočena u uzorku 6-S2.



Slika 4.35 Nodula grafita (uzorak 6-S2)

Na 4.35 slici može se vidjeti način na koji je nodula rasla - spiralnim koničnim mehaniznom rasta iz jednog nukleusa. Vidljivo je također da je tijekom eutektičkog skrućivanja nodula narasla do izvjesne veličine te da je tijekom hlađenja skrutnute mikrostrukture te eutektoide pretvorbe došlo još do taloženja ugljika na vanjski dio nodule.

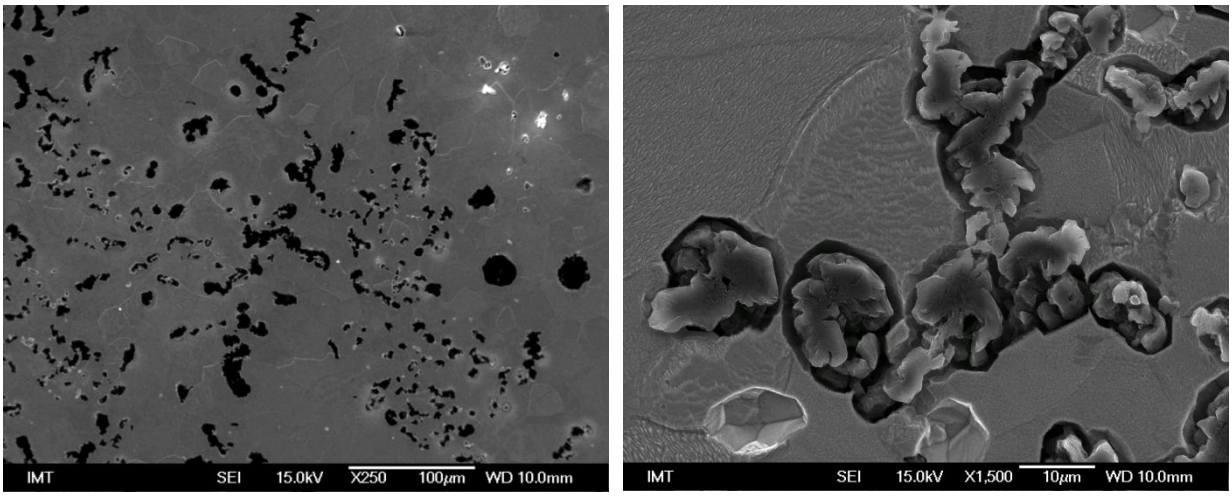
Uz pojavu chunky grafita nisu uočeni drugi degenerirani oblici grafita. Smanjenje brzine hlađenja također je utjecalo na veličinu nodula, tako da nodule od ruba stošca prema sredini postaju sve veće, a njihov broj se smanjuje.

Dodatak od 0,002 % Bi imao je pozitivan učinak na morfologiju grafita. Udio chunky grafita je smanjen, a time je ujedno povećan broj nodula pravilnog oblika. Osim nodula podjednakih veličina, uz područje sa chunky grafitom u nekim je uzorcima uočeno prisustvo većih nodula. Pregledom mikrostrukture, slika 4.19, zaključuje se da je smanjenje brzine hlađenja utjecalo na porast veličine nodula prema toplinskom centru odljevka te na povećanje

udjela chunky grafita u mikrostrukturi. U uzorku 7-S3 ćelije chunky grafita znatno su veće zbog čega se teško definira granica između pojedinih ćelija.

Pozitivan utjecaj na sferoidalnu morfologiju grafita također su imali dodatak 0,006 % Bi te posebno dodatak 0,01 % Bi. U uzorcima s 0,006 % Bi (stožac 8) chunky grafit se pojavljuje samo u uzorku 8-S2, dok ga u uzorcima s 0,01 % Bi (stožac 9) gotovo i nema, prisutan je u udjelima manjim od 5 %. Kao što se može vidjeti sa slike 4.19, u uzorcima iz stožaca 8 i 9 prevladavaju pravilne nodule jednakih veličina, ravnomjerno raspoređene u metalnoj matrici. Utjecaj brzine hlađenja u ovim slučajevima nije vidljiv, ni na količinu chunky grafita ni na oblik, veličinu i broj nodula. Valja napomenuti da je u mikrostrukturi uzoraka 8 i 9 uočena prisutnost eksplodiranog grafita u malom udjelu te pokoja nodula nepravilna oblika, međutim ni tu se ne može napraviti korelacija s brzinom hlađenja.

Chunky grafit se u uzorcima iz stožaca 7 i 8 pojavljuje u obliku eutektičkih ćelija različitih veličina. Što mu je udio manji, ćelije su manjih dimenzija. Oko područja sa chunky grafitom nalazi se područje s nodularnim grafitom, a prijelaz između ta dva područja jasno se uočava. U odnosu na pojavni oblik chunky grafita iz uzoraka stošca 6, u ovim je uzorcima uočen drugačiji oblik sitnog chunky grafita. On se tu pojavljuje u obliku sitnih, nazubljenih niti. Također je uočena izvjesna količina grubljih niti chunky grafita raspoređenih po granicama eutektičkih ćelija chunky grafita, slika 4.36.



a) b)

Slika 4.36 SEM slika graničnih područja ćelija chunky grafita s grubljim oblikom CHG (uzorak 7-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, duboko nagrizanje

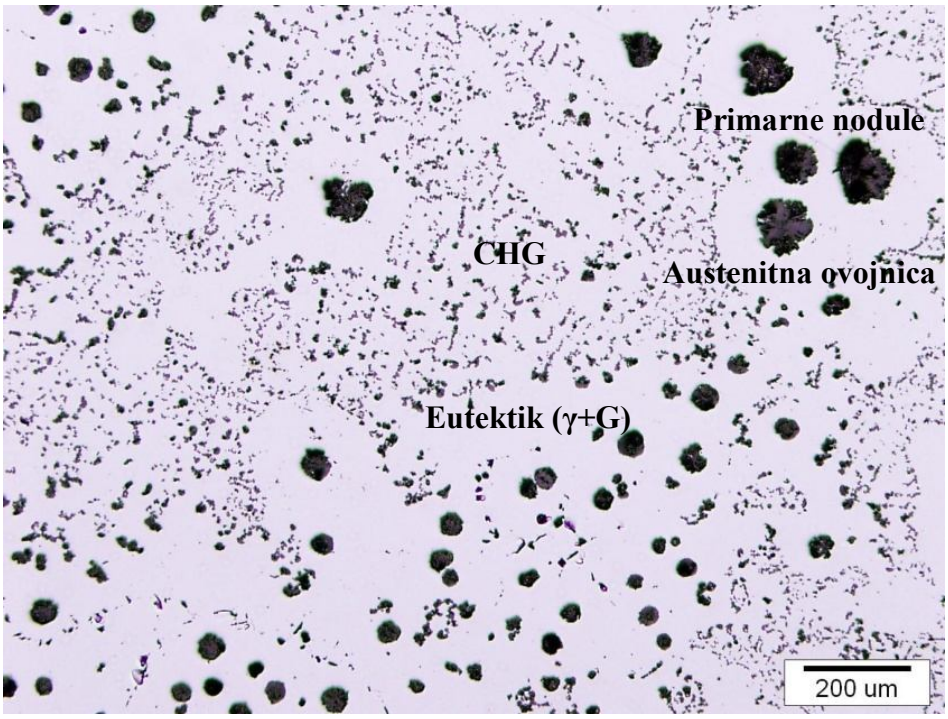
Prema [7] ovakav oblik chunky grafita ukazuje na promjenu mehanizma rasta u kasnijim fazama skrućivanja i predstavlja mogući prijelazni oblik prema nodularnoj

morfologiji. Tijekom eutektičkog skrućivanja, koje traje određeno vrijeme, dolazi do segregacija i mikrosegregacija određenih elemenata ili obogaćenja taljevine površinski aktivnim elementima (RE, Mg, O i S) što uzrokuje promjene u načinu rasta eutektičkog grafita. RE, O i S potiču učestalo grananje eutektičkog grafita, dok Mg potiče spiralni rast zbog čega grafit raste u sferoidalnom obliku, karakterističnom za nodularni lijev. Također, vrlo često tijekom eutektičkog skrućivanja dolazi do lokalne promjene udjela Mg pa se mijenja način rasta grafita. Ova promjena rasta može ići u oba smjera, ovisno o lokalnim uvjetima koji potiču rast chunky grafita ili nodularnog grafita. Različiti pojavni oblici chunky grafita, sitni i grubi, u skladu su s literaturom [4,10,12,97]. Ovise o mjestu gdje nastaje chunky grafit i trenutku eutektičkog skrućivanja; tijekom druge faze eutektičke reakcije, oko austenitnih dendrita nastalih u prvoj fazi eutektičkog skrućivanja ili kasno tijekom eutektičkog skrućivanja na mjestima koja zadnja skrućuju.

Prema obliku i položaju ćelija chunky grafita između dendritnih grana, odnosno uzduž granice tih dendrita sa taljevinom vidljivih na slici 4.19 može se zaključiti da eutektičke ćelije chunky grafita nastaju tijekom druge faze eutektičkog skrućivanja. Prvo se iz taljevine pri T_L izlučuju primarne nodule grafita (radi se o nodularnom lijevu blago nadeutektičkog sastava), nakon toga slijedi početna faza eutektičkog skrućivanja tijekom koje precipitiraju i rastu austenitni dendriti obavijajući pritom primarne grafitne nodule. Slijedi druga faza eutektičkog skrućivanja tijekom koje dolazi do nukleacije i rasta ćelija chunky grafita te nukleacije i rasta eutektika austenit - nodularni grafit. Predloženi slijed skrućivanja vrlo je sličan teoriji rasta chunky grafita prema Zhou, što je shematski prikazano na slici 2.43, a dokazano u radovima [100,103]. Naime, u radovima [100,103] su na temelju snimanja krivulja hlađenja odljevka i mikrostrukture uzoraka iz odljevka te iz gašenih uzoraka, vodeći se teorijom rasta po Zhou, došli do rezultata koji upućuju na ovakav slijed skrućivanja u tri faze. Prva je faza vezana za T_L, druga za T_{ES}, a treća za T_{EU}.

Ovakav način skrućivanja jasnije je vidljiv na slici 4.37. To je slika mikrostrukture uzorka 7-S2 u poliranom stanju. Na istoj se slici također može jasno uočiti da su veće nodule (primarne nodule) smještene u austenitnim dendritnim područjima, dok sitnije nodule tvore eutektik, sukladno [41,101,104]. Veličina ovih nodula ukazuje da su one nastale na početku skrućivanja te da su imale više vremena za rast u odnosu na ostale, manje nodule. Pošto su okružene austenitnom ovojnicom ovo ukazuje da u prvoj fazi eutektičkog skrućivanja nastaju velike nodule grafita koje okružuje austenit. Naime, iz [40,130] je poznato da grafit može biti učinkovito nukleacijsko mjesto za austenit. Čim temperatura padne ispod eutektičke temperature, austenit počinje nukleirati i rasti na primarnim nodulama. Moguće je da austenit

vrlo brzo obavije nodulu zbog niskog udjela ugljika oko iste. Kako raste austenit, oko austenita se povećava udio ugljika zbog čega se smanjuje brzina rasta austenita i nukleiraju nove nodule oko austenitnih dendrita. Ovakav se povezani rast eutektika odvija sve do završetka skrućivanja [130].



Slika 4.37 Različite morfologije grafita uočene u mikrostrukturi uzorka 7-S2, polirano stanje

Potrebno je napomenuti da je ovakav slijed nastanka chunky grafita u suprotnosti sa rezultatima prema [11], gdje je utvrđeno da chunky grafit nastaje prvi, na početku eutektičke reakcije, a nodule grafita u područjima koja zadnja skrućuju, između ćelija chunky grafita [7]. Pritom ćelije chunky grafita imaju drugačiji oblik pa se ni rezultati ovog istraživanja ne mogu odbaciti kao netočni.

Iako se austenit tijekom eutektoidne promjene transformira u ferit, odnosno perlit, dendritni oblik austenita, odnosno austenitne ovojnice koja okružuje nodulu nastao tijekom skrućivanja ostaje vidljiv i nakon završetka skrućivanja.

EN-GJS-400-18

Utjecaj dodatka nikla na morfologiju grafita vidljiv je na slici 4.20. Njegov utjecaj na pojavu chunky grafita znatno je manji od utjecaja silicija. Tako u mikrostrukturi uzoraka iz stošca 5 nema chunky grafita. Iako ga nema u mikrostrukturi, makroanalizom (slika 4.14) ustanovljeno je da je došlo do nastanka chunky grafita, ali izvan područja iz kojeg su uzimani

uzorci za metalografska ispitivanja. Prisutstvo chunky grafita ustanovljeno je i metalografskom analizom uzoraka za STA analizu (na valjčićima analiziranim prije STA analize). Na uzrocima za STA chunky grafit je prisutan u uzorku 5-D3 (toplinski centar) u 100 % udjelu.

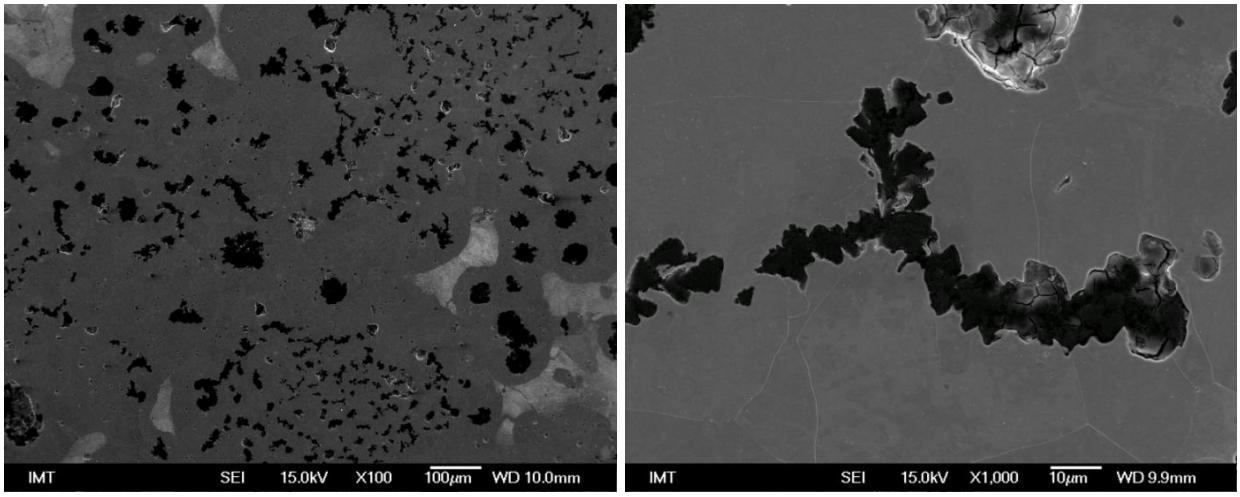
Prisutne su nodule grafita ravnomjerno raspoređene u metalnoj matrici, visokog stupnja nodularnosti. Uočen je izrazito malen udio degeneriranog oblika grafita. Smanjenjem brzine hlađenja došlo je do smanjenja veličine nodula. Dodavanje bizmuta ovoj grupi taljevina uglavnom je negativno utjecalo na sferoidalnu morfologiju grafita.

Dodavanje 0,002 % Bi rezultiralo je značajnim smanjenjem udjela chunky grafita, što je vidljivo iz rezultata makroanalize. Na uzorcima za metalografsku analizu chunky grafit nije uočen. Usprkos pozitivnom djelovanju bizmuta na sprječavanje pojave chunky grafita, čini se da je njegovo dodavanje ipak negativno utjecalo na grafit; prije svega na nodularnost, broj nodula i općenito na količinu izlučenog grafita. U mikrostrukturi su u većem udjelu prisutne nodule slabe nodularnosti i sitne čestica grafita nepravilnog oblika. Pravilnih nodula je malo i one su jako sitne u usporedbi s nodulama iz ostalih stožaca. Sa smanjenjem brzine hlađenja broj pravilnih nodula se dodatno smanjuje, a nepravilne čestice postaju još sitnije. U uzorku 10-S2 uočeno je nekoliko velikih nodula dobre nodularnosti, ali je pritom okolno područje osiromašeno grafitom i pravilnog i nepravilnog oblika.

Dodavanjem 0,006 % Bi (stožac 11) došlo je do povećanja udjela područja chunky grafita, što je vidljivo na slikama makro- (slika 4.14) i mikrostrukture (slika 4.20). U uzorku s najvećom brzinom hlađenja, 11-S1 nije uočen chunky grafit, dok ga u uzorcima 11-S2 i 11-S3 ima. Povećanje udjela bizmuta pozitivno je utjecalo na oblik i broj nodula grafita. Veći je broj nodula pravilnog oblika, one su veće i pravilno su raspoređene u metalnoj matrici. Oko područja sa chunky grafitom također se uočavaju nodule grafita, međutim ne tako pravilnog oblika kao u uzorcima bez nikla. Nodule grafita izrazito pravilnog oblika uočavaju se izvan područja chunky grafita. Brzina hlađenja negativno utječe na nodule, smanjujući broj pravilnih nodula i povećavajući broj degeneriranih oblika grafita. Uz chunky grafit pojavljuju se vermikularni grafit te sitne nepravilne čestice grafita.

Na slikama mikrostrukture, slika 4.20, uočava se da je chunky grafit smješten između dendritnih grana i eutektika koji čine austenit i nodule grafita. Pojavljuje se u obliku eutektičkih ćelija te u interćelijastom obliku. Unutar područja chunky grafita nalaze se velike nodule grafita promjera približno 1 mm obavijene austenitnom ovojnicom. Većina tih nodula je u velikoj mjeri degenerirana. Eutektičke ćelije chunky grafita uočene u ovim uzorcima tvore nakupine sitnih nepovezanih čestica grafita. Ćelije chunky grafita okružene su nodulama

grafita nešto lošije nodularnosti. Na nekim mjestima u mikrostrukturi u graničnom području ćelija chunky grafita uočavaju se grublji oblici chunky grafita, slika 4.38. Promjer ćelija chunky grafita kreće se u granicama od 1,5 mm do 3 mm.

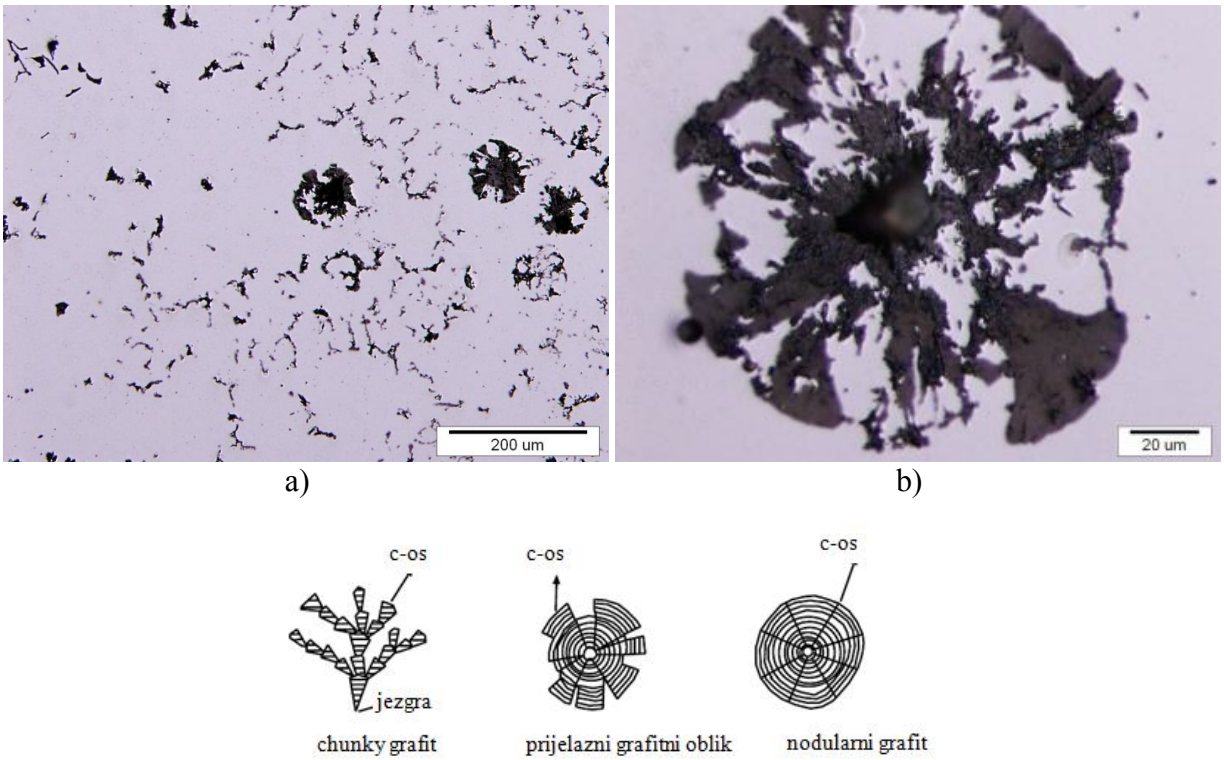


a) b)

Slika 4.38 SEM slika grubljeg oblika chunky grafita u graničnom području ćelija chunky grafita (uzorak 11-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje (izdvojena nit)

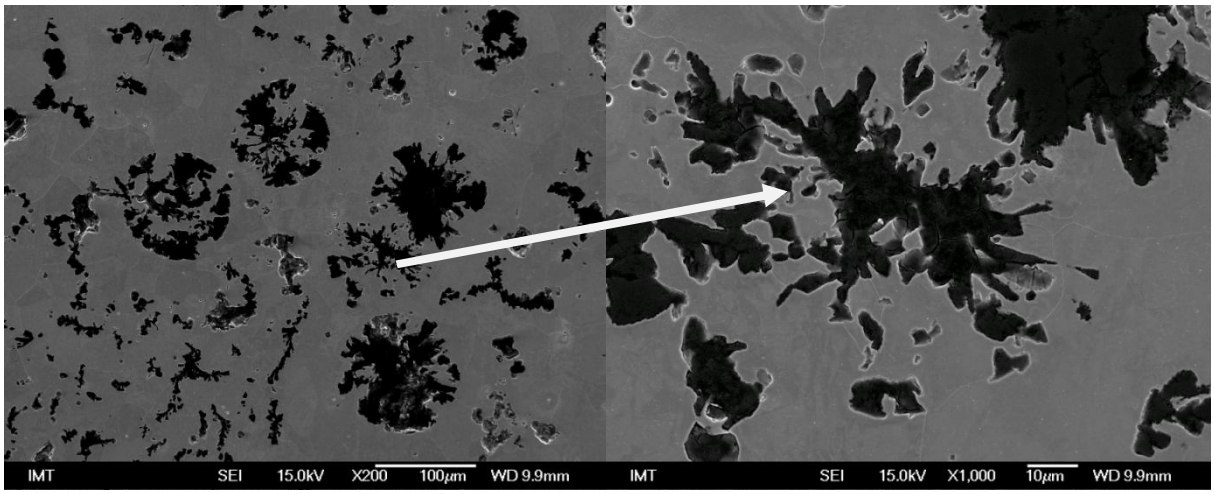
Sa slike 4.38 može se vidjeti da su dimenzije grubljih niti chunky grafita u ovom uzorku približno 1,5 mm duljine i 0,1 mm - 0,3 mm širine. Nakon dubokog nagrizanja uzorka jasno se vidi da je chunky grafit trodimenzionalna struktura te da su niti (grane) chunky grafita međusobno povezane unutar eutektičke ćelije chunky grafita. Na temelju analize slika mikrostrukure svjetlosnim i skenirajućim elektronskim mikroskopom u poliranom i nagriženom stanju može se zaključiti da chunky grafit u pravilu ne nastaje na mjestima koja zadnja skrućuju. Ni nastanak pravilnih nodula ne može se povezati s mjestima koja zadnja skrućuju. Na nekim se slikama mikrostrukture oko ćelija chunky grafita ili unutar tih ćelija uočavaju velike, djelomično raspadnute grafitne nodule. Za ovaj se pojavni oblik grafita na temelju podataka iz literature [96,97] može pretpostaviti da je prijelazni oblik između nodularnog grafita i chunky grafita, slika 4.39. Ovo viđenje da je chunky grafit progresivno degenerirana morfologija nodule nastala piramidalnim rastom grana chunky grafita u skladu je s teorijom rasta chunky grafita prema Liu. Kao uzrok promjene rasta autori [4,11,12,80,90] navode mikrosegregacije (koje nisu dokazane) uslijed kojih dolazi do promjere u mehanizmu rasta te izraženog i učestalog grananja grafita. I chunky i nodularni grafit rastu istim mehanizmom u smjeru c-osi, ali zbog promjenjenih lokalnih uvjeta skrućivanja dolazi do

učestalog grananja i nastanka chunky grafita. Oko tih nodula uočava se nezatvorena austenitna ovojnica, koja prema [40,90] dovodi do degeneracije grafita.

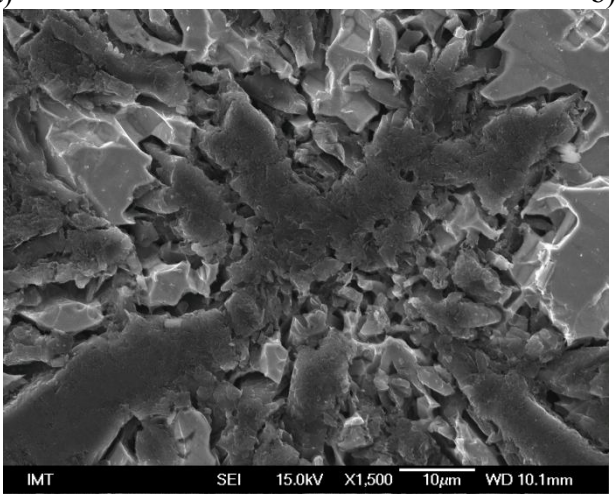


Slika 4.39 Grafit u uzorku 11-S2: a) manje povećanje, b) prijelazni oblik grafita, veće povećanje, c) morfologija grafitizacije [95]

Na slici 4.40 dan je SEM prikaz morfologije prijelaznog oblika grafita pri raznim povećanjima, prije i nakon dubokog nagrizanja. Može se vidjeti da je tijekom rasta ovog oblika grafita došlo do promjene u lokalnim uvjetima koji su uzrokovali učestalo grananje. Nakon dubokog nagrizanja u prijelaznim oblicima grafita može se vidjeti da jednu eutektičku ćeliju čini mnoštvo razgranatih i međusobno povezanih niti, slično kao kod ćelije chunky grafita. Isto tako se uočava slojevita struktura, koja je što se tiče finoće, nešto sitnija nego kod chunky grafita, što je u skladu s [12]. Prema [40,90] chunky grafit raste iz jednog nukleusa taloženjem ugljika izravno iz taljevine, što znači da su vrhovi niti chunky grafita čitavo vrijeme tijekom rasta u direktnom kontaktu s taljevinom.



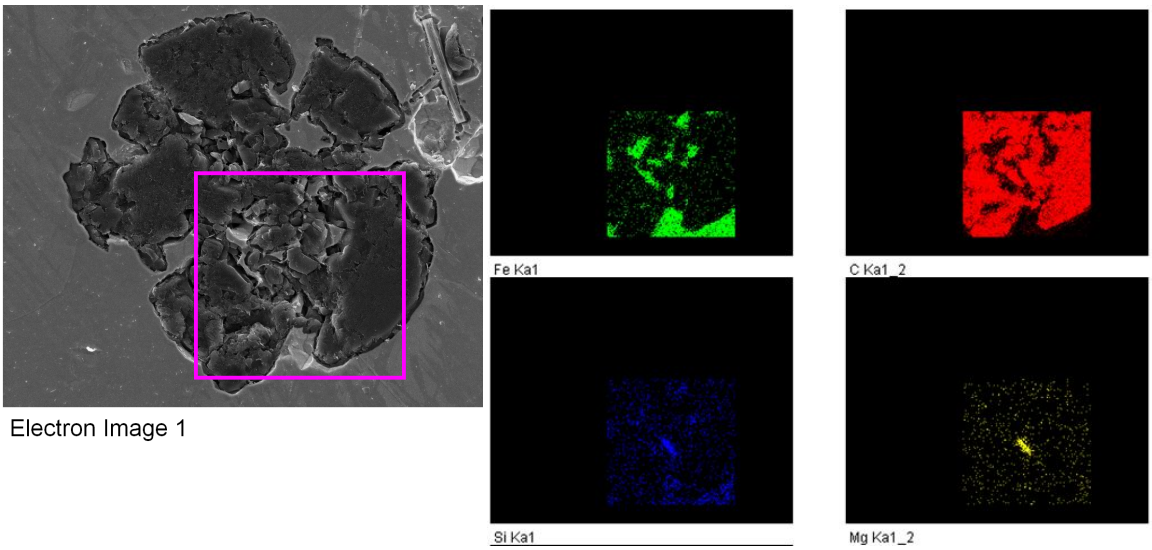
a) b)



c)

Slika 4.40 SEM slika prijelaznog oblika grafita (uzorak 11-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) nakon dubokog nagrizanja

EDS analizom prijelaznih oblika grafita u ovom uzorku nakon dubokog nagrizanja nisu detektirane nikakve mikrosegregacije ili prisustvo elemenata u tragovima koji bi mogli dovesti do promjene u mehanizmu rasta, jedino su na pojedinim mjestima pronađeni uključci na osnovi Mg i Si, kao što je prikazano na slici 4.41.



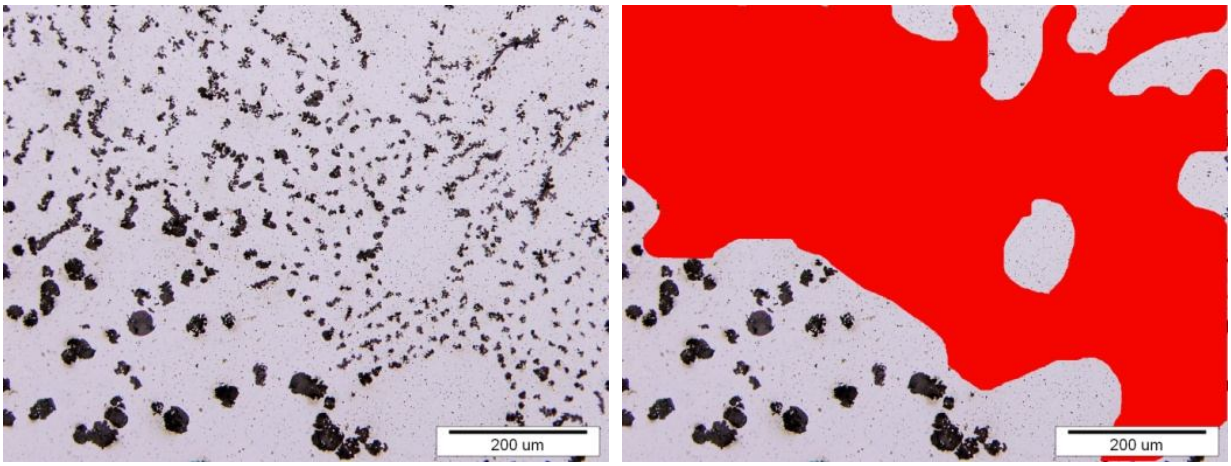
Slika 4.41 EDS mapiranje prijelaznog oblika grafita nakon dubokog nagrizanja (uzorak 11-S2)

Morfologija grafita u stošcu kojemu je dodano 0,01 % Bi (stožac 12) slična je onoj na uzorcima iz stošca 10, slika 4.20. Veliki broj sitnih nodula nepravilnog oblika uočen je u uzorcima 12-S1 i 12-S2. U uzorku 12-S3 ima manje nodula, ali su one pravilnog oblika i većih dimenzija. Udio nepravilnog grafita je smanjen. Pojavljuje se chunky grafit u vrlo malom udjelu, u toplinskom centru stošca.

U svim uzorcima iz stožaca 10, 11 i 12 uočene su sitne čestice grafita u obliku niti, podjednako prisutne i u području sa chunky grafitom i izvan tog područja. Zaključuje se da je bizmut u stošcima s 0,7 % Ni negativno djelovao na sferoidalnu morfologiju grafita. Ne preporučuje se dodavati bizmut ovoj grupi taljevina radi sprječavanja stvaranja chunky grafita.

4.5.4 Površinski udio područja chunky grafita u mikrostrukturi uzoraka

Lokalni površinski udio područja chunky grafita u mikrostrukturi određivan je na slikama polirane mikrostrukture snimljenih pri povećanju 100x (iste snimke na kojima je napravljena metalografska analiza oblika grafita) i kao rezultat je uzeta srednja vrijednost od pet izmjera. Udio područja chunky grafita određen je tako što je na svakoj slici omeđeno i obojano područje chunky grafita te je izračunat njegov udio u odnosu na površinu uzorka, kao što je prikazano na slici 4.42. Rezultati površinskog udjela chunky grafita u mikrostrukturi stožaca prikazani su u tablici 4.9 te na slici 4.43.

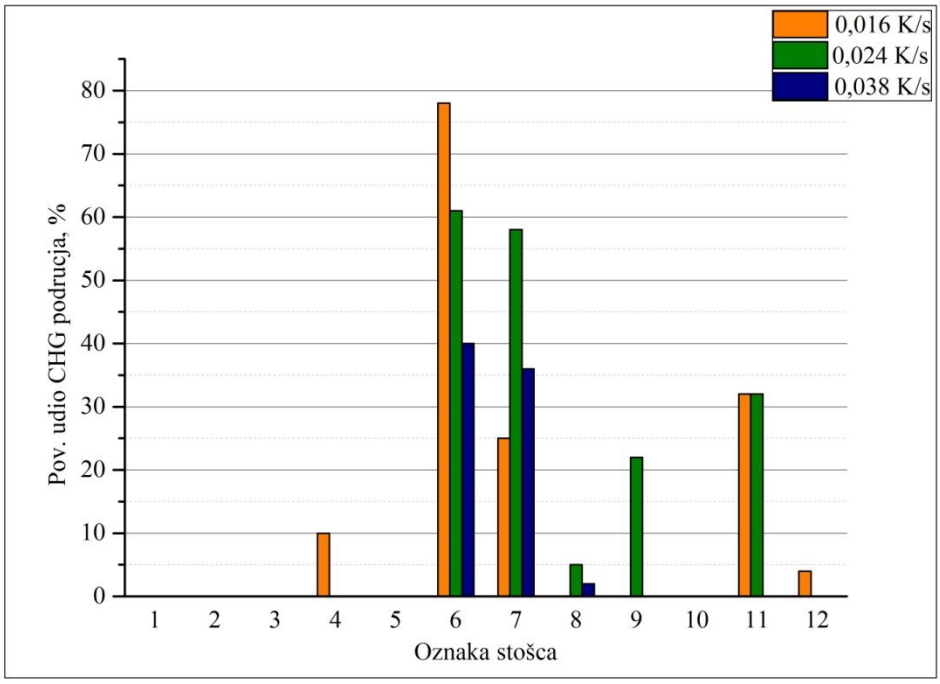


a) b)

Slika 4.42 Određivanje udjela područja chunky grafita na slikama mikrostrukture:
a) polirano, b) analizirana slika

4.9 Površinski udio područja chunky grafita u mikrostrukturi stožaca

Stožac	Uzorak	Površinski udio CHG %
1	S1	0
	S2	0
	S3	0
2	S1	0
	S2	0
	S3	0
3	S1	0
	S2	0
	S3	0
4	S1	0
	S2	0
	S3	10
5	S1	0
	S2	0
	S3	0
6	S1	40
	S2	61
	S3	78
7	S1	36
	S2	58
	S3	25
8	S1	2
	S2	5
	S3	0
9	S1	0
	S2	22
	S3	0
10	S1	0
	S2	0
	S3	0
11	S1	0
	S2	32
	S3	32
12	S1	0
	S2	0
	S3	4

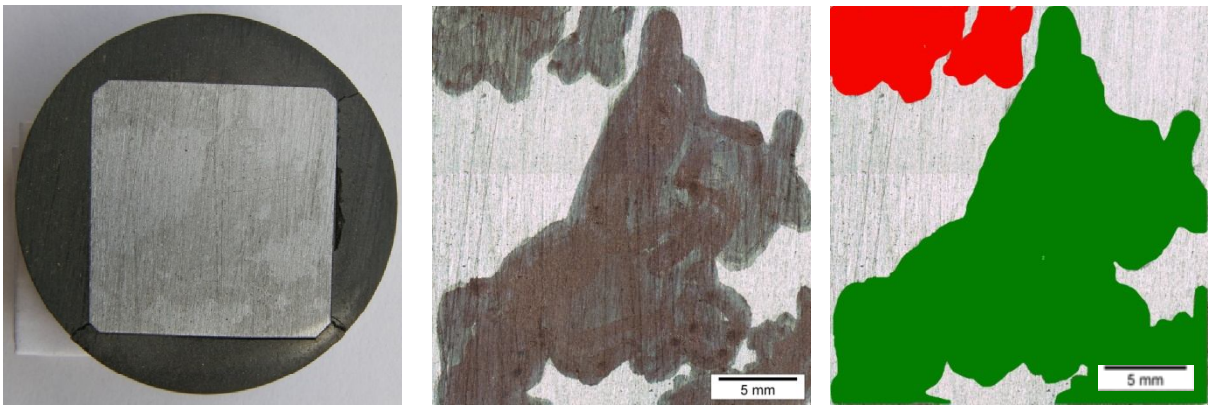


Slika 4.43 Površinski udio CHG područja u mikrostrukturi stožaca

Usporedbom rezultata površinskog udjela chunky grafita na površini poprečnog presjeka te mikrostrukturi uzoraka za metalografsku analizu može se zaključiti da nema poklapanja u udjelima područja zahvaćenog chunky grafitom. U mikrostrukturi određenih uzoraka uopće nije uočen chunky grafit, ni za jednu brzinu hlađenja, a na temelju slika presjeka može se vidjeti da postoji izvjesno područje zahvaćeno chunky grafitom. Isto je dobiveno u radu [6]. Razlog tome je što je chunky grafit nejednoliko raspoređen u strukturi. Uz to je nejednoliko raspoređen i unutar područja zahvaćenog chunky grafitom, a područje uzorka podrvrgnuto metalografskoj analizi malih je dimenzija, približno 1 mm × 1 mm. Iako se mikrostruktura jednog uzorka za metalografsku analizu snima i analizira na 5 različih područja, vrlo je vjerojatno da grafit izvan promatranog područja ima potpuno drugačiju morfologiju. Na temelju ovih rezultata proizlazi da je zaključke o udjelu područja zahvaćenog chunky grafitom najbolje donositi na temelju makroanalize. Najpreciznji rezultati dobili bi se određivanjem volumnog udjela područja zahvaćenog chunky grafitom.

4.5.5 Matematički model

U svrhu dobivanja matematičkog modela ovisnosti udjela chunky grafita od brzine hlađenja i kemijskog sastava odlučeno je zbog veće točnosti rezultata napraviti dodatnu analizu površinskog udjela chunky grafita na makrouzorcima. Analiza je rađena na uzorcima za metalografsku analizu dimenzija 25 mm × 25 mm. Radi uočavanja chunky grafita uzorci su prebrušeni SiC brusnim papirom granulacije 40. Naime, što je glađa površina uzorka chunky grafit se teže uočava golim okom. Naknadno su područja chunky grafita dodatno zacrnjenja kako bi se mogao odrediti njihov udio pomoću programskog paketa AnalySIS® 5.0. Udio chunky grafita određen je s obzirom na površinu analiziranog uzorka. Postupak određivanja chunky grafita prikazan je na slici 4.44.



a) b) c)

Slika 4.44 Određivanje udjela područja chunky grafita na uzorcima za metalografska ispitivanja: a) makroslika, b) obojeno područje chunky grafita, c) analizirana makroslika

Prilikom određivanja udjela chunky grafita na makroslici u nekim se slučajevima chunky grafit nije mogao uočiti golim okom (u slučajevima kada je udio chunky grafita vrlo mali), a pregledom slika mikrostrukure detektirano je njegovo prisustvo. S druge strane, prilikom određivanja udjela chunky grafita na uzorcima za metalografska ispitivanja slike su analizirane pri povećanju 100x, što znači da je površina na kojoj je određivan udio chunky grafit jako mala, približno 0,6 mm^2 što utječe na konačne rezultate. Iako je uobičajeno donositi zaključke na temelju rezultata dobivenih metalografskom analizom, u ovom je slučaju to otežano s obzirom da je raspodjela chunky grafita jako neravnomjerna po presjeku i isto tako unutar područja zahvaćenog chunky grafitom. Veća ispitna površina na kojoj se određuje udio chunky grafita više se približava stvarnom udjelu, no prilikom interpretacije

rezultata uvijek treba uzeti u obzir da je moguće određeno odstupanje rezultata, na što ukazuju i podaci iz literature.

Rezultati udjela chunky grafita na makrouzorcima i ostali podaci potrebni za izradu matematičkog modela prikazani su u tablici 4.10.

Tablica 4.10 Podaci za matematički model

X_{CHG} pov.%	v_{hl} K/s	X_{Si} mas.%	X_{Ni} mas.%	X_{Bi} mas.%	Oznaka uzorka
0	0,038	2,15	0,027	0	3-S1
0	0,038	2,15	0,027	0,01	4-S1
0	0,038	1,75	0,72	0	5-S1
66	0,038	3,46	0,026	0,01	6-S1
43	0,038	3,12	0,026	0,002	7-S1
0	0,038	3,12	0,026	0,006	8-S1
0	0,038	3,09	0,024	0,01	9-S1
0	0,038	1,85	0,75	0,002	10-S1
0	0,038	1,85	0,75	0,006	11-S1
0	0,038	1,79	0,68	0,01	12-S1
0	0,024	2,15	0,027	0	3-S2
0	0,024	2,15	0,027	0,01	4-S2
7	0,024	1,75	0,72	0	5-S2
70	0,024	3,46	0,026	0,01	6-S2
50	0,024	3,12	0,026	0,002	7-S2
36	0,024	3,12	0,026	0,006	8-S2
14	0,024	3,09	0,024	0,01	9-S2
0	0,024	1,85	0,75	0,002	10-S2
30	0,024	1,85	0,75	0,006	11-S2
0	0,024	1,79	0,68	0,01	12-S2
0	0,016	2,15	0,027	0	3-S3
10	0,016	2,15	0,027	0,01	4-S3
37	0,016	1,75	0,72	0	5-S3
78	0,016	3,46	0,026	0,01	6-S3
53	0,016	3,12	0,026	0,002	7-S3
0	0,016	3,12	0,026	0,006	8-S3
0	0,016	3,09	0,024	0,01	9-S3
0	0,016	1,85	0,75	0,002	10-S3
45	0,016	1,85	0,75	0,006	11-S3
5	0,016	1,79	0,68	0,01	12-S3

Matematički model napravljen je uz pomoć statističkog računalnog programa za numeričku simulaciju R.

Prema tom modelu, udio chunky grafita (f_{chg}) je funkcija brzine hlađenja v_{hl} te udjela silicija (x_{Si}), nikla (x_{Ni}) i bizmuta (x_{bi}):

$$f_{chg} = f_{chg}(v_{hl}, x_{Si}, x_{Ni}, x_{Bi}) \tag{2.5}$$

Nakon razvijanja funkcije u red te zadržavanja samo članova drugog reda, slijedi izraz:

$$f_{chg}(v_{hl}, x_{Si}, x_{Ni}, x_{Bi}) = a_o + a_1 v_{hl1} + a_2 x_{si} + a_3 x_{Ni} + a_4 x_{Bi} + a_5 v_{vl}^2 + a_6 x_{Si}^2 + a_7 x_{Ni}^2 + a_8 x_{Bi}^2 + a_9 x_{Si} v_{hl} + a_{10} x_{Ni} v_{hl} + a_{11} x_{Bi} v_{hl} + a_{12} x_{Si} x_{Ni} + a_{13} x_{Si} x_{Bi} + a_{14} x_{Ni} x_{Bi} \tag{2.6}$$

Statistička analiza pri prilagođavanju parametara a_i za i = 0, 1, ..., 14 po metodi najmanjih kvadrata na vrijednosti u tablici 4.10 pokazala je da su važni samo parametri: a_0, a_1, a_2, a_3, a_6, a_7, a_8, a_{13} i a_{14}. Vrijednosti tih parametara, zajedno s greškama prikazani su u tablici 4.11.

Tablica 4.11 Vrijednosti izračunatih parametara i njihove greške

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_6	a_7	a_8	a_{13}	a_{14}
parametar	638	-437	-513	-1280	111	1640	1383617	-6522	4506
greška	136	242	101	229	19	301	374741	1596	1710

Konačni izraz ima oblik:

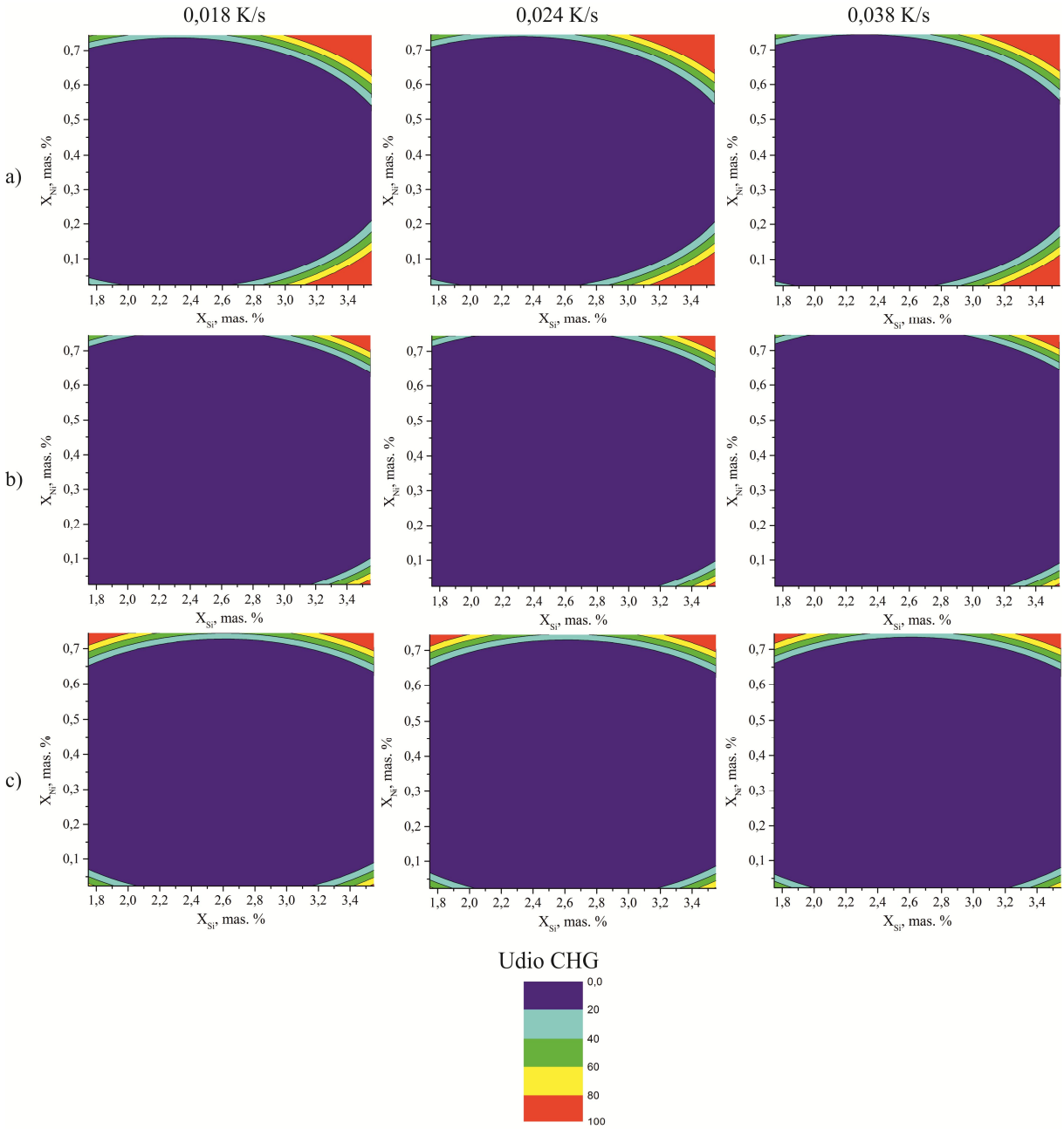
$$f_{chg}(v_{hl}, x_{Si}, x_{Ni}, x_{Bi}) = a_o + a_1 v_{hl} + a_2 x_{si} + a_3 x_{Ni} + a_6 x_{Si}^2 + a_7 x_{Ni}^2 + a_8 x_{Bi}^2 + a_{13} x_{Si} x_{Bi} + a_{14} x_{Ni} x_{Bi} \tag{2.7}$$

Navedeni izraz vrijedi za sljedeće uvjete:

$$f_{chg} = \begin{cases} = 0, & ako\ f_{chg} < 0 \\ = 100, & ako\ f_{chg} > 100 \\ & = f_{chg} \end{cases} \tag{2.8}$$

Napomena: udio ne može biti negativan i veći od 100 %.

Na slici 4.45 prikazan je utjecaj silicija i nikla na udio chunky grafita pri definiranoj brzini hlađenja i dodanom udjelu bizmuta.

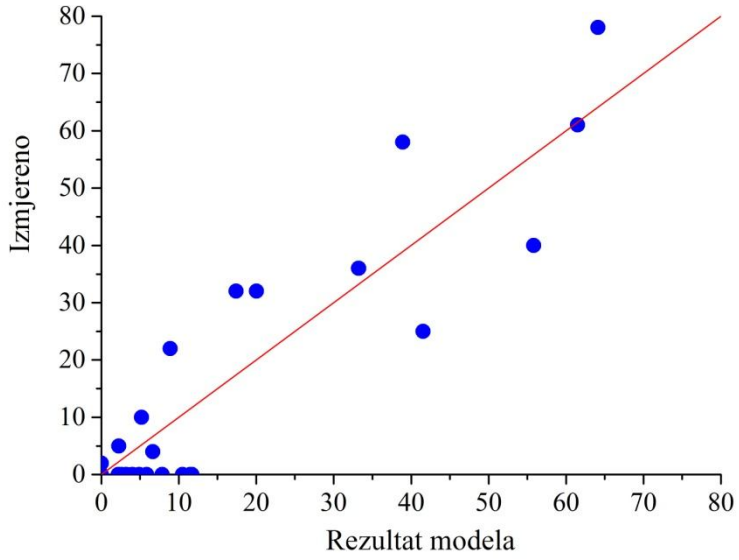


Slika 4.45 Matematički model – utjecaj Si i Ni na udio CHG područja pri definiranoj brzini hlađenja i udjelu Bi: a) 0 % Bi, b) 0,005 % Bi, c) 0,01 % Bi

Sa slike 4.45 može se vidjeti da brzina hlađenja nema značajan utjecaj na postignute vrijednosti udjela chunky grafita. Utjecaj povišenja udjela silicija s 2 % na 3,5 % te dodatka 0,7 % nikla ima najveći utjecaj na pojavu chunky grafita kada nije dodan bizmut. Utjecaj povišenja silicija i dodatka nikla ima najmanji utjecaj pri najvećoj brzini hlađenja, na rubu

stošca. U taljevini bez bizmuta, do pojave chunky grafita u udjelima preko 60 % došlo je iznad 2,9 % Si (bez dodatka Ni), odnosno iznad 2,7 % Si kada je dodan Ni. U taljevini s bizmutom, do pojave chunky grafita dolazi tek iznad 3,2 % Si i to u malim udjelima, odnosno pri dodatku nikla iznad 2,9 % Si. Pri tome je znatno smanjeno područje s 100 % - tnim udjelom chunky grafita. Veća je vjerojatnost pojave chunky grafita pri istovremenom povišenju udjela silicija i dodatku nikla. Pri dodatku 0,01 % Bi, povišenje nikla ima značajan utjecaj na pojavu chunky grafita čak i kad nije povišen udio silicija.

Razlika između izračunatog i izmjerenog udjela područja chunky grafita prikazana je na slici 4.46.

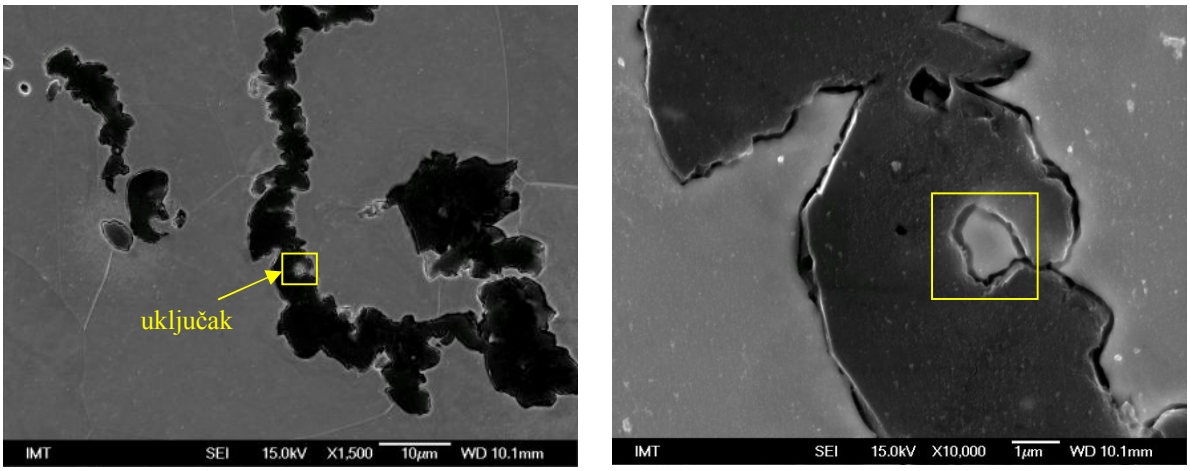


Slika 4.46 Usporedba izračunatih i izmjerenih rezultata udjela CHG područja

Sa slike 4.46 može se vidjeti dobro poklapanje rezultata dobivenih pomoću matematičkog modela te izmjerenih rezultata. Najveća odstupanja su zabilježena pri udjelima chunky grafita ispod 15 %.

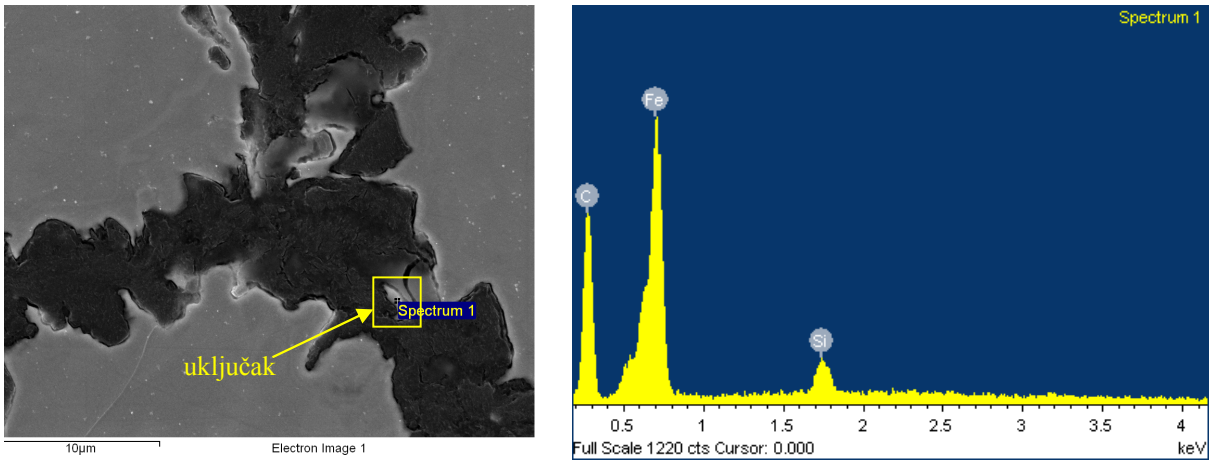
4.5.6 Rezultati EDS analize

Pomoću SEM-a unutar čestica chunky grafita uočeni su uključci, što nije bilo uočeno svjetlosnim mikroskopom, slika 4.47.



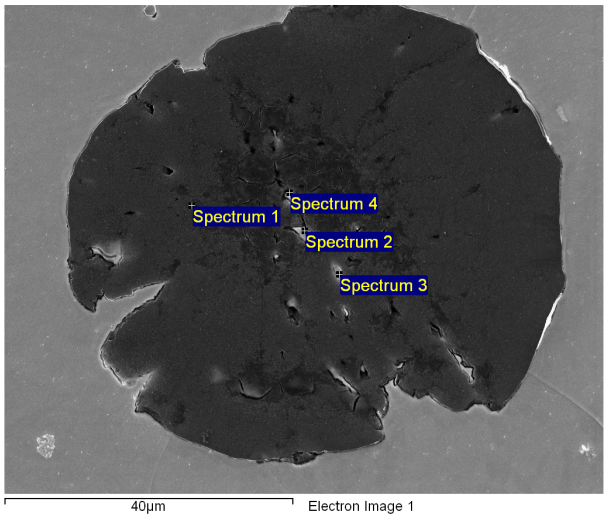
Slika 4.47 SEM slika uključka unutar čestice chunky grafita (uzorak 11-S2)

EDS analizom kemijskog sastava uključaka uočenih u česticama chunky grafita utvrđeno je prisustvo ugljika, silicija i željeza. U svim uključcima prevladaju Fe i C. Maseni udio silicija je bitno niži (ispod 3 %). EDS spektar uključka nađenog u čestici chunky grafita u uzorku 11-S2 prikazan je na slici 4.48. Ni u ostalim uključcima nađenima u analiziranim uzorcima EDS-analizom nije utvrđeno postojanje drugih elemenata.



4.48 EDS spektar uključka unutar čestice chunky grafita (uzorak 11-S2)

Prilikom EDS analize uključaka unutar nodula grafita uočene se male razlike u kemijskom sastavu uključaka ovisno o uzorku. Sastav uključaka je jednak kao u uključcima u chunky grafitu. U nekim su uključcima u uzorku 6-S2 detektirani i mali udjeli O, Mg, N, S, Al. Uočene su razlike između broja uključaka u nodulama. Analizom nodula iz uzorka 11-S2 (taljevina s dodatkom Ni) uočeno je postojanje malog broja uključaka, dok u uzorcima 6-S2 i 7-S2 (taljevine s povišenim udjelom Si) u nodulama ima puno više uključaka. Rezultati EDS-analize uzorka 7-S2 prikazani su u tablici 4.12, a analizirana mjesta na slici 4.49.



Slika 4.49 Mjesta izvođenja EDS analize (uzorak 7-S2)

Tablica 4.12 Kemijski sastav dobiven EDS analizom na prikazanim mjestima (uzorak 7-S2)

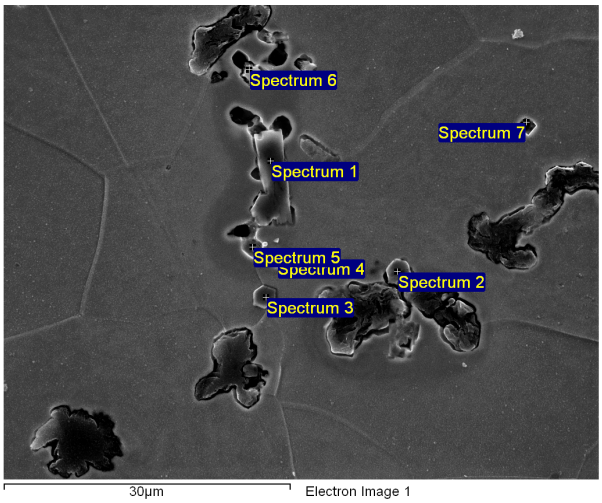
Mjesto analize	C	O	Si	Fe	Ukupno
Spectrum 1	85.42	11.27		3.32	100.00
Spectrum 2	44.40		1.80	53.80	100.00
Spectrum 3	34.53		1.83	63.64	100.00
Spectrum 4	56.57	2.86	1.18	39.39	100.00

Ni jedan uključak nije pronađen točno u centru nodule ili degeneriranog oblika grafita. Obzirom na oblik i kemijski sastav uključaka može se zaključiti da ni jedan ne predstavlja nukleacijsko mjesto grafita. Radi se o uključcima bogatima željezom i ugljikom, bez kisika. Prisutvo kisika i željeza u malim udjelima detektirano je i na pojedinim mjestima u noduli. Vjerojatno je riječ o nejednolikoj raspodjeli tih elemenata u grafitu. Mali udjeli silicija detektirani su u svim uključcima nađenima u nodulama grafita, prijelaznim oblicima grafita i chunky grafitu. Detektiranje drugih elemenata i kisika u rubnom području uključaka može se

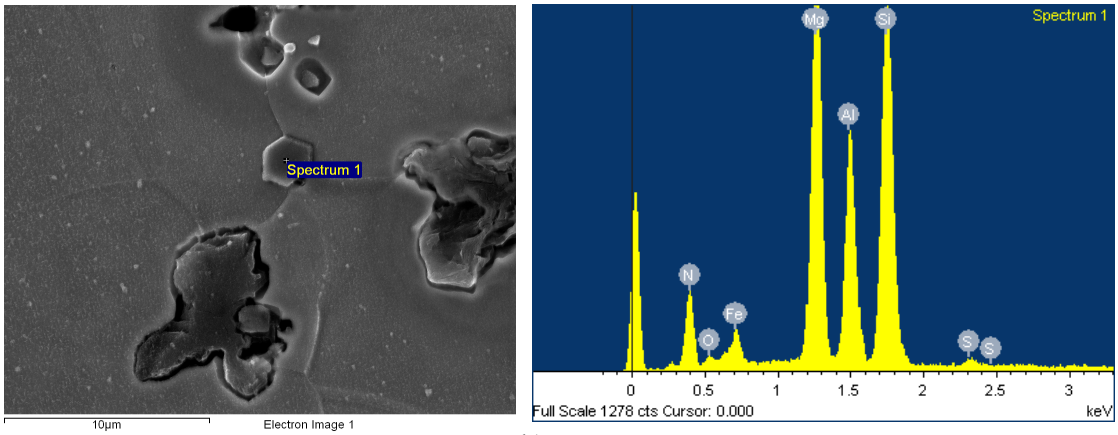
pripisati nakupljanju tih elemenata do kojeg je došlo zbog odbacivanja istih tijekom skrućivanja grafita i/ili željeznih uključaka [131]. Prema obliku i tipu uključaka slijedi zaključak da su se ti uključci skrutili tijekom skrućivanja, skrutnuti bili ugrađeni na rastuću kristalnu rešetku grafita te su ostali zarobljeni u grafitu njegovim daljnjim rastom. U brojim je radovima navođeno da tijekom rasta grafita dolazi do ugradnje stranih čestica na kristalnu rešetku grafita. Kao argument ovom zaključku može poslužiti uključak uočen u čestici chunky grafita na slici 4.47.

Isti su elementi (Fe, C i Si) nađeni i u uključcima u prijelaznim oblicima grafita. Oko prijelaznih oblika grafita u uzorku 11-S2 detektirani su veći udjeli kisika te nakupine magnezija i silicija. U nekim je područjima oko i u uključcima unutar prijelaznih oblika grafita uz navedene elemente detektiran Ni u malim udjelima, kao i Mn i S. Na prijelaznim oblicima grafita, slika 4.40, pri većim povećanjima uočene su brojne pukotine na grafitu i to na onim mjestima gdje se iz nodule počinju izdvajati grane. Prema [131] ove pukotine nastaju zbog učestalog savijanja i izvijanja grafita prilikom distorzije nodule, tj. grananja. Nisu uočene nikakve segregacije ili mikrosegregacije koje bi mogle biti uzrok postupnoj degeneraciji nodularnog grafita.

U uzorku s povišenim udjelom silicija (6-S2) detekirani su brojni sitni uključci (< 10 μm) koji u ostala dva uzorka nisu. Uključci su detektirani i u području nodularnog i u području chunky grafita, slika 4.50. Kemijski sastav uključaka prikazan je u tablici 4.13.



a)



b)

Slika 4.50 EDS točkasta analiza uključaka (uzorak 6-S2): a) analizirani uključci b) izdvojeni uključak i pripadajući EDS spektar

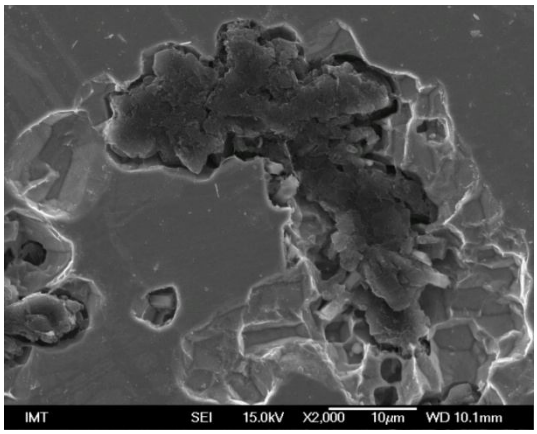
4.13 Kemijski sastav uključaka dobiven EDS analizom na prikazanim mjestima, uzorak 6-S2

Mjesto analize	C	N	O	Mg	Al	Si	S	Fe	Cu	Ukupno
Spectrum 1		30.77	2.75	23.90	7.70	28.26		6.63		100.00
Spectrum 2	9.09	29.68	4.38	17.52	11.32	18.93	1.88	7.19		100.00
Spectrum 3		32.63	3.34	19.79	11.80	23.06	0.76	8.62		100.00
Spectrum 4	5.01		8.18	2.09		3.04	0.38	81.31		100.00
Spectrum 5	1.98	6.34		4.10	1.52	5.05		81.02		100.00
Spectrum 6	11.67	28.99		19.22	7.27	21.35		11.49		100.00
Spectrum 7	2.69		3.58	1.68		0.81	1.72	88.05	1.48	100.00

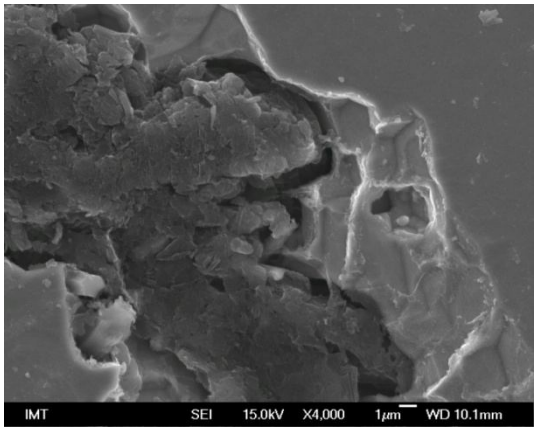
Ovi su uključci kompleksnog sastava, udio pojedinog elementa varira ovisno o uključku i različitih su oblika, trokutastih, heksagonalnih, pravokutnih. Malo je uključaka ovog tipa nepravilnog oblika. Ovi uključci bi mogli predstavljati nukleacijska mjesta za nastanak nodularnog grafita, pošto se u literaturi spominju brojni sulfidi, oksidi, karbidi i

nitridi kao nukleacijska mjesta (tablica 2.15). Osim uobičajenih uključaka, prema [132] do nukleacije nodularnog grafita dolazi na MgO, CaO ili Al_2O_3 jezgri obavijenoj (Al,Mg,Si)N ovojnicom. Prema [133] nukleacija nodularnog grafita može započeti na uključku koji formira $FeCl_x$+$(Mg,Si,Al)_xO_x$ ili oksidu, sulfidu, karbidu, nitridu sličnog sastava. Također su uočeni kompleskni oksidni uključci te kompleksni uključci sastavljeni od složenih oksida i sulfida i/ili nitrida unutar nodula koji tvore nukleacijska mjesta. U ovom se slučaju ne radi o oksidima i sulfidima. Vjerojatno nije došlo do nastanka grafita na tim uključcima zbog prisutva nečistoća koje su onemogućile nukleaciju na tim mjestima [134]. Pretpostavka da je nukleacija nodularnog grafita vezana za posebne uključke ne čini se vjerojatna pošto je uočeno da tijekom skrućivanja može doći do promjene u morfologiji grafita nastalog na istom uključku. Također nije vjerojatno da ti uključci uzrokuju nastanak chunky grafita pošto u ostalim uzorcima koji također sadrže chunky grafit nisu detektirani. Uz to ni u jednom se literaturnom izvoru postojanje uključaka takvog ili sličnog sastava ne dovodi u vezu s nukleacijom i rastom chunky grafita.

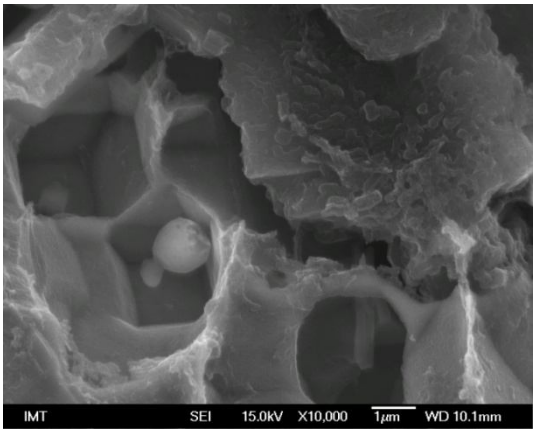
Nakon dubokog nagrizanja uzoraka za analizu skenirajućim mikroskopom u uzorku 11-S2 uočeni su brojni uključni pravilnog oblika, kao što se može vidjeti na slici 4.51. EDS analizom ustanovljeno je da ti uključci sadrže sljedeće elemente: C, N, Mg, O, Al, Si, Fe.



a)



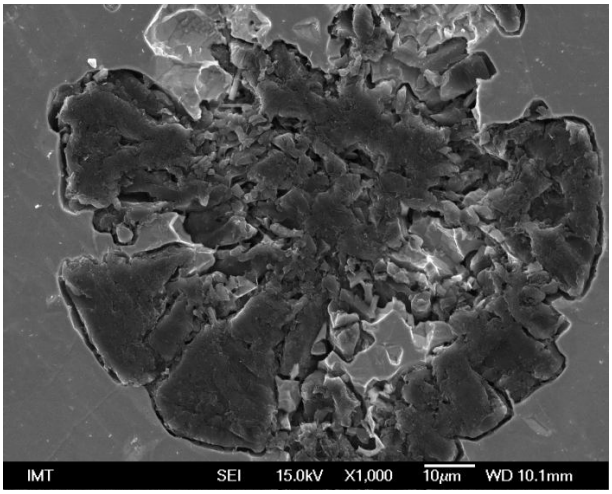
b)



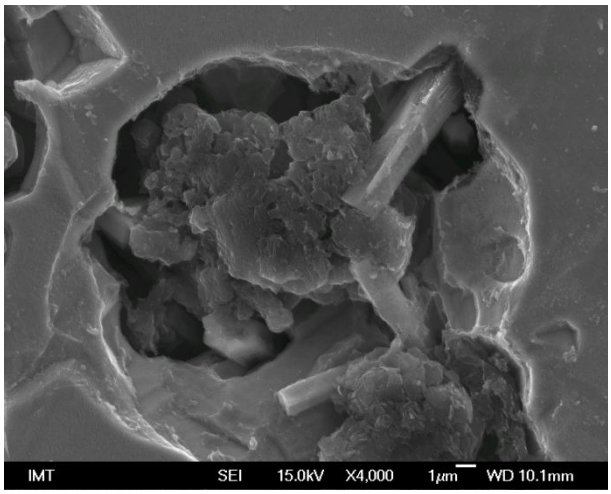
c)

Slika 4.51 Uključci u chunky grafitu nakon dubokog nagrizanja (uzorak 11-S2): a) manje povećanje, b) veće povećanje, c) veliko povećanje

Uključci jednakog oblika i kemijskog sastava uočeni i u prijelaznim oblicima grafita te u degeneriranim oblicima, slika 4.52.



a)



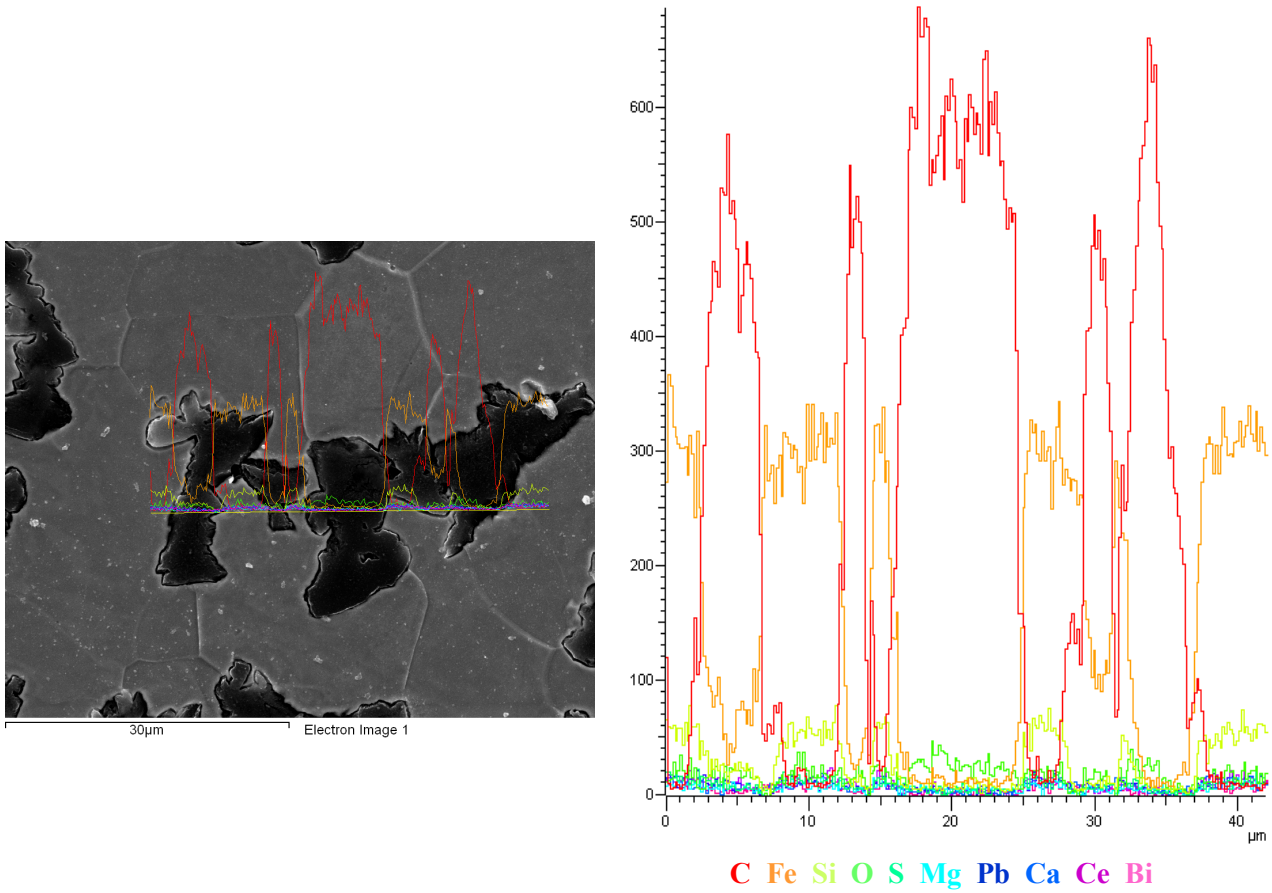
b)

Slika 4.52 SEM slika uključaka u prijelaznim oblicima grafita (11-S2), duboko nagrizanje, a) manje povećanje b) veće povećanje

4.6 Mikrosegregacije

S obzirom da se u literaturi kao jedan od najvjerojatnijih razloga za nastanak chunky grafita navode mikrosegregacije elemenata u tragovima, npr. Ce, Pb, As, Sb, Sn i Bi, EDS analizom pokušalo se detektirati postojanje istih. Provedene su linijska i točkasta analiza te mapiranje. Analizirana su granična područja između chunky grafita i metalne matrice, chunky grafita i nodula te prijelaznih oblika grafita i metalne matrice. Mikrosegregacije nisu detektirane. U nekim su analiziranim područjima detektirani Bi, Pb i Ce, međutim, na razini šuma, tj. greške. Ni ostali autori nisu uspjeli detektirati postojanje mikrosegregacija, bez obzira na korištenu metodu [10-12,16,97]. Daljna analiza elemenata u tragovima provedena je ICP-OES metodom.

Primjer linijske analize preko čestice chunky grafita prikazana je na slici 4.53.



Slika 4.53 EDS linijska analiza čestice chunky grafita

Olovo, bizmut, cerij, kalcij, magnezij i sumpor prisutni su u vrlo malim udjelima i uređaj ih je detektirao kao šum. Ovi elementi te silicij su prisutni prvenstveno u graničnom području chunky grafit-metalna matrica. Pikovi kisika nalaze se u grafitu.

4.7 Rezultati ICP-OES analize

Rezultati ICP-OES analize udjela elemenata u tragovima: arsena, bizmuta, cerija, olova, antimona i kositra prikazani su u tablici 4.14.

Tablica 4.14 Rezultati ICP-OES analize

Uzorak	%					
	As	Bi	Ce	Pb	Sb	Sn
5	< 0,005	< 0,005	0,011	< 0,005	0,006	< 0,005
5 CHG	< 0,005	< 0,005	0,010	< 0,005	0,004	< 0,005
6	< 0,005	< 0,005	0,007	< 0,005	0,005	< 0,005
8	< 0,005	< 0,005	0,007	< 0,005	0,005	< 0,005
8 CHG	< 0,005	< 0,005	0,008	< 0,005	0,006	< 0,005

Iz tablice 4.14 može se vidjeti da su elementi As, Bi, Pb i Sn prisutni u vrlo malim udjelima, u manjim udjelima nego što se mogu odrediti ovom metodom (ispod 0,005 %) pa nisu mogli biti kvantificirani, već je samo određeno njihovo prisustvo u uzorku. Udjeli cerija kreću se u granicama od 0,07 % do 0,011 % i nema značajne razlike u odjelu u ovisnosti da li je uzorak uziman iz područja sa chunky grafitom ili izvan tog područja. Manji udjeli cerija prisutni su u uzorcima iz stožaca s povišenim udjelom silicija. Udjeli antimona kreću se u granicama od 0,004 % do 0,006 %. Opet se ne uočava razlika u udjelu s obzirom na područje uzimanja uzorka.

Djelovanje Ce na tvorbu chunky grafita te ostalih elemenata, prije svega Sb i Bi na sprječavanje nastanka chunky grafita u debelostijenim odljevcima poznato je i dokazano u više radova. Međutim, zbog prisutnosti navedenih elemenata u vrlo malim udjelima te općenito problema pri njihovom kvantificiranju (prije svega Bi), čak i kada su dodani u većim udjelima teško ih je dokazati kemijskom analizom, izuzev Mg i Ce [103]. Kvantificiranje Bi je problematično i pomoću ICP-MS metode koja omogućuje kvantificiranje elemenata u tragovima prisutnih u manjim udjelima, ispod 0,003 % [16]. Iz tog se razloga pri definiranju djelovanja bizmuta na sprječavanje tvorbe chunky grafita govori o udjelu bizmuta koji je dodan u taljevinu [8,19,24,134]. Prema rezultatima [21] iskoristivost bizmuta iznosi 6 % i zato je tako teško dokazljiv, pretpostavka je da dolazi do odgora bizmuta pa mu je zato mala iskoristivost. Međutim, rezultati ukazuju da se zaključci o djelovanju bizmuta i omjera Ce/Bi mogu donositi na temelju dodanog udjela cerija i bizmuta. Prema [12,17,67] preporuka je da se zaključci o djelotvornosti određenog omjera RE/subverzivni element na sprječavanje nastanka chunky grafita donose na temelju omjera između zbirnog udjela RE i zbirnog udjela

subverzivnih elemenata, a ne samo cerija i bizmuta. Prema [16] u ovaj omjer trebalo bi uključiti još sljedeće elemente: P, Al, O, S, Ti i Cu. Uvijek se preporuča dodati RE pa onda dodatkom povoljnog udjela subverzivnih elemenata spriječiti njihovo eventualno negativno djelovanje na sferoidalnu morfologiju grafita. Isto tako, RE mogu neutralizirati negativno djelovanje subverzivnih elemenata na morfologiju grafita. Subverzivni elementi, bez prisustva RE, negativno utječu na nodularnost grafita uzrokujući nastanak interćelijastog listićavog grafita ili povisuju udio perlita u feritnom nodularnom lijevu. Jedino pravilnim omjerom između ovih dviju grupa elemenata u tragovima može se postići poboljšana nodularnost i broj nodula, sprječavanje pojave degeneriranih oblika grafita, homogena struktura bez obzira na debljinu stijenke i poboljšana mehanička svojstva [17,19,97].

Nadalje, zbog dugačkog trajanja skrućivanja debelostijenih odljevaka vrlo je vjerojatno da dolazi do kemijskih reakcija između nečistoća i elemenata u tragovima. Isto tako izgledno je da dolazi do promjene u udjelima elemenata u tragovima ovisno o mjestu uzimanja uzorka za analizu ICP-OES metodom, zbog mikrolokalnih promjena u sastavu.

U ovom radu dobiveni su sljedeći omjeri između cerija i bizmuta: 0,3, 1 i 1,7. Za stošce iz prve skupine ispitnih taljevina omjer Ce/Bi u iznosu 1,7 negativno je utjecao na morfologiju grafita. Došlo je do pada broja nodula pravilnog oblika, pogoršanja nodularnosti te znatnog povećanja udjela degeneriranih oblika grafita, osobito sa smanjenjem brzine hlađenja prema toplinskom centru stošca. U uzorku 4-S3 došlo je i do pojave chunky grafita.

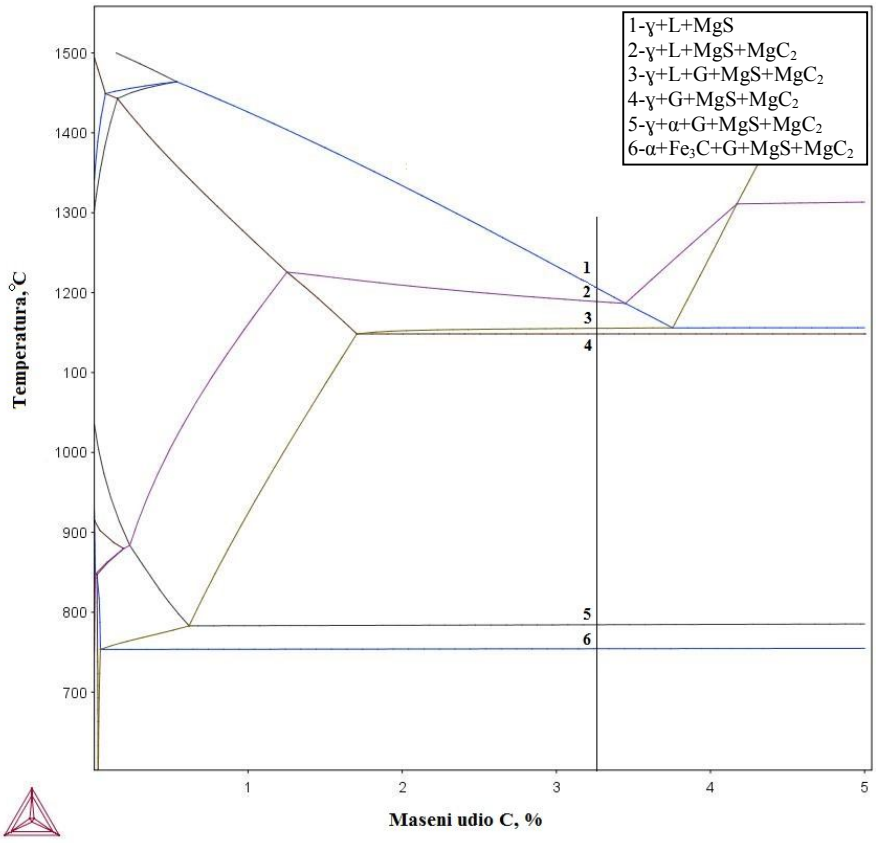
U stošcima s povećanim udjelom silicija (stošci 7 - 9) dodatak bizmuta pozitivno je utjecao na morfologiju grafita. Sa omjerom Ce/Bi u iznosu 0,3 (stožac 7) došlo je do smanjenja udjela chunky grafita, poboljšanja nodularnosti i povećanja broja nodula pravilnog oblika, za sve tri brzine hlađenja. S postignutim omjerom Ce/Bi u iznosu 1 (stožac 8) dodatno je smanjen udio chunky grafita te je poboljšana nodularnost. Također je povećan broj nodula grafita sferoidalnog oblika. Omjer Ce/Bi u iznosu 1,7 (stožac 9) imao je najpozitivniji utjecaj na morfologiju grafita. Chunky grafit se u ovim uzorcima pojavio koncentriran na manjoj površini, oko toplinskog centra stošca.

U taljevinama kojima je dodan nikal, omjeri Ce/Bi u iznosu 0,3 i 1,7 (stošci 10 i 12) imali su pozitivan utjecaj na smanjenje udjela chunky grafita, međutim, općenito su negativno utjecali na sferoidalnu morfologiju grafita smanjujući veličinu nodula i broj pravilnih nodula grafita. Pojavio se velik udio sitnih grafitnih čestica nepravilnog oblika. Omjer Ce/Bi u iznosu 1 (stožac 11) doveo je do znatnog povećanja udjela područja zahvaćenog chunky grafitom, međutim, ostatak grafitnih čestica imao je znatno poboljšanu nodularnost u odnosu na stošce 10 i 12, osobito u uzorku s najvećom brzinom hlađenja.

4.8 Rezultati termodinamičkog izračuna ravnotežnog skrućivanja

Ovo je ispitivanje napravljeno s ciljem praćenja tijeka ravnotežnog skrućivanja; koje faze nastaju pri kojim temperaturama i u kojim udjelima.

Na slici 4.54 prikazan je termodinamički ravnotežni izopletni dijagram za stožac 5 izračunat na temelju unesenog kemijskog sastava.



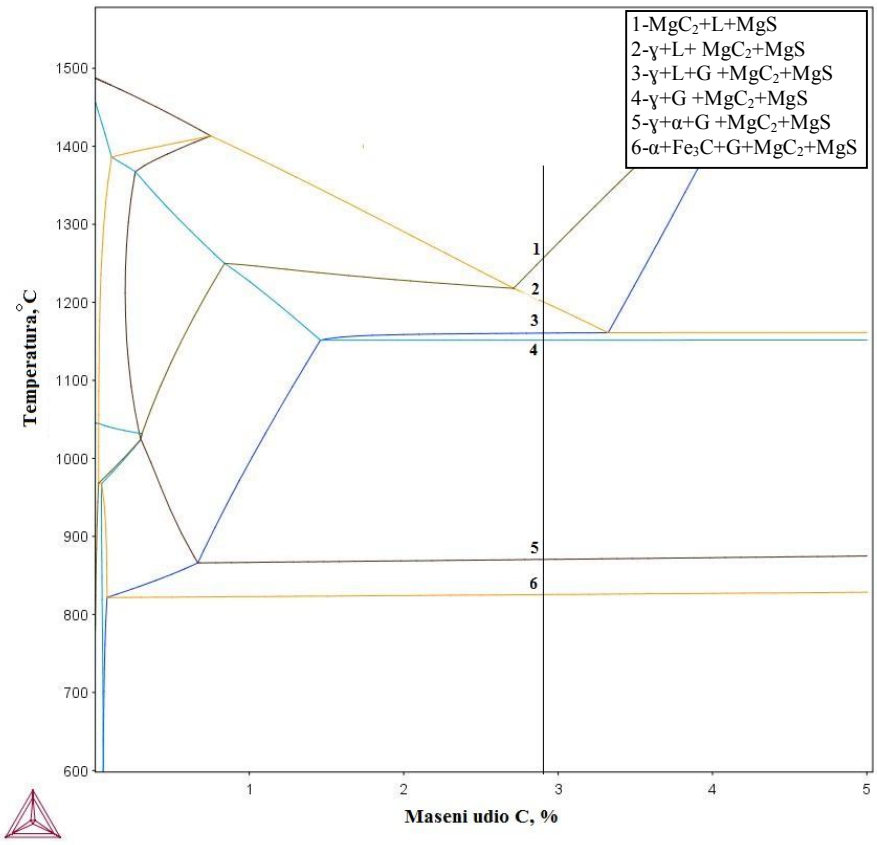
Slika 4.54 Ravnotežni izopletni fazni dijagram za EN-GJS-400-18

Iz izračunatog termodinamičkog ravnotežnog izopletnog dijagrama prikazanog na slici 4.51 slijedi da do početka skrućivanja dolazi pri temperaturi 1202 °C (T_L), kada se iz taljevine počinje izlučivati primarni austenit. Pri višim je temperaturama u taljevini detektirano prisustvo faze MgS, ali u vrlo malim udjelima (0,034 vol. %). Nastajanje ove faze vjerojatno je posljedica nodulacije – obrade taljevine sa Mg. Postojanje ove faze brojni su autori uočili u uključcima koji predstavljaju nukleuse za nodularni grafit [41,69]. U točci 2 pri temperaturi 1182 °C uz postojeće faze počinje izlučivanje MgC_2 faze. Volumni udio ovog karbida je jako nizak (< 0,02 vol. %). U točci 3 pri temperaturi 1153 °C (eutektička temperatura) volumno prevladava primarni austenit te započinje izlučivanja grafita u obliku eutektika (γ+G). Kod točke 4 pri temperaturi 1145 °C završava skrućivanje. Po završetku skrućivanja slijedi

ohlađivanje strukture koja se sastoji od primarnog austenita, eutektika (γ+G), karbida sastava MgC_2 i sulfida MgS. Pri temperaturi 783 °C dolazi do eutektidne pretvorbe koja završava pri 748 °C (između točaka 5 i 6). Austenit (primarni i γ eutektik) u tom području prelazi u ferit i grafit.

Iako je prisustvo faze MgC_2 detektirano u svim točkama faznih pretvorbi nakon početka skrućivanja, prisutvo te faze nije uočeno u mikrostrukturi. U realnim uvjetima dolazi do neravnotežnog skrućivanja, a pomoću ovog programa izračunate su moguće faze koje nastaju prilikom ravnotežnog skrućivanja. Također, udio faze je jako mali pa je upitno da li se uopće i može uočiti u mikrostrukturi. Tijek skrućivanja ove legure gdje prvo nastaju austenitni dendriti, a grafit se izlučuje u obliku eutektika odgovara mikrostrukturi postignutoj u stošcu 5 i ostalim stočcima sličnog kemijskog sastava (stošci 10, 11 i 12).

Na slici 4.55 prikazan je ravnotežni izopletni fazni dijagram izračunat na osnovi kemijskog sastava stošca 6.



Slika 4.55 Ravnotežni izopletni fazni dijagram EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si

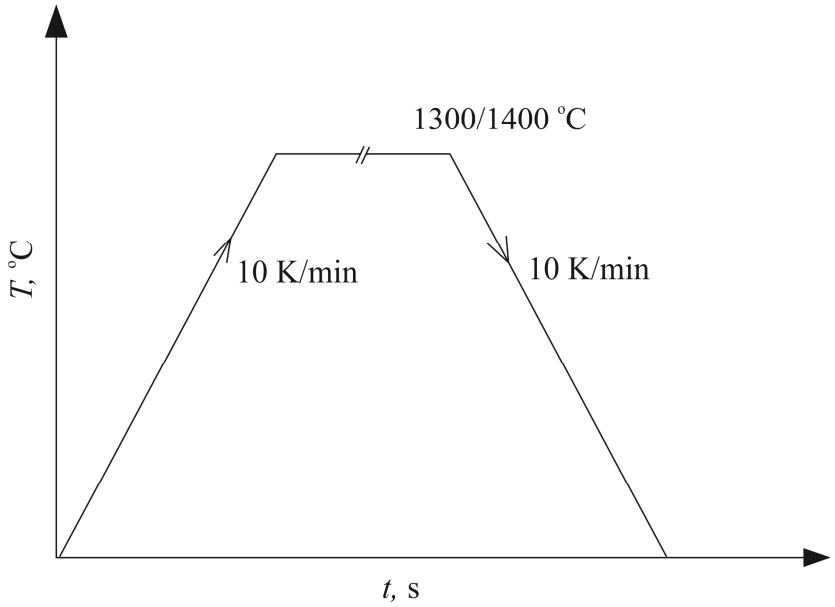
Ravnotežni tijek skrućivanja je sljedeći. Do skrućivanja dolazi pri temperaturi 1253 °C kada se iz taljevine počinje izlučivati MgC_2 karbid. Pri višim je temperaturama u taljevini također detektirano prisustvo faze MgS, u vrlo malim udjelima (0,018 vol. %). U točci 2 pri

temperaturi 1199 °C počinje izlučivanje primarnog austenita. U točci 3 pri temperaturi 1158 °C (eutektička temperatura) volumno prevladava primarni austenit te započinje izlučivanja grafita u obliku eutektika (γ+G). Kod točke 4 pri temperaturi 1147 °C završava skrućivanje. Pri temperaturi 868 °C dolazi do eutektidne pretvorbe koja završava pri 821 °C (između točaka 5 i 6). Austenit (primarni i γ eutektik) u tom području prelazi u ferit i grafit.

Usporedbom ravnotežnog skrućivanja ova dva stošca može se zaključiti da kod stošca 6 do precipitacije faza i faznih transformacija dolazi pri višim temperaturama. Tijek skrućivanja je nešto drugačiji, ali je detektirano pristustvo istih faza unutar određenih temperaturnih područja. I u ovom slučaju prvo dolazi do stvaranja primarnog austenita, a grafit nastaje tijekom eutektičkog skrućivanja. Međutim, prema rezultatima metalografske analize vjerojatnije je da u centru odljevka ipak prvo nastaje primarni grafit, a tijekom eutektičkog skrućivanja eutektik austenit - grafit. Drugačiji tijek skrućivanja u realnim i simuliranim uvjetima mogući su jer u realnim uvjetima ne dolazi do ravnotežnog skrućivanja za kakvo je napravljena simulacija pomoću programskog paketa Thermo-Calc. Svi su sastavi blizu eutektičkog, moguće je da u uvjetima dugog skrućivanja dolazi do povećanja udjela ugljika prema centru stošca pa se mijenja i tip legure u nadeutektičku. Prema rezultatima jednostavne toplinske analize sve legure s povišenim udjelom Si su nadeutektičke i skrućuju skladno tome.

4.9 Rezultati DSC analize

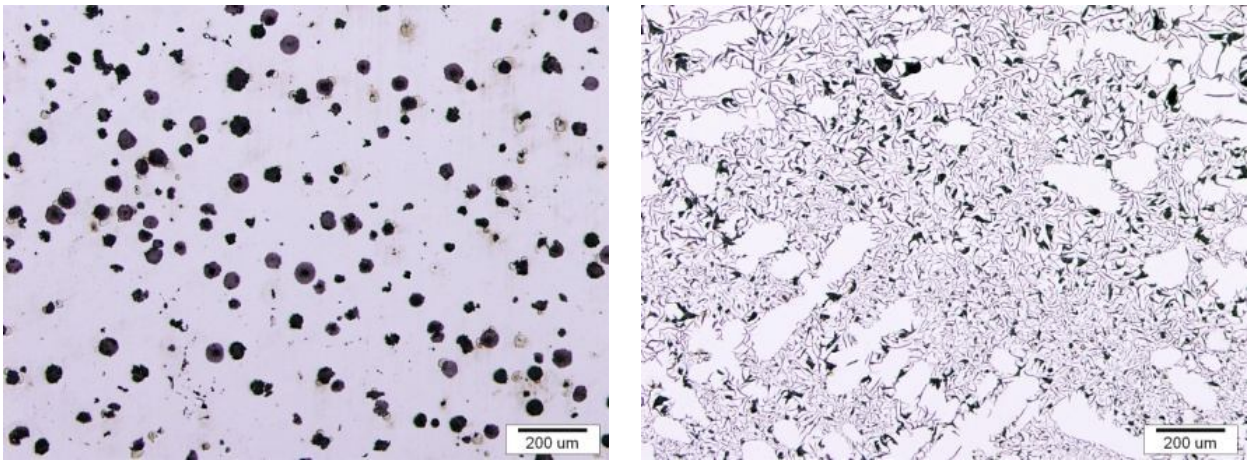
Režim DSC ispitivanja (zagrijavanja i hlađenja) prikazan je na dijagramu na slici 4.56.



Slika 4.56 Režim zagrijavanja i hlađenja pri DSC ispitivanju

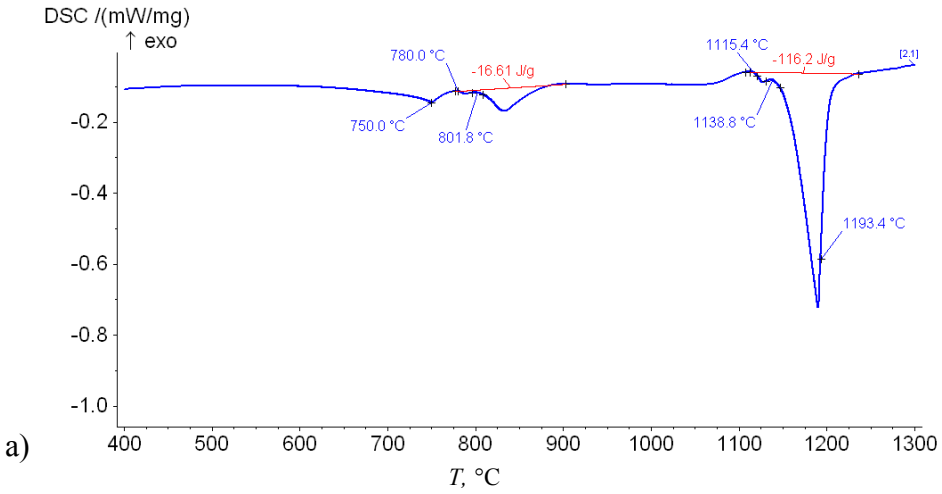
U nastavku su dani rezultati DSC analize, tj. krivulje zagrijavanja i hlađenja za svaki uzorak iz pojedinog stošca. Za svaki su uzorak prikazane i slike mikrostrukture napravljene pomoću svjetlosnog mikroskopa prije i nakon DSC analize.

Na slici 4.57 prikazana je mikrostrukture prije i nakon STA analize, a na slici 4.58 krivulje zagrijavanja i hlađenja za uzorak 5-D1.

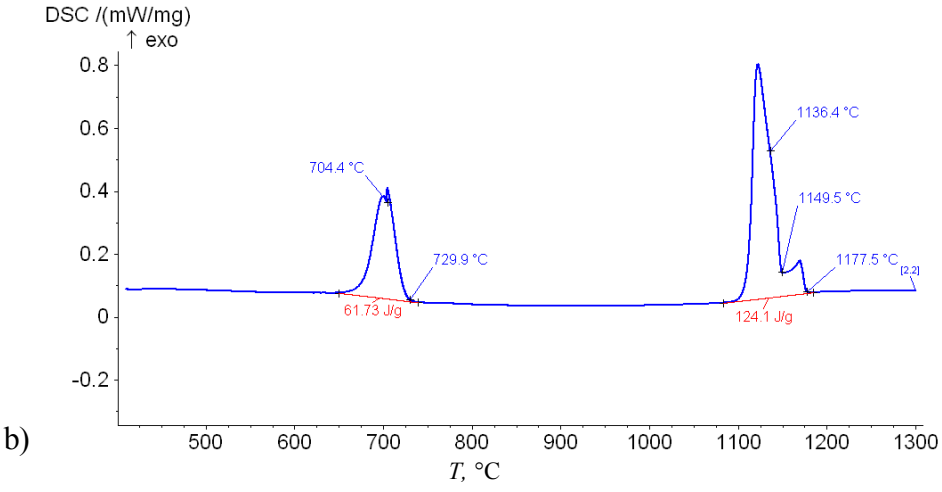


a) b)

Slika 4.57 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 5-D1



a)



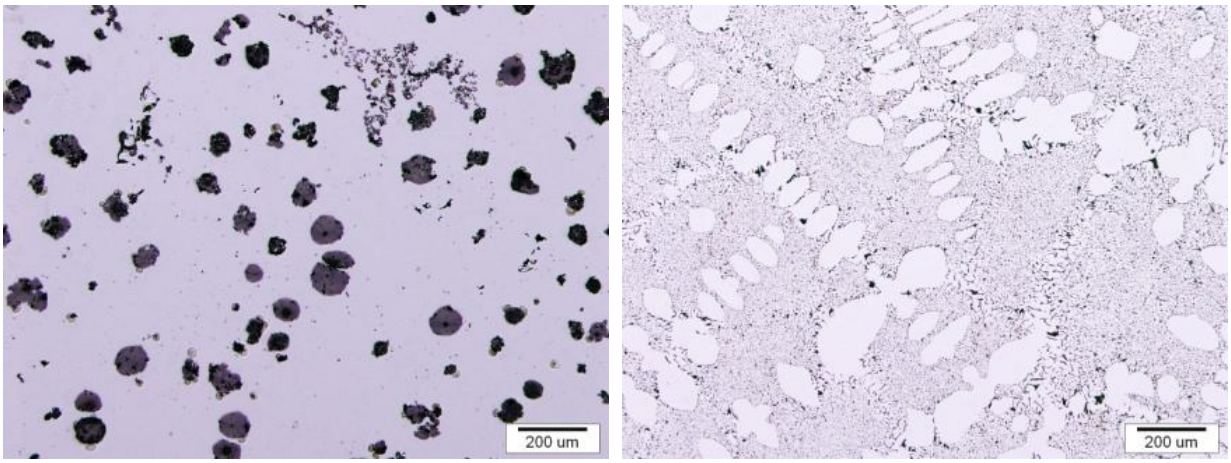
b)

Slika 4.58 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 5-D1

Iz krivulje zagrijavanja prikazane na slici 4.58 a slijedi da je tijek faznih transformacija i taljenja sljedeći. Pri temperaturi 750 °C određena je Curie temperatura (prijelaz iz magnetičnog u nemagnetično željezo), slijedi eutektoidna pretvorba pri kojoj najprije pri temperaturi 780 °C perlit (α+Fe_3C) prelazi u austenit, nakon toga pri 801,8 °C započinje eutektoidna pretvorba po stabilnom sustavu pri čemu ferit i eutektoidni grafit koji je prisutan na postojećim grafitnim česticama prelaze u austenit. Slijedi zagrijavanje austenita i grafita pri čemu se dio sekundarnog grafita rastvara u austenitu (difuzija ugljika iz grafitnih nodula u austenit). Pri temperaturi od 1115,4 °C određena je solidus temperatura. S obzirom na ravnotežni termodinamički izračun faza za dani sastav koji je prikazan na slici 4.54 pri ovoj se temperaturi počinje taliti eutektik ɣ+MgX (X=Si i/ili S). Taljenje ovog eutektika završava pri 1138,8 °C. Slijedi taljenje grafitnog eutektika (γ+G) te na kraju taljenje primarnih kristala austenita. Nakon toga je sve tekuće i dolazi do zagrijavanja taljevine [135,136].

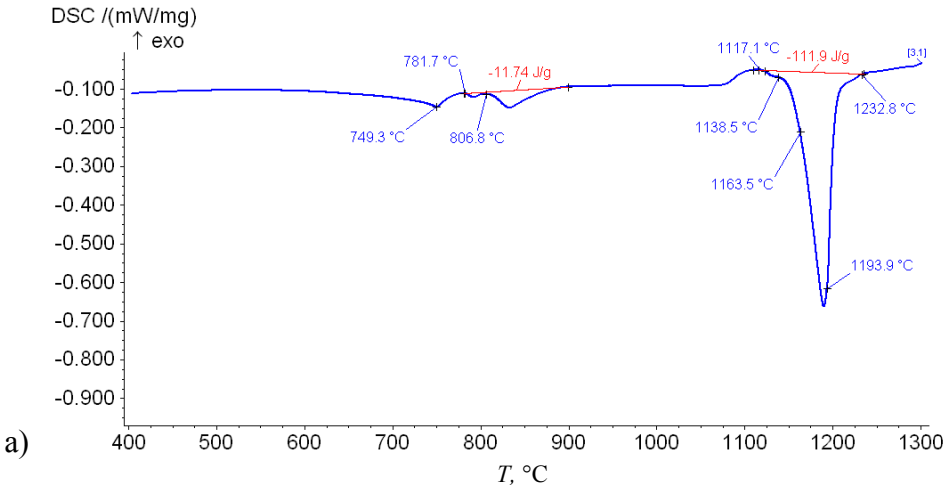
Na slici 4.58 b prikazana je krivulja hlađenja istog uzorka, a na 4.57 b pripadajuća mikrostruktura nakon završetka pokusa. Iz krivulje hlađenja prvo se uočava hlađenje taljevine. Pri 1177,5 °C dolazi do početka skrućivanja (T_L). Pri ovoj temperaturi započinje kristalizacija primarnih kristala austenita koja se završava pri 1149,5 °C. Pri temperaturi 1136,8 °C dolazi do skrućivanja preostale taljevine u austenit i grafit. Pri skrućivanju eutektika oslobodilo se 124,1 J/g latentne topline. Iz slike pripadajuće mikrostrukture vidi se da je sastav legure blago podeutektički što dokazuju dendritno oblikovana austenitna područja koja su na nižim temperaturama tijekom eutektoidne transformacije prešla samo u ferit. Eutektik je nakon izvedenog pretaljivanja značajno promjenjen. Uočava se da je zbog odgora rezidualnog magnezija došlo je do nastanka pothlađenog oblika grafita koji je pretežno lamelarne morfologije. Do odgora magnezija došlo je usprkos inertnoj atmosferi argona u uređaju za provođenje STA ispitivanja. Po završetku skrućivanja slijedi ohlađivanje mikrostrukture koja se sastoji od primarnog austenita i eutektika (γ+G). Zanimljivo je da drugi eutektik (MgX+γ) koji je zabilježen na krivulji hlađenja u ovom slučaju nije zabilježen, što dokazuje da se MgSi raspao u Mg koji je oksidirao i u Si koji je ostao u taljevini. Pri temperaturi 729,9 °C počinje eutektoidna pretvorba oba austenita (primarni i γ eutektik) u ferit i grafit.

Krivulje zagrijavanja i hlađenja uzorka 5-D2 s pripadajućim mikrostrukturama prije i nakon STA ispitivanja prikazane su na slikama 4.59 i 4.60, a uzorka 5-D3 na 4.61 i 4.62.

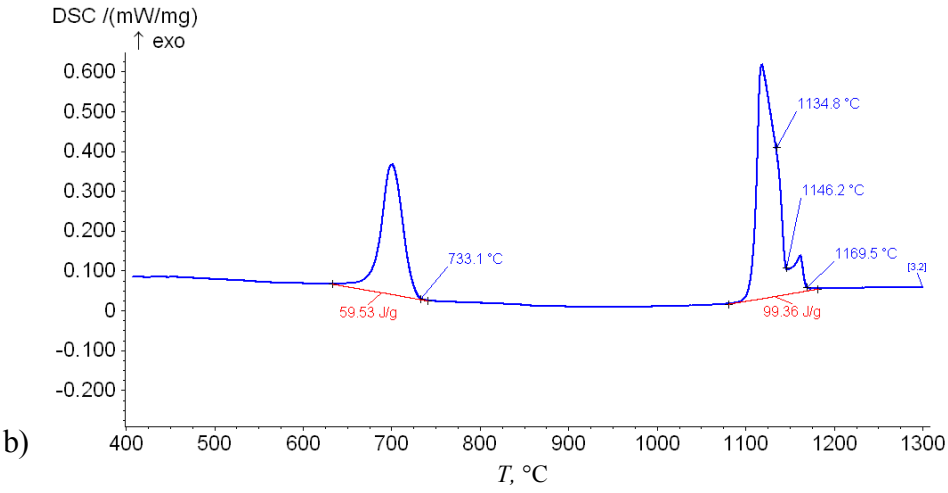


a) b)

Slika 4.59 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 5-D2

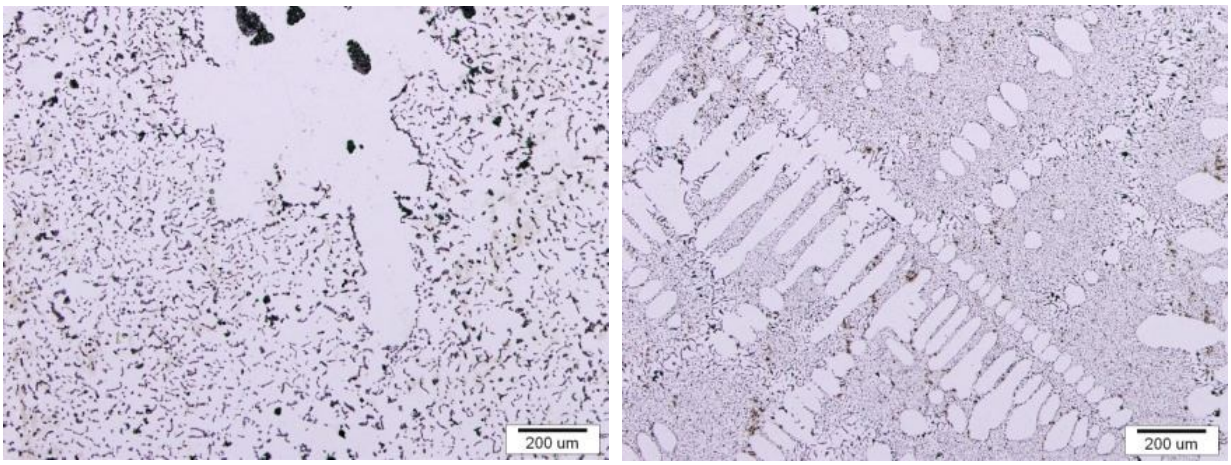


a)



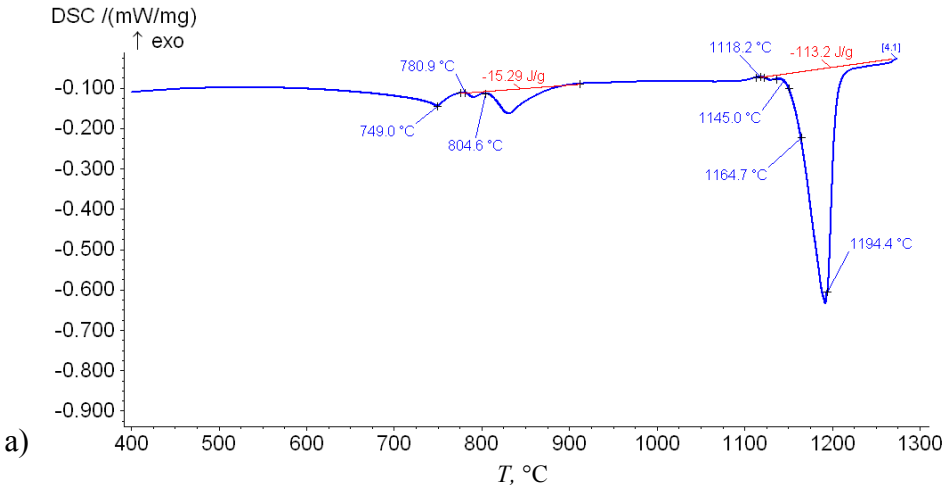
b)

Slika 4.60 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 5-D2

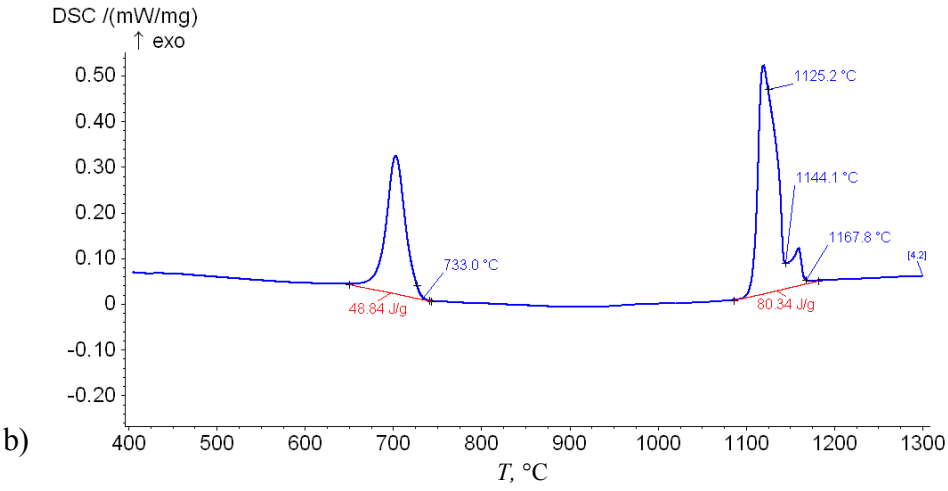


a) b)

Slika 4.61 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 5-D3



a)

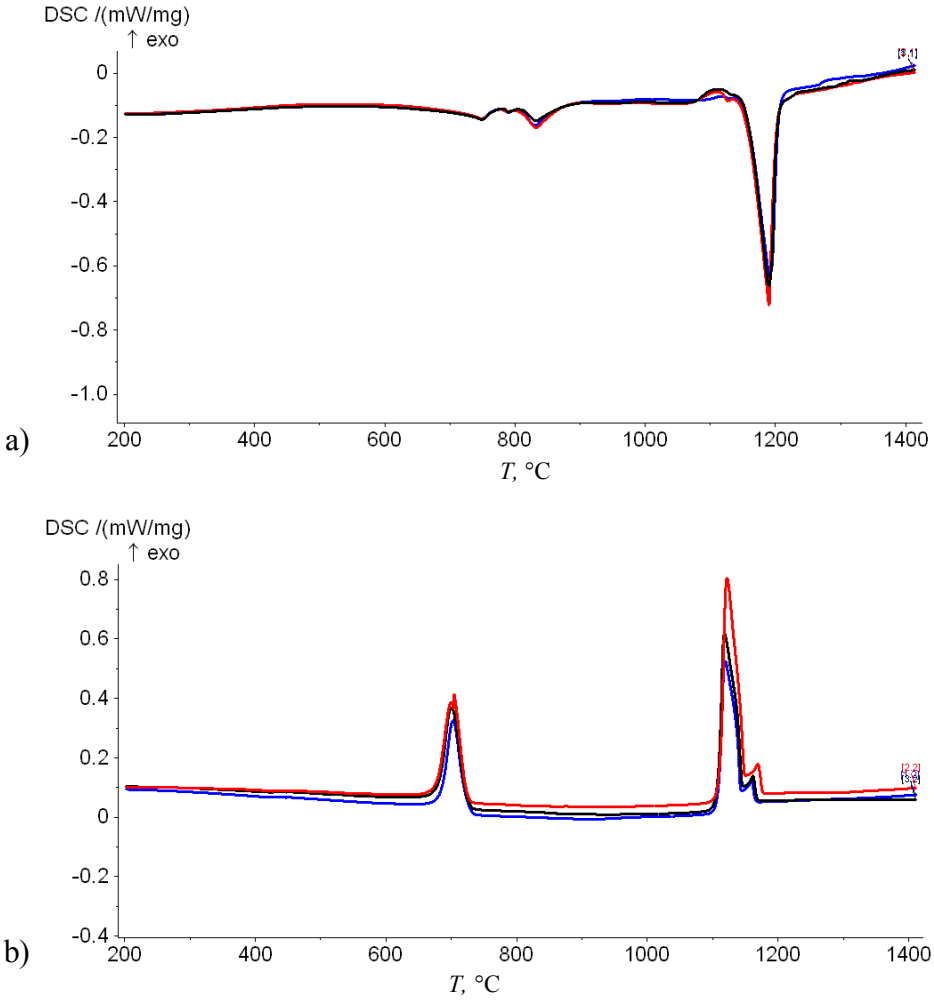


b)

Slika 4.62 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 5-D3

Krivulje zagrijavanja i hlađenja uzoraka 5-D2 i 5-D3 karakterizira postojanje istih karakterističnih temperatura, što znači da je tijek faznih transformacija i taljenja/skrućivanja pojedinih faza jednak.

Na slici 4.63 prikazana je usporedba krivulja zagrijavanja i hlađenja sva tri uzorka iz stošca 5 koja je u tekućem stanju imala isti kemijski sastav i isti nukleacijski potencijal za različito mjesto uzimanja uzoraka; rub, toplinski centar i sredina između ruba i centra.



Slika 4.63 Usporedba krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzoraka iz stošca 5 (5-D1-crvena, 5-D2- crna, 5-D3 –plava krivulja)

Iz usporednih krivulja zagrijavanja uzorka iz stošca 5 vidi se da je kvantitativni udio drugog eutektika MgX+γ različit. Sa smanjenjem brzine hlađenja u uzorcima dolazi do porasta T_S i T_E. Entalpija taljenja malo se promjenila između uzoraka. Usporedbom krivulja skrućivanja vidi se da se referentne temperature skrućivanja sa smanjenjem brzine hlađenja pomiču k nižim vrijednostima. Na isti se način smanjuje latentna toplina oslobođena tijekom

skrućivanja. Sve karakteristične temperature pri zagrijavanju i hlađenju te entalpije taljenja i skrućivanja prikazane su u tablici 4.15, odnosno 4.16.

Tablica 4.15 Značajne temperature taljenja i oslobođena energija taljenja za stožac 5

Uzorak	T_{Curie}	$T_{P\rightarrow\gamma}$	$T_{F+G\rightarrow\gamma}$	T_S	T_E	$H_{talj.}$
	°C					J/g
5-1	750	780	801,8	1115,4	1138,8	116,2
5-2	749,3	781,7	806,8	1117,1	1138,5	111,9
5-3	749	780,9	804,6	1118,2	1145	113,2

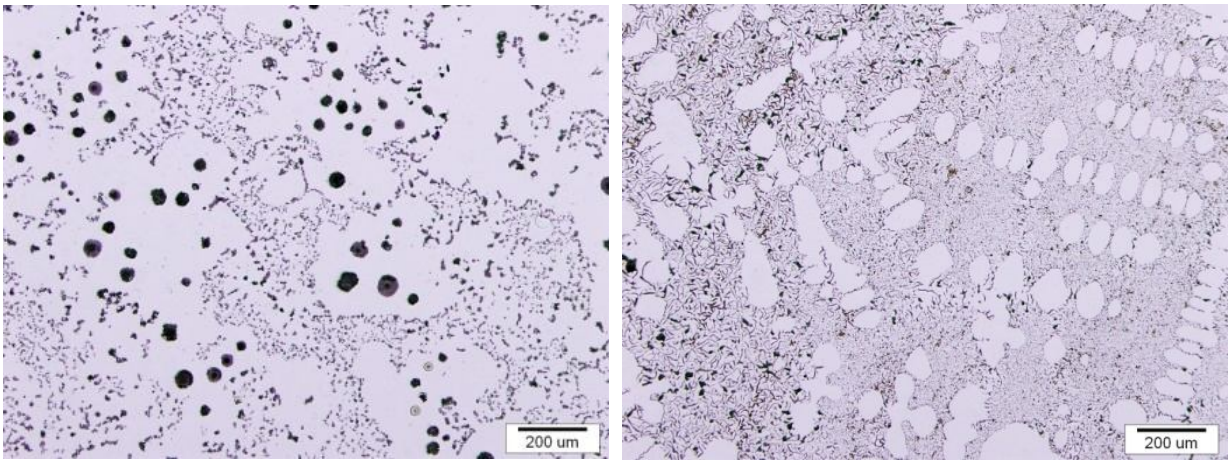
Tablica 4.16 Značajne temperature skrućivanja i oslobođena energija skrućivanja za stožac 5

Uzorak	T_L	T_E	$T_{E'}$	$T_{eutektoid}$	$H_{skr.}$
	°C				J/g
5-1	1177,5	1149,5	1136,4	729,9	124,1
5-2	1169,5	1146,2	1134,8	733,1	99,4
5-3	1167,8	1144,1	1125,2	733	80,3

Pregledom slika mikrostrukture prije STA ispitivanja jasno se uočava da se udio chunky grafita u ovim uzorcima povećava od ruba prema sredini. Tako uzorak 5-D3 pokazuje praktično 100 % grafitnog eutektika koji ima morfologiju chunky grafita, dok uzorak 5-D1 ima mikrostrukturu pravilnog nodularnog lijeva. Isto tako postoje razlike u mikrostrukturi uzoraka nakon provedenog ispitivanja. Nakon ispitivanja mikrostruktura se sastoji od primarnog dendritnog austenita i pothlađenog grafita s određenim udjelom nepravilno raspoređenih nakupina grafita. Uzorak 5-D1 ima grubu morfologiju pothlađenog grafita, uzorak 5-D2 mješovitu (više sitnijeg nego grubog pothlađenog grafita), a uzorak 5-D3 najsitniju morfologiju. Što je pothlađeni grafit sitniji to je i manje nakupina grafita.

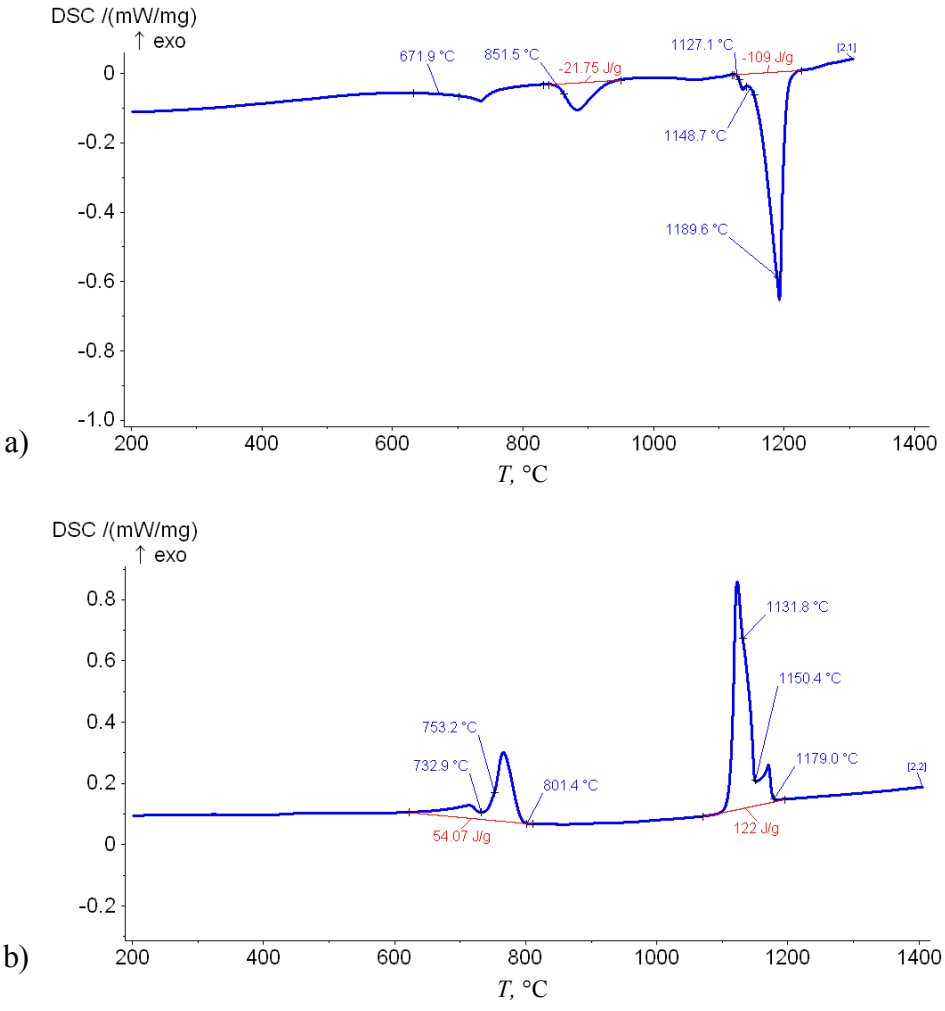
Na temelju rezultata DSC analize i analize metalografskih slika uzoraka može se zaključiti da što se manje entalpije oslobodi tijekom skrućivanja to je pothlađeni grafit sitniji. U uzorku 5-D3 s najsitnijom morfologijom pothlađenog grafita vrijednost oslobođene entalpije skrućivanja iznosi 80,3 J/g, u uzorku u 5-D2 99,4 J/g, a u uzorku 5-D1 (100% nodularni grafit, odnosno najgrublji pothlađeni grafit) 124,1 J/g. Isti zaključak vrijedi za karakteristične temperature skrućivanja. U tablici 4.15 navedena je također temperatura početka eutektoidne pretvorbe. U uzorku 5-D1 koji na sobnoj temperaturi nakon izvedenog STA ispitivanju ima najnižu temperaturu eutektoidne transformacije, Tα = 729, 9 °C uočen je najgrublje oblikovan eutektik lamelarne morfologije (difuzijski putevi za transport ugljika iz austenita na grafitne čestice su udaljeniji, u usporedbi s uzorcima 5-D2 i 5-D3)

Na slikama 4.64-4.69 prikazane su krivulje zagrijavanja i hlađenja s pripadajućim mikrostrukturama uzoraka iz stošca 6, EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si.

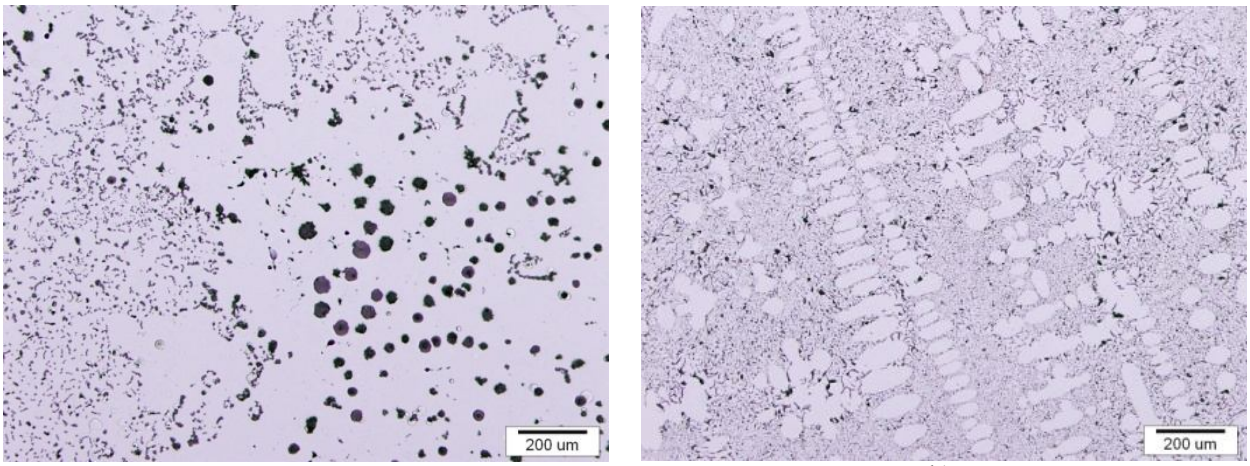


a) b)

Slika 4.64 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 6-D1

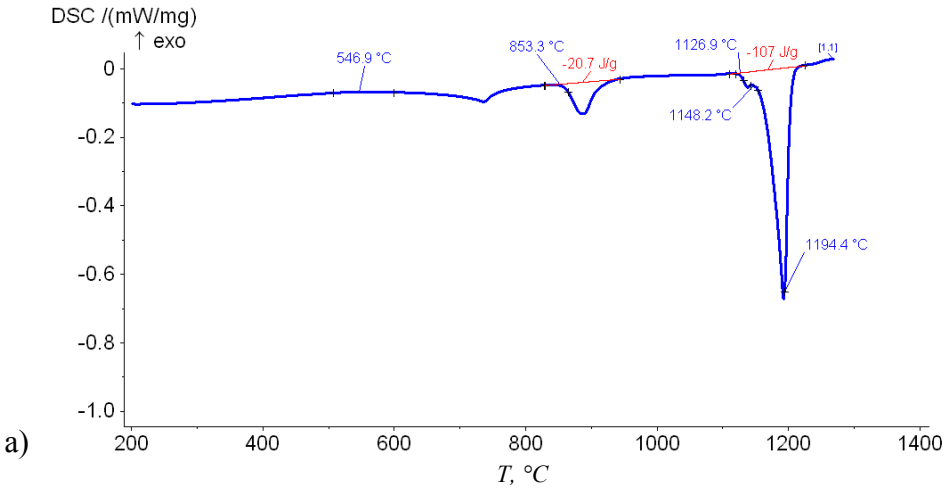


Slika 4.65 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 6-D1

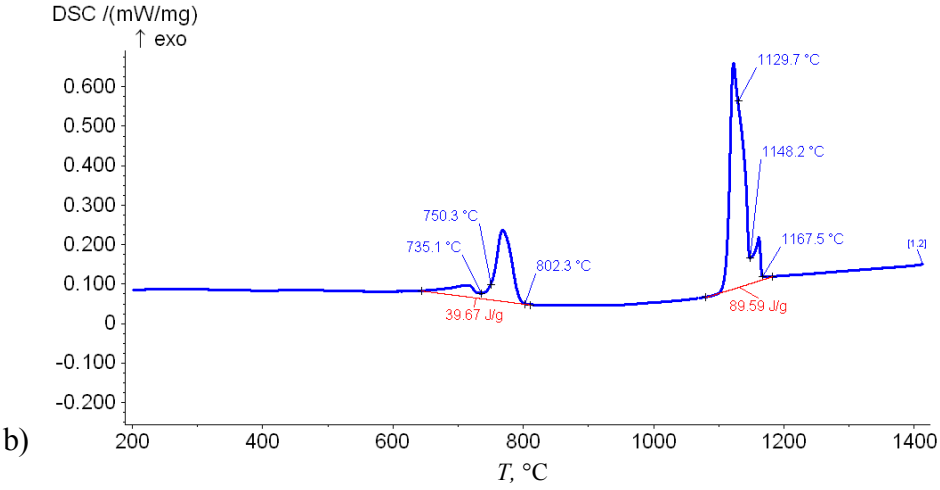


a) b)

Slika 4.66 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 6-D2

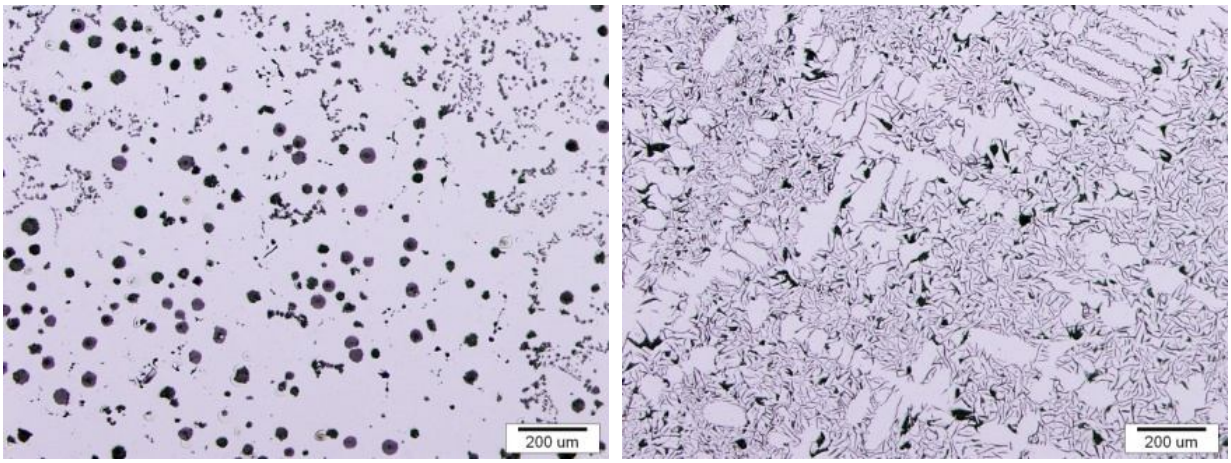


a)



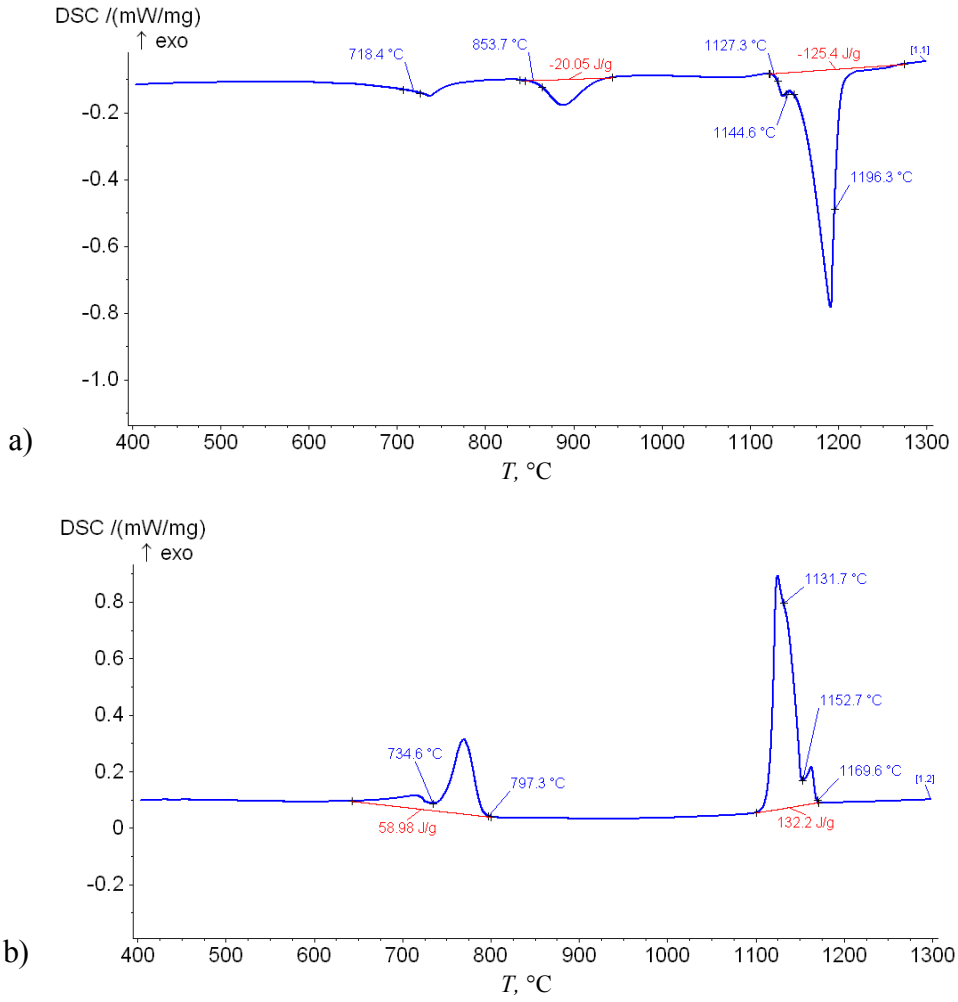
b)

Slika 4.67 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 6-D2



a) b)

Slika 4.68 Mikrostruktura a) prije i b) nakon DSC analize uzorka 6-D3



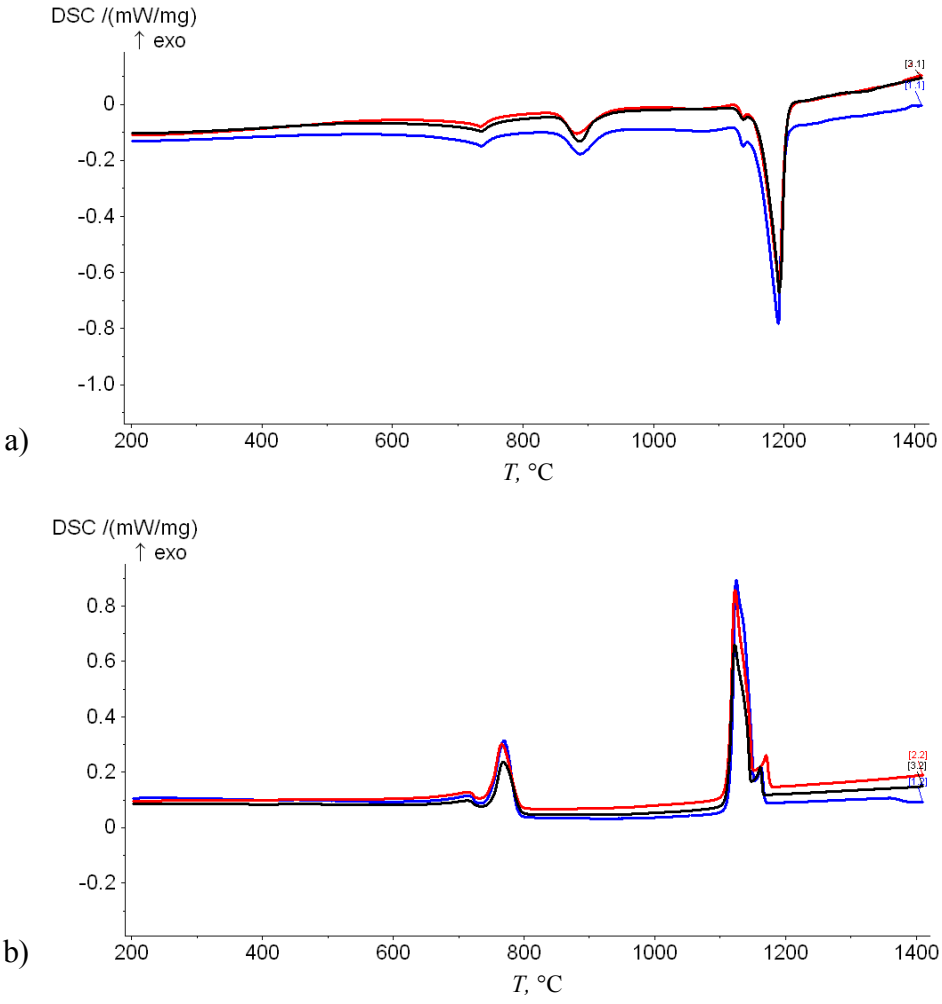
a)

b)

Slika 4.69 DSC krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzorka 6-D3

Analizom krivulja zagrijavanja i hlađenja uzoraka iz stošca 6 može se uočiti da uzorci prolaze kroz iste fazne transformacije i tijek taljenja/skrućivanja kao uzorci iz stošca 5. Osnovna je razlika u odnosu na uzorke iz stošca 5 što su temperature eutektoidne transformacije pomaknute prema višim vrijednostima što je uzrokovao povišeni udio Si. Isto tako slabije su na krivulji zagrijavanja izraženi vrhovi pretvorbe perlita i ferita u austenit. Često se puta ova dva vrha preklapaju [136]. Zbog toga je teško točno definirati temperaturu kraja eutektoidne pretvorbe perlita u austenit i početka transformacije ferita u austenit i grafit. Pri zagrijavanju je i u slučaju ovog stošca zamijećeno postojanje drugog eutektika kojeg pri ponovnom hlađenju nema.

Na slici 4.70 prikazana je usporedba krivulja zagrijavanja i hlađenja uzoraka iz stošca 6, a u tablicama 4.17 i 4.18 karakteristične temperature zagrijavanja, odnosno hlađenja te entalpije taljenja i skrućivanja.



Slika 4.70 Usporedba krivulja a) zagrijavanja i b) hlađenja uzoraka iz stošca 6 (6-D1 - crvena, 6-D2 - crna, 6-D3 - plava krivulja)

Tablica 4.17 Značajne temperature taljenja i oslobođena energija za stožac 6

Uzorak	T_{Curie}	$T_{P\rightarrow\gamma}$	$T_{F+G\rightarrow\gamma}$	T_S	T_E	$H_{talj.}$
	°C					J/g
6-1	671,9		851,5	1127,1	1148,7	109
6-2	546,9		853,3	1126,9	1148,2	107
6-3		718,4	853,7	1127,3	1144,6	125,4

Tablica 4.18 Značajne temperature skrućivanja i oslobođena energija za stožac 6

Uzorak	T_L	T_E	$T_{E'}$	$T_{eutektoid}$	$H_{skr.}$
	°C				J/g
6-1	1179	1150,4	1131,8	801,4	122
6-2	1167,5	1148,2	1129,7	802,3	89,6
6-3	1169,6	1152,7	1131,7	797,3	132,2

Usporedbom krivulja zagrijavanja uzoraka iz stošca 6 može se vidjeti da između karakterističnih temperatura taljenja uzorka 6D-1 i 6-D2 nema značajnih razlika, uzorak 6-D2 ima nešto niže vrijednosti temperatura T_S i T_E. Entalpija taljenja uzorka 6-D2 (107 J/g) je također nešto niža nego kod 6-D1 (109 J/g). Uzorak 6-D3 u odnosu na 6-D1 i 6-D2 ima značajno nižu vrijednost T_E te višu vrijednost entalpije taljenja, 125,4 J/g.

Iz usporednih krivulja skrućivanja uzoraka iz stošca 6 slijedi da se karakteristične temperature skrućivanja značajno razlikuju između uzoraka, isto kao i entalpija skrućivanja.

Vrijednosti iz obiju grupa krivulja uvelike ovise o polaznoj i konačnoj mikrostrukturi. Što je više grafitnog eutektika nodularne morfologije prije provedenog ispitivanja u mikrostrukturi to je entalpija taljenja veća. Nakon provedenog ispitivanja takva mikrostrukura rezultira nastankom grubljeg pothlađenog grafita pretežno listićave (lamelarne) morfologije. Sukladno tome i rezultatima dobivenima ispitivanjem uzoraka iz stošca 5 slijedi da je onda i entalpija skrućivanja pri takvoj mikrostrukturi veća. Razlike u vrijednostima entalpije skrućivanja izraženije su u odnosu na entalpiju skrućivanja obzirom na promjene u grafitnoj morfologiji.

U uzorcima 6-D1 i 6-D2 prije provedenog ispitivanja grafitni eutektik ima podjednak udio nodularne i chunky morfologije. U uzorku 6-D3 prije ispitivanja prevlada grafitni eutektik nodularne morfologije, chunky grafit je prisutan u vrlo malom udjelu pa su i temperatura početka taljenja eutektika (γ + G) te entalpija taljenja drugačije u odnosu na 6-D1 i 6-D2. T_E je niža za približno 4 °C, a $H_{talj.}$ značajno viša, za približno 16 J/g, što se može vidjeti iz tablice 4.17.

Analizom slika mikrostrukture može se zaključiti da se mikrostruktura uzoraka nakon hlađenja sastoji od primarnih austenitnih dentrita i grafitnog eutektika koji ima morfologiju pothlađenog lamelarnog grafita, isto kao kod stošca 5. Radi se o blago podeutektičkoj leguri. Što je više chunky grafita prisutnog u mikrostrukturi prije DSC analize, to je pothlađeni grafit sitniji. U uzorku 6-D3 prije ispitivanja prevladava nodularni grafit pa je nakon ispitivanja pothlađeni grafit najgrublji. Do razlike u mikrostrukturi između uzoraka prije i nakon DSC analize dolazi zbog toga što je tijekom ponovnog zagrijavanja došlo do odgora magnezija pa u taljevini više nema uvjeta za stvaranje nodularnog grafita te se grafit izlučuje u obliku lamelarnog pothlađenog grafita. Udio rezidulanog magnezija smanjio se na 0,01 % - 0,02 %.

Međusobnom usporedbom krivulja zagrijavanja i hlađenja iz stožaca 5 i 6 može se zaključiti da stožac 6 ima općenito veći nukleacijski potencijal. Razlog je povećanje udjela Si.

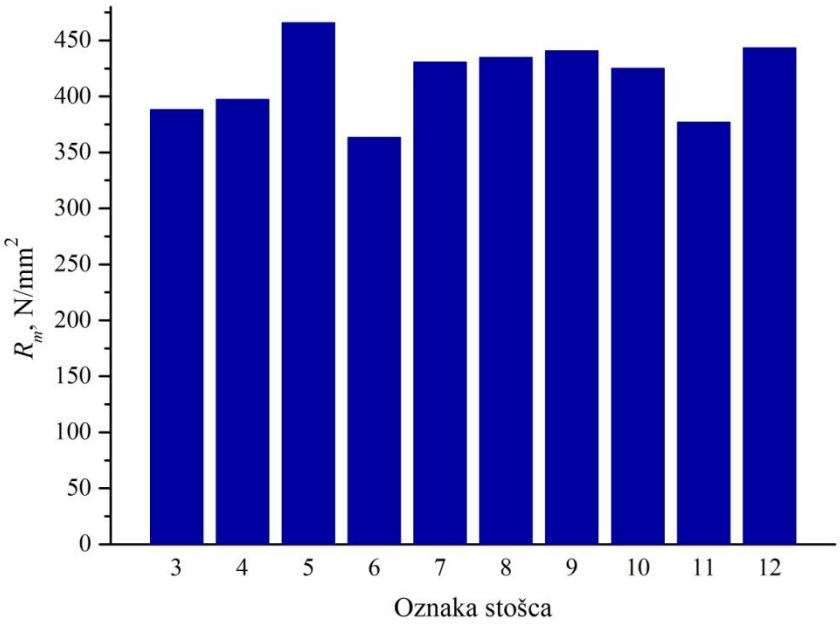
4.10 Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja

U tablici 4.19 dani su rezultati statičkog vlačnog ispitivanja. Prikazane su vrijednosti izmjerene na tri epruvete iz pojedinog stošca i to R_m, $R_{p0,2}$ i A_5.

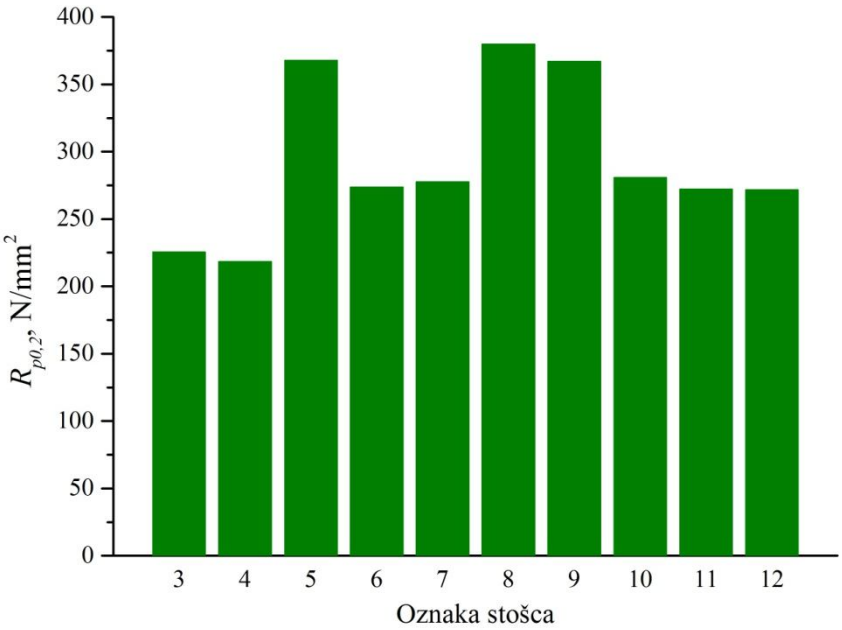
Tablica 4.19 Rezultati statičkog vlačnog ispitivanja

Oznaka uzorka	R_m N/mm^2	$R_{p0,2}$ N/mm^2	A_5 %	Napomena
3-1	387,21	224,95		lom izvan L_0
3-2	390,07	224,69	11,00	
3-3	387,61	227,22	10,25	
4-1	393,74	208,29	18,70	
4-2	398,78	220,22	21,10	
4-3	399,67	226,97	19,75	
5-1	457,69	360,37	2,40	
5-2	457,54	380,82	3,13	
5-3	482,74	362,34	4,75	
6-1	342,49	269,98		lom izvan L_0
6-2	343,58	275,08	1,20	
6-3	404,52	276,37		lom izvan L_0
7-1	387,20	308,10		lom izvan L_0
7-2	445,70	100,60		lom izvan L_0
7-3	459,40	424,72	5,63	
8-1	448,72	392,26		lom izvan L_0
8-2	459,42	359,17	3,95	
8-3	396,38	388,30		lom izvan L_0
9-1	455,58	369,10	3,03	
9-2	395,46	348,23		lom izvan L_0
9-3	481,05	384,00	5,10	
10-1	418,64	276,95	6,68	
10-2	419,77	278,30	7,13	
10-3	436,75	277,09	10,25	
11-1	382,38	272,92		lom izvan L_0
11-2	359,86	273,39		lom izvan L_0
11-3	389,28	270,64	4,55	
12-1	426,03	273,18		lom izvan L_0
12-2	451,34	273,05		lom izvan L_0
12-3	453,56	269,09		lom izvan L_0

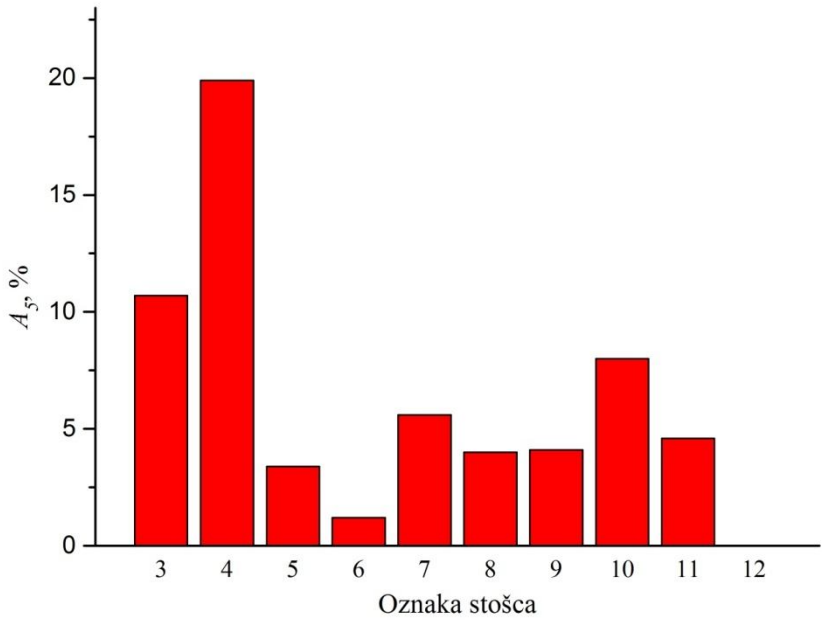
Na slikama 4.71 – 4.73 prikazane su srednje vrijednosti vlačne čvrstoće, konvencionalne granice razvlačenja i istezljivosti za stošce 4 -12.



Slika 4.71 Srednje vrijednosti vlačne čvstoće



Slika 4.72 Srednje vrijednosti konvencionalne granice razvlačenja



Slika 4.73 Srednje vrijednosti istezanja

Sve epruvete za statičko vlačno ispitivanje uzete su iz toplinskog centra odljevka (stošca). Na temelju rezultata u tablici 4.19 i prikaza srednjih vrijednosti vlačne čvrstoće može se vidjeti da su vrijednosti vlačne čvrstoće u stošcima 3, 4, 6 i 11 ispod minimalne normom propisane vrijednosti – 400 N/mm^2. Iako u uzorku 3 nije uočeno pristustvo chunky grafita ni na makro ni na mikrorazini, vrijednost vlačne čvrstoće je ispod 400 N/mm^2. U uzorku 4 uočen je mali udio chunky grafita, puno manji nego u uzorcima 6, odnosno 11, međutim, vrijednosti vlačne čvrstoće ne padaju proporcionalno kako raste udio chunky grafita.Veza između udjela chunky grafita i vlačne čvrstoće nije uočljiva ni kod drugih uzoraka, iako se udjeli chunky grafita značajno mijenjaju (tablica 4.10). Najviše vrijednosti vlačne čvrstoće uočene su u stošcu 5 (približno 480 N/mm^2), a najniže u stošcu 6 (približno 340 N/mm^2), to je ujedno stožac koji ima najveći udio chunky grafita u strukturi. Iako se u literaturi navodi izrazito negativan utjecaj chunky grafita na vlačnu čvrstoću, prema [4,12] vrijednosti vlačne čvrstoće mogu pasti i na 60 % vrijednosti postignutih bez chunky grafita u mikrostrukturi, u ovom ispitivanju to nije slučaj. Povećanje vlačne čvrstoće u stošcima 5 – 12, u odnosu na stošce 3 i 4 vjerojatno je uzrokovano povišenjem udjela silicija, odnosno nikla, pošto i jedan i drugi element povisuju vrijednosti vlačne čvrstoće i granice razvlačenja u feritnom nodularnom lijevu [28,29]. Pritom je bitno napomenuti da povišenje udjela nikla nema negativan utjecaj na istezljivost, dok silicij u udjelima iznad 3 % ima [31].

Vrijednosti $R_{p0,2}$ kreću se između približno 200 N/mm^2 i 400 N/mm^2. Izuzetak je vrijednost od 100,6 N/mm^2 izmjerena na uzorku 7-2. Najniže vrijednosti zabilježene su u

stošcima 3 i 4, a najviše u 5, 8 i 9 (približno 370 N/mm^2). Na temelju rezultata može se zaključiti da chunky grafit nema utjecaja na ovo svojstvo, što je u skladu s literaturom [4-12,21].

Istezljivost nije određena za epruvete kod kojih je došlo do loma izvan L_0 područja. Prema [7] do pucanja je došlo zbog mikroporoznosti skupljanja. Zadovoljavajuća vrijednost istezljivosti postignuta je jedino kod stošca 4 i ona iznosi prosječno 20 %. Za stožac 3 vrijednosti istezljivosti su za 42 % niže nego kod stošca 4. U stošcima s povišenim udjelom silicija istezljivost se kreće u granicama od 1 % do 5 %. Najniža vrijednost određena je kod stošca 6; A_5 = 1,2 %. To je stožac koji ima najveći udio chunky grafita. U stošcima kojima je dodan nikal, vrijednosti istezljivosti kreću se između 2,5 % i 10 %. Najniže su zabilježene u stošcu 5, srednja vrijednost istezljivosti tu iznosi 3,4 %. Općenito su vrijednosti istezljivosti nešto više nego kod stožaca s povišenim udjelom silicija, što se vidi i na slici 4.73. Kao što se može vidjeti iz rezultata, chunky grafit je negativno utjecao na istezljivost, u svim uzorcima ona se snizila za 50 % do 90 % u odnosu na uzorke s nodularnom morfologijom grafita. Ovakav značajan pad, tj. uzorci gotovo da nemaju istezljivost, u skladu je s [4,12].

Nakon statičkog vlačnog ispitivanja analizirane su prijelomne površine epruveta za statičko vlačno ispitivanje. Uočeno je postojanje tamnih mrlja različitih veličina koje prema [7,8,11] odgovaraju chunky grafitu.

Na slici 4.74 prikazane su prijelomne površine epruveta za statičko vlačno ispitivanje.

uzorak 4-2 uzorak 5-3 uzorak 6-2

Slika 4.74 Prijelomne površine epruveta za statičko vlačno ispitivanje

Mikrostrukturnom analizom ustanovljeno je da tamna područja predstavljaju chunky grafit te da veličina područja odgovara udjelu chunky grafita.

5. ZAKLJUČAK

Odliveni su ispitni uzorci oblika stošca dimenzija Φ 300 mm × 350 mm. U ispitivanju su korištene tri grupe ispitnih taljevina, EN-GJS-400-15, EN-GJS-400-15 s 3,5 % Si te EN-GJS-400-18 s 0,7 % Ni. Svakoj je grupi taljevina variran udio bizmuta na tri razine. Na temelju rezultata ispitivanja utjecaja brzine hlađenja i dodatka Ce i Bi, te povišenog udjela Si i dodatka Ni na morfologiju grafita i mehanička svojstva debelostijenih odljevaka od nodularnoga lijeva može se zaključiti:

- Upotrebom programskog paketa ProCAST® može se vrlo dobro simulirati lijevanje i skrućivanje stošca te se na temelju rezultata skrućivanja može definirati brzina hlađenja u svakoj točci s vrlo velikom točnošću.
- Na temelju rezultata metalografske analize može se zaključiti da je postignuta nodularnost u svim uzorcima ispod vrijednosti propisane normom EN 1563:2012-3. Niže vrijednosti nodularnosti određene su u uzorcima u kojima se pojavio chunky grafit ili neki drugi oblik degeneriranog grafita.
- Način cijepljenja (u lonac ili u mlaz) u ovom radu ne utječe u značajnoj mjeri na mikrostrukturna svojstva. U uzorcima iz prve grupe ispitnih taljevina najveći utjecaj na mikrostrukturu ima brzina hlađenja; što je brzina hlađenja manja, svojstva su lošija. Dodatak 0,01 % Bi negativno je utjecao na mikrostrukturna svojstva grafita i pri cijepljenju u lonac i u mlaz.
- Povišenje udjela silicija s 2 % na 3,5 % negativno utječe na sferoidalnu morfologiju grafita. Silicij je uzrokovao nastanak chunky grafita i to u vrlo velikom udjelu, po čitavom poprečnom presjeku stošca.
- Dodavanjem bizmuta taljevini s povišenim udjelom silicija dolazi do smanjenja udjela područja zahvaćenog chunky grafitom; što je veći udio dodanog bizmuta, to je udio chunky grafita manji.
- Dodatak 0,7 % nikla također promovira nastanak chunky grafita, međutim, na temelju rezultata slijedi da nikal nije toliko snažan promotor chunky grafita kao silicij. Iako dodatak bizmuta smanjuje udio područja zahvaćenog chunky grafitom, on negativno utječe na sferoidalnu morfologiju grafita smanjujući broj i veličinu pravilnih nodula. Ne preporučuje se dodavati bizmut ovoj grupi taljevina radi sprječavanja stvaranja chunky grafita.

- Chunky grafit se pojavljuje na mjestima u stošcu gdje je brzina hlađenja manja od 0,035 K/s. Ne pojavljuje se koncentrirano u toplinskom centru odljevka, već je nepravilno raspoređen po poprečnom presjeku. Chunky grafit je nepravilno raspoređen i unutar zahvaćenog područja. Što je veći udio chunky grafita to su njegove nakupine raspršenije unutar zahvaćenog područja.
- Chunky grafit se pojavljuje najčešće u obliku eutektičkih ćelija ili rjeđe u interćelijastom obliku. Potvrđen je rast u smjeru c-osi piramidalnim mehanizmom rasta. Postojanje prijelaznih oblika grafita dokazuje da je chunky grafit progresivno degenerirana morfologija nodule grafita nastala zbog učestalog grananja uslijed promjene lokalnih uvjeta tijekom skrućivanja.
- Prema obliku i položaju ćelija chunky grafita u blago nadeutektičkim legurama nodularnog lijeva može se zaključiti da eutektičke ćelije chunky grafita nastaju tijekom druge faze eutektičkog skrućivanja. Prvo se iz taljevine pri T_L izlučuju primarne nodule grafita, nakon toga slijedi početna faza eutektičkog skrućivanja tijekom koje precipitiraju i rastu austenitni dendriti obavijajući pritom primarne grafitne nodule. Slijedi druga faza eutektičkog skrućivanja tijekom koje dolazi do nukleacije i rasta ćelija chunky grafita te nukleacije i rasta eutektika austenit - nodularni grafit. Predloženi slijed skrućivanja vrlo je sličan teoriji rasta chunky grafita prema Zhou. Na temelju rezultata metalografske analize također se može zaključiti da ni u nodularnom lijevu podeutektičkog sastava chunky grafit u pravilu ne nastaje na mjestima koja zadnja skrućuju.
- EDS analizom prijelaznih oblika grafita nakon dubokog nagrizanja nisu detektirane nikakve mikrosegregacije ili prisustvo elemenata u tragovima koji bi mogli dovesti do promjene u mehanizmu rasta. Razlog nemogućnosti detektiranja elemenata u tragovima su njihove vrlo male koncentracije. Udjeli bizmuta općenito se teško određuju zbog velike sklonosti odgoru ovog elementa.
- Detektirani su uključci u svim oblicima grafita, no s obzirom na oblik i kemijski sastav može se zaključiti da ovi uključci ne predstavljaju nukleacijsko mjesto grafita.
- Na temelju rezultata DSC analize može se zaključiti da prilikom pretaljivanja uzoraka dolazi do značajne promjene morfologije eutektika što je uzrokovano odgorom magnezija.
- Na temelju rezultata DSC analize i analize metalografskih slika uzoraka može se zaključiti da što je više grafitnog eutektika nodularne morfologije prije provedenog

ispitivanja u mikrostrukturi to je entalpija taljenja veća. Nakon provedenog ispitivanja takva mikrostruktura rezultira nastankom grubljeg pothlađenog grafita pretežno lamelarne morfologije. Također, što se manje entalpije oslobodi tijekom skrućivanja to je pothlađeni grafit sitniji.

- Statičkim vlačnim ispitivanjem utvrđeno je da pojava chunky grafita dovodi do izrazitog smanjenja istezljivosti. Na vlačnu čvrstoću i konvencionalnu granicu razvlačenja chunky grafit nema značajan utjecaj. Općenito, niže vrijednosti mehaničkih svojstava rezultat su utjecaja smanjenja brzine hlađenja na promatrana svojstva. Naime, svi su uzorci za statičko vlačno ispitivanje uzimani iz toplinskog centra odljevka.

- Na temelju rezultata ovog rada može se zaključiti da je dodatkom povoljnog udjela bizmuta taljevini s povišenim udjelom silicija (elementa koji promovira tvorbu chunky grafita) moguće spriječiti nastanak nepoželjnih oblika grafita, prije svega chunky grafita čime je potvrđena prva hipoteza.
- Moguće je definirati matematički model za procjenu udjela područja chunky grafita u ovisnosti od brzine hlađenja i kemijskog sastava, čime je potvrđena druga hipoteza. Također je moguće definirati utjecaj udjela silicija i nikla. Međutim, kako je navedeno u literaturi i na temelju rezultata ovog ispitivanja stoji da je chunky grafit lokalna greška i pri interpretaciji rezultata treba uzeti u obzir i veličinu uzorka i mjesto uzimanja uzorka. Dobiveni matematički model ovisnosti udjela područja chunky grafita o brzini hlađenja i kemijskom sastavu (Ce, Bi, Si, Ni) za ovo ispitivanje glasi:

$$f_{chg}(v_{hl}, x_{Si}, x_{Ni}, x_{Bi}) = a_o + a_1 v_{hl} + a_2 x_{si} + a_3 x_{Ni} + a_6 x_{Si}^2 + a_7 x_{Ni}^2 + a_8 x_{Bi}^2 + a_{13} x_{Si} x_{Bi} + a_{14} x_{Ni} x_{Bi}$$

Navedeni izraz vrijedi za sljedeće uvjete:

$$f_{chg} = \begin{cases} = 0, ako\ f_{chg} < 0 \\ = 100, ako\ f_{chg} > 100 \\ = f_{chg} \end{cases}$$

Iz svega proizlazi da je kod debelostijenih odljevaka od nodularnoga lijeva vrlo bitno definirati omjer između cerija i bizmuta, osobito kada je prisutan povišeni udio silicija ili nikla, radi dobivanja kvalitetnih odljevaka sa zadovoljavajućim mehaničkim svojstvima. Pošto se ne preporuča izbjegavati dodatak cerija ili drugih elemenata rijetkih zemalja radi pozitivnog utjecaja na broj nodula i nodularnost, potrebno je njihov negativan utjecaj neutralizirati dodatkom povoljnog udjela subverzivnih elemenata. U daljnjim istraživanjima potrebno je u omjer uključiti i ostale subverzivne elemente te točno definirati njihovo djelovanje na morfologiju grafita. Nadalje, potrebno je daljnje istraživanje mehanizma nastanka chunky grafita.

6. LITERATURA

[1] R. Elliott: Cast Iron Technology, Butterworths, London, 1988.

[2] C. Labrecque, M. Gagné, Review: Ductile Iron: Fifty Years of Continuous Development, Canadian Metallurgical Quarterly, 37 (1998), 343-378.

[3] J. Riposan, M. Chisamera, S. Stan: Performance of heavy ductile iron castings for windmills, China Foundry, 5 (2010), 163-170.

[4] K. Hartung, O. Knustad, K. Wardenaer: Chunky graphite in ductile cast iron castings-Theories and examples, Indian Foundry Journal, 55 (2009), 25-29.

[5] P. Ferro, A. Fabrizi, R. Cervo, C. Carollo: Effect of inoculant containing rare earth metals and bismuth on microstructure and mechanical properties of heavy-section near-eutectic ductile iron castings, Journal of Materials Processing Technology, 213 (2013), 1601-1608.

[6] I. Asenjo, P. Larranaga, J. Sertucha, R. Suarez, J.-M. Gomez I. Ferrer, J. Lacaze: Effect of mould inoculation on formation of chunky graphite in heavy section spheroidal graphite cast iron parts, International Journal of Cast Metals Research, 20 (2007), 319-324.

[7] R. Källbom, K. Hamberg, L. E. Björkegren: Chunky Graphite - Formation and Influence on Mechanical Properties in Ductile Cast Iron, Proceedings of the Gjutdesign 2005, Espoo, Finska, 2005.

[8] S. Liang, G. Erjun, T. Changlong: Effect of Bi on graphite morphology and mechanical properties of heavy section ductile cast iron, China Foundry, 2 (2014) 11, 125-131.

[9] H. Löblich: Einfluss der Keimbildungsbedinungen auf die Entstehung von Chunky-Graphit in dickwandigen Gusseisen mit Kuglegraphit EN– GJS, Giesserei, 93 (2006), 28 – 41.

[10] J. Lacaze, L. Magnusson, J. Sertucha: Review of microstructural features of chunky graphite in ductile cast irons, 2013 Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron, Nashville, SAD, 2013.

[11] R. Källbom, K. Hamberg, M. Wessen, L.-E. Bjorkegren: On the solidification sequence of ductile iron castings containing chunky graphite, Materials Science and Engineering A, 413-414 (2005), 346-351.

[12] H. Loblich: Effect of nucleation condition on the development of chunky graphite in heavy ductile iron castings, Giessereiforschung 58 (2006) 3, 2-11.

[13] H. Nakae, S. Jung, H.-C. Shin: Formation mechanism of chunky graphite and its preventive measures, Journal of Materials Science & Technology, 24 (2008), 289-295.

[14] M. Gagné, C. Labrecque: Microstrustural Defects in heavy section ductile iron castings: formation and effect on properties, AFS Transactions, 117 (2009), 561-571.

[15] P. Ferro, P. Lazzarin, F. Berto: Fatigue properties of ductile iron containing chunky graphite, Materials Science and Engineering A, 554 (2012), 122-128.

[16] S. Mendez, D. Loper, I. Asenjo, P. Larranaga, J. LAcaze: Improved analytical method for chemical analysis of cast iron. Application to castings with chunky graphite, ISIJ International, 51 (2011), 242-249.

[17] O. Knustad, L. Magnusson Åberg: Chunky Graphite - effects and theories on formation and prevention, 14th International Foundry Conference, Opatija, 2014.

[18] M. N. Abdusalyamova, A. G. Chuiko, E. I. Shishkin, O. I. Rachrnatov: Phase diagrams and thermodynamic properties of rare earthbismuth systems, Journal of Alloys and Compounds, 240 (1996), 272-277.

[19] M. Koch: Chunky Graphite; effects and theories on formation and prevention, 2013 Keith Millis Symposium on Ductile Cast iron, October 15-17, Nashville, SAD, 2013.

[20] S. Hasse, K. Röhrig:Hochfeste Gusseisen mit Kugelgraphit-moderne Werkstoffkonzepte mit maximalen Eigenschaftenkombinationen, Gießerei-Praxis, 4 (1999), 154-165.

[21] U. Petzschmann: Vermeidung von Chunky-Graphit in dickwandigen Gussstuecken aus Gusseisen mit Kugelgraphit, AiF-Schlussbericht, IfG, Düsseldorf, 2013.

[22] L. Magnusson Aberg, C. Hartung, J. Lacaze: Trace elements and the control limits in ductile iron, 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron – SPCI10, Mar del Plata, Argentina, 2014.

[23] J. F. Wallace, J. C. Sawyer: Effects and Neutralization of Trace Elements in Gray Ductile Iron, AFS Transactions, 76 (1968), 385-404.

[24] E. N. Pan, C. Y. Chen: Effects of Bi and Sb on Graphite Structure of Heavy-Section Ductile Cast Iron, AFS Transactions, 104 (1996), 845-858.

[25] V. Anjos: Use of Thermal Analysis to Control the Solidification Morphology of Nodular Cast Irons and Reduce Feeding Needs, Doktorski rad, Portugal, 2015.

[26] K. M. Pedersen: Solidification and Microstructure of Thin Walled Ductile Cast Iron, Doktorski rad, Danska, 2006.

[27] M. A. Yescaz – Gonzales: Modelling the microstructure and mechanical properties of austempered ductile irons, Doktorski rad, Darwin College, Cambridge, 2001.

[28] M. Gagné: The Sorelmetal Book of Ductile Iron, Rio Tinto Iron & Titanium INC., Montreal, Kanada, 2004.

[29] Z. Glavaš: Optimizacija udarne žilavosti nodularnog lijeva metodama umjetne inteligencije, Doktorski rad, Sisak, 2007.

[30] K. Herfurth, N. Ketscher, M. Köhler: Giessereitechnik kompakt – Werkstoffe, Verfahren, Anwendungen, Giesserei-Verlag GmbH, Düsseldorf, 2003.

[31] P. Weiβ, J. Brachmann, A. Bührig-Polaczek, S. F. Fischer: Influence of nickel and cobalt on microstructure of silicon solution strengthened ductile iron, Materials Science and Technology, 31(2015) 12, 1479-1485.

[32] ... HRN EN ISO 945-1:2009 - Hrvatska norma: Mikrostruktura željeznih lijevova - 1. dio: Razredba grafita vizualnom analizom.

[33] ... HRN EN 1563:2011 - Hrvatska norma: Ljevarstvo – Nodularni lijevovi

[34] ...dostupno na: http://www.ductile.org/ (Ductile Iron Society) [14.08.2015.]

[35] S. I. Karsay.: Gusseisen mit Kugelgraphit - Grundlagen und Technologien, QIT Fer et Titane Inc.,1992.

[36] M. Hadi: Einfluss von Nickel auf Herstellung und Eigenschaften von bainitischem Gusseisen mit Kugelgraphit, Doktorski rad, Freiberg, Njemačka, 2007.

[37] I. Žmak: Modeliranje strukture i svojstava nodularnog lijeva neuronskim mrežama, Doktorski rad, Zagreb, 2007.

[38] K. M. Pedersen, N. S. Tiedje: Graphite nodule count and size distribution in thin-walled ductile cast iron, Materials Characterization, 59 (2008), 1111-1121.

[39] M. Calderam, M. Chapetti, J. M. Massone, J. A. Sikora: Influence of nodule count on fatigue properties of ferritic thin wall ductile iron, Materials Characterization, 23 (2007), 1000-1004.

[40] J. Zhou: Colour Metallography of Cast Iron - Spheroidal Graphite Cast Iron- Part III, China Foundry, 7 (2010) 1, 292-307.

[41] C. H. Hsu, M. L. Chen and C. J. Hu: Microstructure and mechanical properties of 4% cobalt and nickel alloyed ductile irons, Materials Science and Engineering A, 444 (2007), 339-346.

[42] R. A. Gonzaga; Influence of ferrite and pearlite content on mechanical properties of ductile cast irons, Materials Science and Engineering A, 567 (2013), 1-8.

[43] L. Melnikova: Bestimmung der Wirkung von Spurenelementen im Einsatzmaterial bei der Herstellung von Gusseisen mit Vermiculargraphit, Doktorski rad, Freiberg, Njemačka 2004.

[44] I. C. H. Hughes: Ductile iron, In Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 15, Casting, ASM International, Materials Park Ohio, 2008., 857-871.

[45] ...,Sorelmetal: Ductile Iron- the cast alloy of the past, present, future, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 2008.

[46] ...dostupno na: http://www.giessereilexikon.com/en/ [12.07.2015.]

[47] Z. Glavaš, F. Unkić: Lijevanje željeznih metala, Sisak, 2008.

[48] J. Zhou: Colour Metallography of Cast Iron, Spheroidal graphite Cast Iron, Part I, China Foundry, 7 (2010) 1, 76-88.

[49]...dostupno na: http://www.metallography.com/technotes/iron/nodular.htm [13.08.2015.]

[50] S. I. Karsay: Ductile Iron- Production, Practices, American Foundrymen`s Society, SAD, 1985.

[51] W. Shihe, X. Guoqing, D. Hanqiao, L. Hantong: Metallurgical behavior of the bismuth in molt iron, Proceedings of the 4th International Symposium on the Physical Metallurgy of Cast Iron, Tokyo, 1989., 119-124.

[52] K. Herfurth: Untersuchungen über den Einfluss verschiedener Zusätze auf die Oberflachenspannung von flüssigem Gusseisen, Freiberger Forschungshefte, 105 (1966), 267-310.

[53] F. Martin, S. Karsay: Localized Flake Graphit Structure as a Result of a Reaction between Molten ductile Iron and some Components of the Mold, AFS Transactions, 87 (1979), 221-226.

[54] H. W. Hoover: A Literature Survey on Degenerate Graphite in Heavy Section Ductile Iron, AFS Transactions, 94 (1986), 86-102.

[55] R. W. Reesmann, C. R. Loper jr.: Heavy Section Ductile Iron as Affected by Certain Processing Variables, AFS Transactions, 75 (1967), 1-9.

[56] P. Liu, L. Li, C. R. Loper jr.: Untersuchung der Einflüsse von Yttrium, Cer und Seltenerdmetallen auf die Graphitausbildung in dickwandigen Gussstücken aus Gusseisen mit Kugelgraphit, Giesserei-Praxis, 6 (1990), 79-86.

[57] D. B. Wolters: Jahresübersicht Gusseisen mit Kugelgraphit (38. Folge), Giesserei, 10 (2001), 46-6l.

[58] R. Barton: Nodular Iron; Possible Structure defects and Their Prevention, Foundry Trade Journal, 14 (1983), 40-53.

[59] B. Marincek: Grundlagen der Herstellung von Gusseisen mit Kugelgraphit, VDG-Seminar, 1984.

[60] T. Thielemann: Effect of trace elements in nodular graphite cast iron, Giessereitechnik A, 16 (1970), 16-24.

[61] C. Labrecque, M. Gagné: Development of Carbide-Free Thin-Wall Ductile Iron Castings, AFS Transactions, 108 (2000), 31-38.

[62] P. Mrvar: Evtektoidna premena pri sivi litini s kroglastim grafitom, Doktorski rad, Ljubljana, Slovenija, 2003.

[63] A. Van de Velde: Untersuchungen zum Erstarrungsprozess von GGG: in der Deutsche Meelianite-Tagung 1993. Giesserei-Erfahrungsaustausch, 3 (1994), 105-108.

[64] T. Mizoguchi, J. H. Perepezko: Nucletion behavior during solidification of cast iron at high undercooling, Materials Science and Engineering A, A226-228 (1997), 813-817.

[65] J. Zhou: Colour Metallography of Cast Iron - Grey iron, Part 2, China Foundry, 6 (2009) 3, 255-267.

[66] T. Skaland T, Ø. Grong, T. Grong: A Model for the Graphite Formation in Ductile Cast Iron: Part 1. Inoculation Mechanism. Metallurgical Transactions A, 24 (1993)10, 2321-2345.

[67] H. Löblich: Einfluss der Keimbildungsbedingungen auf sie Entstehung von Chunky-Graphit in dickwandigem sowie legiertem Gusseisen mit Kugelgraphit GJS, AiF-Schlussbericht, IfG, Düsseldorf, 2005.

[68] D. M. Stefanescu: Theory of Solidification and Graphite Growth in Ductile Iron, Ductile Iron Handbook, American Foundrymens's Society Inc., Illinois, 1992., 1-19.

[69] J.P. Sadocha, J.E. Gruzleski: The Mechanism of Graphite Spheroid Formation in Pure Fe-C-Si Alloys, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, St. Sahporin, Švicarska, 1974., 443-459.

[70] B. Pustal: Solidification Modeling of Austenitic Cast Iron: A Holistic Approach, Doktorski rad, Aachen, Njemačka, 2010.

[71] K. Theuwissen, M. Lafont, L. Laffont, B. Viguier, J. Lacaze: Microstructural Characterization of Graphite Spheroids in Ductile Iron, Transactions of the Indian Institute of Metals, 65 (2012), 627-631.

[72] K. Herfurth: Investigations Into the Influence of Various Additions on the Surface Tension of Liquid Cast IronWith the Aim of Finding Relationships Between the Surface Tension and the Occurrence of Various Forms of Graphite, Freiberger Forschungshefte, 105 (1965), 267.

[73] B. Lux, I. Minkoff, F. Mollard, E. Thury: Branching of Graphite Crystals Growing from a Metallic Solution, 495-508, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Georgi Publishing Company, Švicarska, 1974.

[74] G. Faivre: On the Mechanisms of Spherulitic Growth in Polymer and Iron Melte, The Physical Metallurgy of Cast Iron V, Švicarska, 1997, 17-29.

[75] M. Hillert, Y. Lindblom: The growth of nodular graphite, The Journal of the Iron and Steel Institute, 148 (1954), 388-390.

[76] D. D. Double, A. Hellawell: Growth Structure of Various Forms of Graphite, Proceedings of the Second International Symposium on the Metallurgy of Cast Iron, Georgi Publishing Company, Switzerland, 1974., 509-528.

[77]..., Control and optimizing the metallurgical process using ATAS®, TC Livarstvo, Ljubljana, 2015.

[78] H. Zhao**,** M. Zhu, D. M. Stefanescu: Modeling of microstructural evolution during divorced eutectic solidification of spheroidal graphite irons, Acta Materialia, 84 (2015), 413-425.

[79] H. Zhao, M. Zhu, D. M. Stefanescu: Modeling of the Divorced Eutectic Solidification of Spheroidal Graphite Cast Iron, Key Engineering Materials, 457 (2011), 324-329.

[80] J. E. Gruzleski: Microstructure Development During Metalcasting, American Foundrymen′s Society, SAD, 2000.

[81] B. Lux , F. Mollard, I. Minkoff: On the formation of envelopes around graphite in cast iron, The Metallurgy of Cast Iron, Švicarska, 1975., 371-404.

[82] G. Rivera, R. Boeri, J. Sikora: Counting Eutectic Grains in S.G. Cast Iron, Advanced Materials Research, 4–5 (1997), 169.

[83] G. L. Rivera, R. E. Boeri, J. A. Sikora: Research Advances In Ductile Iron Solidification, AFS Transactions, 111 (2003), 1-11.

[84] S. Engler, R. Ellerbrok: Über die Bildung von Austenithüllen um Graphitkugeln während der Erstarrung von Eisen-Kohlenstoff-Silicium-Schmelzen, Giesserei-Forschung, 29 (1977) 4, 141-145.

[85] D. M. Stefanescu: Funtamentals of solidification of iron-base alloys and composites, Proceedings of Technical Forum, CIATF 61st World Foundry Congress, Beijing, 1995, 1-20.

[86] P. C. Liu, C. R. Loper, S. Shirvant: Inoculation of Gray Cast Irons Carbonaceous Materials, AFS Transactions, 93 (1985), 501.

[87] R. Ruxanda, L. Beltran-Sanchez, J. Massone, D. M. Stefanescu: On the Eutectic Solidification of Spheroidal Graphite Iron: An Experimental and Mathematical Modeling Approach, AFS Transactions **109** (2001), CD-ROM izdanje, rad br. 01-066.

[88] J. Zhou: Colour Metallography of Cast Iron, Spheroidal graphite Cast Iron, Part II, China Foundry, 7 (2010) 2, 183-198.

[89] C. Xichen: Growth Mechanism of Spheroidal Graphite in Primary Crystallization of Cast Iron, Foundry Memoirs, Harbin Institute of Technology, 1978.

[90] J. Zhou, W. Schmitz, S. Engler. Untersuchung der Gefügebildung von Gußeisen mit Kugelgraphit bei langsamer Erstarrung, Giesserei-Forschung, **39** (1987) 2, 55-70.

[91] Z. Zhang, H.M. Flower, Y. Niu: Classification of degenerate graphite and its formation processes in heavy section ductile iron, Materials Science and Technology, 5 (1989), 657-664.
[92] K. Breikreutz, H. Frenz, P.D. Portella: Zur quantitativen Bestimmung des Chunky-Graphits in Gusseisen, Prakt Met., 28 (1991), 523-541.
[93] H. Kaufmann: Zur schwingfesten Bemessung dickwandiger Bauteile aus GGG-50 unter Berucksichtigung hiesstechnisch bedingter Gefugeunganzen, Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit,LBF, Darmstadt, 1998.
[94] H. Itofuji, H. Uchikava: Formation Mechanism of Chunky Graphite in Heavy-section Ductile Cast Irons, AFS Transactions 90 (1990) 42, 1990, 429-448.
[95] P. C. Liu, C. R. Loper Jr., T. Kimura, H. K. Park: Study of chunky graphite in heavy section ductile iron, AFS Transactions, 83 (1983) 51, 119-126.
[96] R. Källbom, K. Hamberg, L. E. Björkegren: Chunky graphite in ductile iron castings, World Foundry Congress, Harrogate, Velika Britanija, 2006.
[97] J. Zhou, W. Schmitz, S. Engler: Formation of austenite shell around spheroidal graphite and its effect on deterioration of graphite, Acta Metallurgica Sinica, 2 (1989), 261-265.
[98] P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suarez, I. Ferrer, J. Lacaze: Effect of Antimony on the eutectic Reaction of Heavy Section spheroidal Graphite Castings, International Journal of Cast Metals Research 22 (2009), 192–195.
[99] M. Gagné, D. Argo: Heavy section ductile cast iron castings part I and part II, Proceedings of an International Conference on Advanced Casting Technology, Michigan, SAD, 1989., 231-256.
[100] J. Sertucha, R. Suárez, I. Asenjo, P. Larrañaga, J. Lacaze, I. Ferrer, S. Armendariz: Thermal analysis of the formation of chunky graphite during solidification on heavy-section spheroidal graphite iron parts, ISIJ International, 49 (2009) 2; 220-228.
[101] H. Hillert, V. V. Suba Rao: Grey and white solidification of cast iron, ISI Publ. , 110 (1968), 204-212.
[102] Y. Niu, Z. Zhang: A study of the rare earth effect on chunky graphite formation, The Foundryman, 81 (1988), 390-398.
[103] P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suarez, I. Ferrer, J. Lacaze: Effect of Antimony and Cerium on the Formation Of chunky Graphite during Solidification of Heavy- Section Castings, Metallurgical and Materials Transactions A, 36A (2009), str. 654-661.
[104] S. I. Karsay, E. Campomanes: Control of graphite structure in heavy ductile iron castings, AFS Transactions, 78 (1970), 85-92.

[105] B. Prinz, K. J. Reifferscheid, T. Schulze, R. Döpp, E. Schürman: Untersuchung von Ursachen von Graphitentartungen bei Gusseisen mit Kugelgraphit in Form von Chunky-Graphit, Giessereigorschung, 43 (1991) 3, 107-115.

[106] M. Gagne: Heavy section ductile iron – Castings: structure and properties, Doktorski rad, Kanada, 1985.

[107] H. Roedter, M. Gagné: Ductile iron for heavy section wind mill castings, a European experience, 2013 Keith Millis Symposium on Ductile Cast Iron, Nashville, SAD, 2013.

[108] E. N. Pan, C.Y. Chen: Effects of Pb and solidification conditions on the graphite structure of heavy-section ductile cast iron, AFS Transactions, 103 (1995); 265-273.

[109] E. Campomanes: The suppresion of graphite degeneration in heavy ductile iron castings, Giesserei, 85 (1978) 20; 535-540.

[110] P. Strizik, F. Jeglitsch: Contribution on the mechanism of formation of chunky graphite, AFS International Cast Metal Journal, 9 (1976), 23-30.

[111] P. K. Basuktar, C. R. Loper: Influence of Melt Holding Time on Microstructure and Mechanical Properties of Ductile Iron, AFS Transaction, 79 (1971), 176-185.

[112] ..., Foseco: Feeding systems, promidžbeni materijal, 2015.

[113] ...ESI group: Casting Simulation Suite, promidžbeni materijal, 2015.

[114] H. Fredriksson: Interpretation and Use of Cooling Curves (Thermal Analysis), Metals Handbook, Ninth Edition, Volume 15, Casting, ASM International, Metals Park, Ohio, 1988., 182 - 185.

[115] F. Unkić, Z. Glavaš, T. Vusić, M. Vasilić: Procjena kvalitete taljevine nodularnog lijeva pomoću toplinske analize, Ljevarstvo, 41 (1999) 1, str. 3-16.

[116] ..., Thermal analysis of cast iron, Electro-Nite, 2014.

[117] ...dostupno na: http://www.linseis.com/en/our-products/simultaneous-thermogravimetry [20.01.2016.]

[118] ..., Netzsch, Simultaneous Thermal Analysis: Method, Technique, Applications, 2011.

[119] T. Holjevac Grgurić: Eksperimentalne tehnike u termodinamici materijala, Nastavni materijali, Metalurški fakultet, Sisak.

[120] M. Petrić: Sprememba dimenzij in električne upornosti med strjevanjem litin iz sistema Al–Si, Doktorski rad, Ljubljana, Slovenija, 2012.

[121] W. Baumgart: Untersuchung des Phasenübergangs von flüssig nach fest am tertiären System Fe-C-Si unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, Institut der RWTH Aachen, Aachen Njemačka, 2013.

[122] ...,ATAS 7.0, User's Guide: Metallurgical Process Optimization and control, 2009.

[123] S. A. Seidu, J. Riposan: Thermal analysis of inoculated ductile iron, 73 (2011) 2, 241-254.

[124] S. A. Seidu: Thermal analysis of preconditioned ductile cast iron, International Journal of Current Engineering and Technology, 3 (2013) 3, 813-818.

[125] M. A. Cabanne: Thermal analysis: A useful technique for the foundryman, Sorelmetal, 2013.

[126] L. Bäckerud, G. Chai, J. Tamminen: Solidification characteristic of aluminium alloys, Vol. 2, Foundry alloys, SAD, 1990.

[127] D. M. Stefanescu: Thermal analysis: Theory and applications in metalcasting, International Journal of Metalcasting, 1 (2015), 9, 7-22.

[128] J. Zhou: Gefiigebildung von Gusseisen mit Kugelgraphit bei langsamer Erstarrung, Doktorski rad, Aachen, Njemačka, 1986.

[129] Y. Zhu: Influence of Alloying Elements and Melting Conditions on Graphite Morphology and Matrix in Fe-C and Ni-C Alloys, Doktrorski rad, Waseda, 2012.

[130] K. M. Pedersen, N. S. Tiedje: Solidification of hypereutectic thin wall ductile cast iron, Materials science forum, 508 (2006),63-68.

[131] G. Alonso, D. M. Stefanescu, P. Larrañaga, R. Suarez: Understanding Compacted Graphite Iron Solidification through Interrupted Solidification Experiments, 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron (SPCI10), Argentina, 2014.

[132] H. M. Muhmond: On the Inoculation and Graphite Morphologies of Cast Iron, Doktorski rad, Švedska, 2014.

[133] H. Borgström, V. Fourlakidis: A Review of Side-lined Chunky Graphite Phenomena, 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron (SPCI10), Argentina, 2014.

[135] R. Przeliorz, J. Piątkowski: Investigation of phase transformations in ductile cast iron of differential scanning calorimetry, Materials Science and Engineering, 22 (2011), 1-9.

[136] F. Binczyk , A. Tomaszewska, A. Smoliński: Calorimetric analysis of heating and cooling process of nodular cast iron, Archives of Foundry Engineering, 7 (2007)1, 25-30.

KRATKI ŽIVOTOPIS

Ivana Mihalic Pokopec rođena je 30. lipnja 1986. godine u Čakovcu. Završila je osnovnu školu Vladimira Nazora u Pribislavcu te nakon osnovnoškolskog obrazovanja upisuje opću gimnaziju (Gimnazija Josipa Slavenskog) u Čakovcu. 2005. godine maturira te nakon toga upisuje Fakultet strojarstva i brodogradnje Sveučilišta u Zagrebu. Diplomirala je 8.7.2010. na Katedri za zaštitu materijala uspješnom obranom diplomskog rada pod nazivom "Zaštita ugljičnog čelika vodorazrjedivim premazima". Tijekom studija dodijeljena joj je nagrada Davorin Bazjanac i Medalja fakulteta za postignute uspjehe u studiju. U studenome 2010. godine zapošljava se kao asistentica na Katedri za ljevarstvo na Zavodu za tehnologiju, Fakultet strojarstva i brodogradnje. Iste godine upisuje Poslijediplomski doktorski studij, smjer Strojarske tehnologije. Aktivno sudjeluje u održavanju nastavnih i znanstveno-istraživačkih aktivnosti na Fakultetu. Objavila je 6 radova u časopisima te 8 radova u zbronicima stranih i domaćih skupova. Sudjelovala je na projektu u okviru Strukturnog fonda EU „IKARUS". Članica je Hrvatskog udruženja za ljevarstvo, Hrvatskog društva za tehniku zavarivanja, Hrvatskog društva za materijale i tribologiju te tehničkog odbora HZN/TO 25 - Ljevarstvo. Aktivno se služi engleskim jezikom. Udana je.

SHORT BIOGRAPHY

Mrs Ivana Mihalic Pokopec was born on June 30th 1986 in Čakovec, Croatia. She finished elementary school "Vladimir Nazor" in Pribislavec and in 2001 she started her secondary school education, in the Gymnasium "Josip Slavenski" in Čakovec. She graduated in 2005. After her graduation, in the same year, she enrolled to Faculty of Mechanical Engineering and Naval Architecture, University of Zagreb. In July 2010 she graduated mechanical engineering with thesis "Protection of Carbon Steel with Coatings". In November of 2010 she started working as a research assistant at the Department of technology, Foundry Chair. In academic year 2010/2011 she started postgraduate studies, specialization "Engineering Technologies" on the Faculty of Mechanical Engineering, University of Zagreb. She published 6 articles and also 18 papers in proceedings of international and domestic scientific conferences. In her work she participates in academic and scientific activities. She is member of Croatian Foundry Association, Croatian Welding Society, Croatian Society for Materials and Tribology and of the Technical Committee CSI/TO 25. She speaks English. She is married.