

## ZASTOSOWANIE NOWATORSKIEJ METODY POMIARU AKTYWNOŚCI TLENU W KONTROLI PROCESU WYTWARZANIA ŻELIWA SFEROIDALNEGO

### A NOVEL METHOD FOR THE OXYGEN ACTIVITY MEASUREMENT APPLIED IN CONTROL OF THE DUCTILE IRON MANUFACTURING PROCESS

*Mieczysław Kuder*

*Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków*

#### **Streszczenie**

*Celem pracy była ocena metody pomiaru aktywności tlenu w ciekłym żelazie dla prognozowania właściwości żeliwa po zakrzepnięciu. Przeprowadzono szereg wytopów doświadczalnych, wykonując pomiary aktywności tlenu po roztopieniu wsadu, obróbce stopami magnezu w zróżnicowanej ilości oraz podczas długotrwałego przetrzymywania stopu w tyglu pieca. Określono podstawowy skład chemiczny żeliwa, postać grafitu, a w wybranych przypadkach całkowitą zawartość gazów (O, N, H) oraz wytrzymałość i wydłużenie. Stwierdzono wpływ aktywności tlenu na morfologię grafitu i po spełnieniu określonych warunków techniczno-organizacyjnych, użyteczność tej metody do kontroli i sterowania procesem wytwarzania żeliwa sferoidalnego.*

*Słowa kluczowe: żeliwo, grafit, tlen, aktywność, Celox®-Foundry*

#### **Abstract**

*The objective of the present study was to evaluate a method for the measurement of oxygen activity in liquid cast iron to predict the cast iron properties after solidification. A series of experimental melts were made, testing the activity of oxygen after melting down of the charge, treatment with varying amounts of magnesium alloys, and during prolonged holding of the melt in a crucible furnace. The basic chemical composition of cast iron, the graphite form, and in some cases, the total gas content (O, N, H) as well as the strength and elongation were determined. The influence of oxygen activity on the morphology of graphite was stated and, provided certain technical and organisational conditions are met, the usefulness of this method in control of the ductile iron manufacturing process was confirmed.*

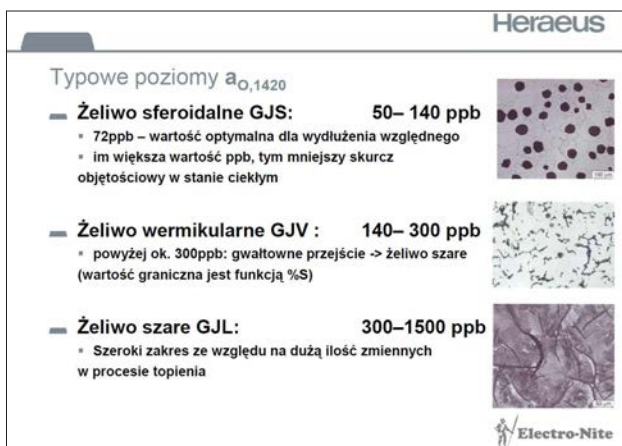
*Key words: cast iron, graphite, oxygen, activity, Celox®-Foundry*

## Wstęp

Badania nad procesami krzepnięcia prowadzone od kilkadziesiąt lat w wielu ośrodkach naukowych dowiodły, że na kształtowanie się struktury żeliwa i jego właściwości mają wpływ: podstawowy skład chemiczny, obecność pierwiastków śladowych, przebieg procesu metalurgicznego i warunki krzepnięcia odlewu. Z uwagi na konieczność skrócenia procesu produkcyjnego, przy zapewnieniu wysokiej jakości odlewów, zamiast tradycyjnych metod kontroli jakości ciekłego żeliwa, propagowane jest zastosowanie nowatorskich metod i nowoczesnej aparatury pozwalającej w bardzo krótkim czasie na ocenę stanu fizykochemicznego wytapianego żeliwa i prognozowanie właściwości samego tworzywa, jak i wytworzonych odlewów (struktura osnowy, postać wydzielań grafitu, wytrzymałość, twardość, skłonność do tworzenia jam skurczowych i porowatości) [1].

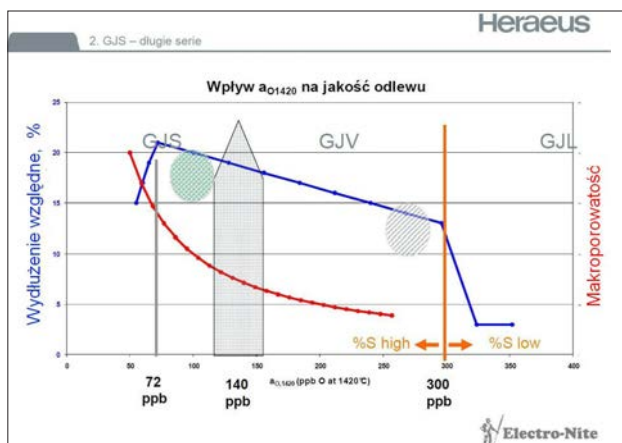
Od dawna zwraca się uwagę na rolę tlenu w procesie tworzenia zarodków krystalizacji i przebiegu krzepnięcia żeliwa, szczególnie pozostającego w roztworze w ciekłym stopie, określanego jako tlen aktywny. W latach 60. XX wieku opracowano metodę pomiaru aktywności tlenu w ciekłych stopach przy użyciu ogni wstęgowych. Jednak początkowo metoda ta, ze względu na małą czułość i znaczny rozrzut wyników, nie mogła być stosowana w metalurgii żeliwa. Od lat 90. XX wieku, firma Heraeus Electro-Nite oferuje system pomiaru aktywności tlenu w ciekłym żelwie Celox®-Foundry z użyciem jednorazowych czujników, instalowanych na specjalnej lancy wibracyjnej. Po opracowaniu w 2005 r. nowego czujnika CF-Nod, o bardzo wysokiej czułości (rzędu 0,001 ppm = 1 ppb), możliwe stało się zastosowanie go do żeliwa poddanego obróbce stopami magnezu, tj. sferoidalnego i wermikularnego [2, 3]. Krótki czas pomiaru (kilkanaście sekund), dokładność i powtarzalność wyników, to istotne cechy wyróżniające tę metodę pomiarową od metod tradycyjnych, gdyż daje ona możliwość szybkiej interpretacji wyników w trakcie procesu topienia, przetrzymywania i odlewania, jak również podjęcie decyzji, co do ewentualnych działań korekcyjnych przed zalaniem form. Dzięki ustaleniu bezpośrednich zależności pomiędzy aktywnością tlenu w ciekłym żelwie a jego właściwościami odlewniczymi (skurczem, skłonnością do tworzenia obciągnięć, jam skurczowych i porowatości), strukturą żeliwa powstałą po zakrzepnięciu, szczególnie parametrami wydzielań grafitu (postacią, ilością) i wydłużeniem, system pomiarowy Celox®-Foundry może być narzędziem pozwalającym na szybką ocenę bieżącego stanu żeliwa oraz optymalizację procesu sferoidyzacji i wermikularyzacji żeliwa, zapewniającym otrzymanie zdrowych odlewów z założoną strukturą i właściwościami [4, 5]. Przykładowe zależności niektórych parametrów żeliwa od wartości aktywności tlenu w temperaturze 1420°C pokazano na rysunkach 1 i 2.

Celem pracy była ocena możliwości zastosowania nowatorskiej metody i aparatury najnowszej generacji Celox®-Foundry z przyrządem Multi-Lab III CF i czujnikami CF-Nod do prognozowania właściwości żeliwa i wykorzystania do sterowania procesem metalurgicznym otrzymywania żeliwa sferoidalnego.



Rys. 1. Typowe zawartości tlenu w różnych rodzajach żeliwa [5]

Fig. 1. Typical oxygen content in different cast iron grades [5]



Rys. 2. Wpływ aktywności tlenu na wydłużenie żeliwa i skłonność do powstania makroporowatości w odlewach [5]

Fig. 2. Effect of oxygen activity on the cast iron elongation and tendency to the formation of macroporosities in castings [5]

## Badania żeliwa

Wytopy doświadczalne żeliwa o zróżnicowanym składzie chemicznym, strukturze, szczególnie postaci grafitu, przeprowadzono w warunkach Zakładu Stopów Żelaza w piecu indukcyjnym tyglowym średniej częstotliwości, o wyłożeniu obojętnym. Temperaturę kąpieli kontrolowano za pomocą termopary zanurzeniowej. Skład chemiczny żeliwa oznaczano metodą spektrometryczną na próbkach odlewanych bezpośrednio przed przystąpieniem do wykonywania pomiarów. Pomiary aktywności tlenu w ciekłym żelazie wykonywano przy użyciu aparatury Celox®-Foundry z czujnikami jednorazowymi

CF-Nod, umieszczonymi na końcówce lancy wibracyjnej (rys. 3 i 4). Przed przystąpieniem do serii właściwych pomiarów, sprawność systemu pomiarowego została sprawdzona przy użyciu aparatu Checkmate IV w zakresie: izolacji przewodów, prawidłowości wskazań temperatury i wielkości siły elektromotorycznej sygnału.

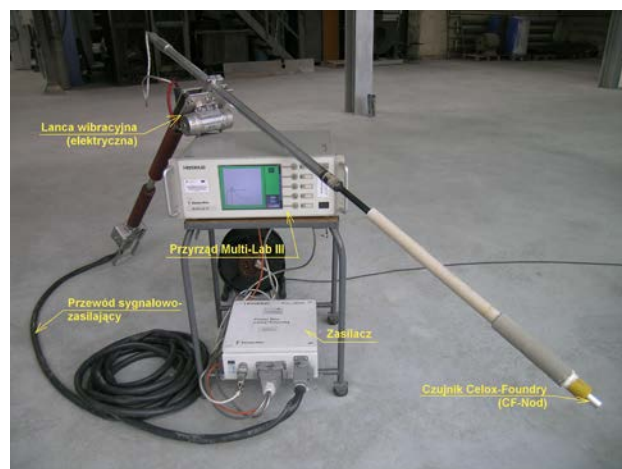
Badania prowadzono w 3 niezależnych cyklach, oznaczonych jako A, B, C.

### **A – wprowadzanie zróżnicowanej ilości zaprawy magnezowej**

Aktywność tlenu mierzono w ciekłym żeliwie, w trakcie prowadzenia trzech wytopów, przed i po wykonaniu zabiegów zmieniających stan fizykochemiczny stopu. Żeliwo w stanie „wyjściowym”, tj. po roztopieniu wsadu oznaczono symbolami 1a, 2a i 3a. Żeliwo wyłącznie po modyfikacji przy użyciu stopu FeSi75Ca oznaczono jako 1b. Żeliwo po wprowadzeniu zróżnicowanej ilości zaprawy FeSiMg9Ce i modyfikatora FeSi75Ca – oznaczono jako 2b i 3b.

Po stopieniu żeliwa i odpowiednim przegrzaniu stopu, odlewano próbki na skład chemiczny i wykonywano pomiary aktywności tlenu (nr pomiaru: 1a, 2a, 3a). Czujnik CF-Nod, prócz ogniwa stężeniowego, umożliwiającego pomiar aktywności tlenu w kąpeli, posiada termoparę, a zmierzona temperatura kąpeli jest wyświetlana na ekranie przyrządu Multi-Lab III CF i uwzględniana przez system przy obliczaniu aktywności tlenu, sprowadzonej do temperatury odniesienia – 1420°C.

Pomiar aktywności tlenu przebiega następująco: po uruchomieniu układu pomiarowego i osiągnięciu gotowości do pomiaru – sygnalizowanej zielonym podświetleniem ekranu przyrządu Multi-Lab, czujnik zanurza się w ciekłym żeliwie. Zanurzenie czujnika w ciekłym metalu uruchamia wibrator zamocowany na lancy i właściwy pomiar, który trwa około 10 sekund. Na ekranie przyrządu wyświetlane są krzywe pomiaru, wartość temperatury kąpeli, aktywność tlenu w temperaturze pomiaru (bO w ppm) i w temperaturze odniesienia 1420°C (aO w ppb). Wyniki pomiaru są automatycznie zapisywane w pamięci wewnętrznej przyrządu, stanowiąc archiwum wszystkich dotychczasowych pomiarów. Żeliwo o składzie nr 1b, 2b i 3b odlano do form wilgotnych, uzyskując wlewki próbne oddzielnie odlewane wariant II o grubości 25 mm. Z części badawczych wlewków próbnych wycięto próbki do badań metalograficznych.



*Rys. 3. System pomiarowy Celox®-Foundry*

*Fig. 3. The Celox®-Foundry measuring system*



*Rys. 4. Pomiar aktywności tlenu w warunkach Zakładu Stopów Żelaza*

*Fig. 4. Oxygen activity measured under the laboratory conditions of Ferrous Alloys Department*

## B – próby w warunkach przemysłowych

Wytop przeprowadzono w gazowo-tlenowym piecu obrotowym o pojemności 2000 kg. Sferoidyzację metodą drutową (z użyciem przewodu rdzeniowego SiMg25Ce) wykonano w kadzi specjalnej, modyfikację wstępną, stopem FeSi75Ca o granulacji 2–6 mm, przeprowadzono w kadzi specjalnej przy jej dopełnianiu, modyfikację wtórną – przy przelewaniu do kadzi odlewniczej, końcową – „na strugę” podczas zalewania formy, modyfikatorem złożonym, zawierającym bar, o granulacji 0,2–0,7 mm.

Pomiary aktywności tlenu (rys. 5) przeprowadzono w:

- kadzi specjalnej po spuszczeniu pierwszej porcji metalu, stanowiącej około połowy pojemności kadzi – 500–600 kg (żeliwo wyjściowe);
- kadzi specjalnej po zabiegach sferoidyzacji, modyfikacji wstępnej oraz dopełnieniu kadzi (1000 kg żeliwa);
- trzeciej kadzi odlewniczej (około 100 kg żeliwa), przed zalewaniem form – w tym wlewków próbnych.

Oznaczono skład chemiczny metodą spektrometryczną, na próbkach wyciętych z wlewków próbnych, oznaczono właściwości wytrzymałościowe i przeprowadzono badania metalograficzne.



a)



b)

Rys. 5. Pomiar aktywności tlenu w warunkach przemysłowych: w kadzi specjalnej (a) i odlewniczej (b)

Fig. 5. Oxygen activity measured in the industrial environment: in ladle of special design (a) and in standard foundry ladle (b)

## C – przetrzymywanie żeliwa po obróbce magnezem

W tym cyklu badawczym wykonano dwa wytopy żeliwa. Po roztopieniu wsadu i przegrzaniu do temperatury około 1420°C, pobrano próbki do oznaczania składu chemicznego i zawartości całkowitej gazów, dokonano pomiaru aktywności tlenu. Próbki do badania całkowitej zawartości gazów, odlewane do kokilki miedzianej, bezpośrednio po zakrzepnięciu chłodzono w wodzie i umieszczano w termosie wypełnionym ciekłym azotem. Próbki z tego etapu określają stan wyjściowy (bazowy) żeliwa – oznaczono je



numerami 4.1 i 5.1. W tyglu pieca przeprowadzano obróbkę 9% zaprawą krzemowo-magnezową i modyfikowano FeSi75Ca w ilości 0,6%, po około 3 minutach, analogicznie jak poprzednio pobierano próbki do oznaczania składu chemicznego i całkowitej zawartości gazów, mierzono aktywność tlenu i dodatkowo odlewano wlewki próbne YII. Próbki żeliwa z tego etapu oznaczono odpowiednio numerami 4.2 i 5.2. Pozostały metal utrzymywano w przybliżeniu stałej temperaturze 1420°C. W odstępach po około 11 minut, dla rekompensaty zaniku efektu modyfikacji, żeliwo modyfikowano porcją 0,1% żelazo-krzemu, wykonywano pomiary aktywności tlenu, odlewano próbki na skład chemiczny, całkowitą zawartość gazów oraz wlewki próbne YII. Próbki żeliwa, z kolejnych okresów przetrzymywania, oznaczono odpowiednio: 4.3–4.5 i 5.3–5.5.

Badania składu chemicznego wykonano za pomocą spektrometru emisyjnego ARL typu Metal Analyser, zawartość gazów badano przy użyciu analizatora gazów LECO typu TCH 600. Badania metalograficzne, na próbkach wyciętych z wlewków próbnych, zostały wykonane za pomocą mikroskopu metalograficznego AXIO OBSERVER Z1m ze sprzężoną kamerą do zdjęć cyfrowych. Wskaźnik kształtu (okrągłości) grafitu określono przy użyciu programu analizy obrazu LUCIA. Z wlewków próbnych wycięto próbki do badań wytrzymałościowych i poddano zrywaniu na maszynie wytrzymałościowej typu EU-20.

Składy chemiczne żeliwa wyjściowego, poddanego modyfikacji lub poddanego obróbce stopem magnezu i modyfikatorem oraz odpowiadające im aktywności tlenu, wykonane w ramach cyklu badawczego A, zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1. Skład chemiczny i aktywność tlenu w żeliwie z wytopów doświadczalnych – cykl A

Table 1. Chemical composition and oxygen activity in cast iron from experimental melts – series A

Stan żeliwa	Zawartość pierwiastków, % wag.				Aktywność tlenu, aO <sup>1)</sup> , ppb
	C	Si	Mn	Mg	
1a	3,40	1,40	0,38	—	419,4
1b	3,36	1,61	0,37	—	329,3
2a	4,02	1,55	0,51	—	310,1
2b	3,88	2,20	0,51	0,015	114,8
3a	4,05	0,70	0,17	—	1485,4
3b	3,80	2,06	0,18	0,025	87,5

<sup>1)</sup> pomiary systemem Celox®-Foundry

W tabeli 2 podano podstawowy skład chemiczny żeliwa z wytopu przemysłowego, w kolejnych etapach procesu metalurgicznego, czas wykonania pomiaru, temperaturę kąpieli oraz aktywność tlenu aO (sprowadzoną do temperatury odniesienia 1420°C). W tabeli 3 podano podstawowy skład chemiczny żeliwa, sprowadzoną aktywność tlenu aO oraz całkowite zawartości gazów: tlenu, azotu i wodoru, oznaczone w kolejnych etapach pomiarowych cyklu C. W tabeli 4 zamieszczono wyniki oznaczeń wytrzymałości żeliwa z wytopów doświadczalnych cyklu C oraz wytopu przemysłowego.

Tabela 2. Skład chemiczny żeliwa i aktywność tlenu w żeliwie z wytopu przemysłowego – cykl B

Table 2. Chemical composition and oxygen activity in cast iron from industrial melts – series B

Żeliwo	Zawartość pierwiastków, % wag.				Godz.	Temp. <sup>1)</sup> , °C	aO <sup>1)</sup> , ppb
	C	Si	Mn	Mg			
wyjściowe	3,69	1,48	0,01	0,0060	14:00:45	1457,6	4228,7
każdy spec.	3,72	1,70	0,01	0,0384	14:13:10	1374,7	76,3
każdy odl. 3	3,66	1,74	0,01	0,0270	14:18:51	1309,3	133,5

<sup>1)</sup> pomiary systemem Celox®-Foundry

Tabela 3. Skład chemiczny i aktywność tlenu w żeliwie z wytopów doświadczalnych – cykl C

Table 3. Chemical composition and oxygen activity in cast iron from experimental melts – series C

Nr pomiaru	Zawartość pierwiastków, % wag.				Aktywność tlenu, aO <sup>1)</sup> , ppb	Zawartość całkowita gazów <sup>2)</sup> , ppm		
	C	Si	Mn	Mg		O	N	H
4.1	3,85	1,32	0,12	<0,001	649,1	30	31	3,0
4.2	3,45	2,45	0,18	0,065	84,6	25	32	2,7
4.3	3,60	2,60	0,19	0,008	434,6	12	43	2,0
4.4	3,60	2,65	0,20	0,002	636,6	20	45	2,0
4.5	3,45	2,65	0,20	0,001	658,0	35	50	3,0
5.1	4,05	2,32	0,50	<0,001	935,5	30	34	1,7
5.2	3,73	2,70	0,53	0,095	77,1	15	30	2,0
5.3	3,77	2,62	0,53	0,010	413,8	17	34	2,3
5.4	3,83	2,70	0,53	0,002	463,8	55	38	1,3
5.5	3,70	2,75	0,54	<0,001	611,7	22	38	1,3

<sup>1)</sup> pomiary systemem Celox®-Foundry  
<sup>2)</sup> pomiar analizatorem gazów TCH 600

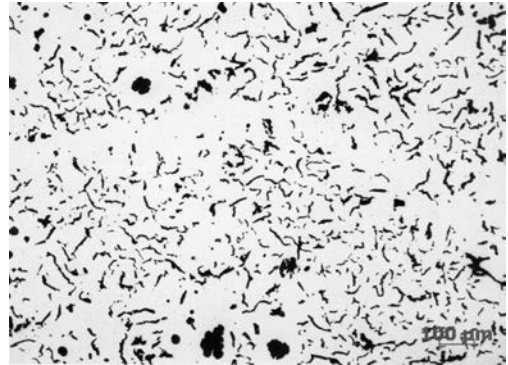
Na rysunkach 6 do 11 przedstawiono obrazy zglądów nietrawionych, obrazujących postać wydzielenia grafitu, uzyskanych w żeliwie w ramach wytopów doświadczalnych. Zmiany aktywności aO i zawartości całkowitej tlenu w żeliwie wyjściowym podczas wytrzymywania w piecu indukcyjnym pokazano na rysunku 12.





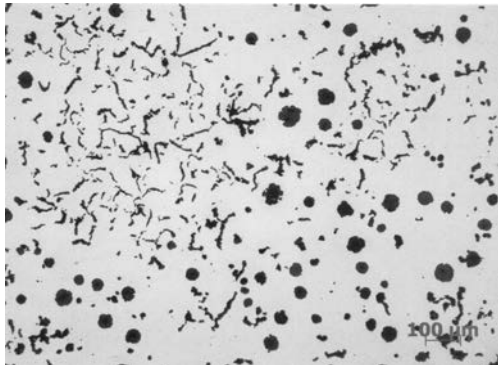
Rys. 6. Struktura żeliwa modyfikowanego 1b; zgląd nietrawiony

Fig. 6. The structure of inoculated cast iron 1b; unetched section



Rys. 7. Struktura żeliwa obrabianego zaprawą magnezową 2b; zgląd nietrawiony

Fig. 7. The structure of cast iron treated with magnesium master alloy 2b; unetched section



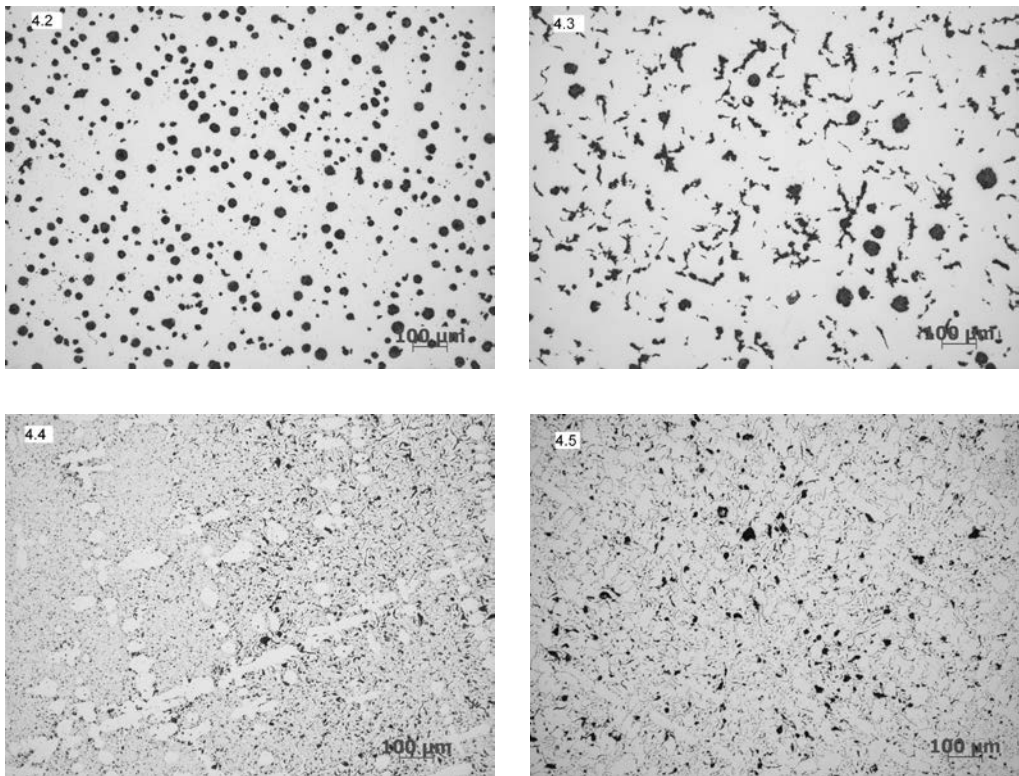
Rys. 8. Struktura żeliwa obrabianego zaprawą magnezową 3b; zgląd nietrawiony

Fig. 8. The structure of cast iron treated with magnesium master alloy 3b; unetched section



Rys. 9. Postać grafitu w żeliwie z wytopu przemysłowego

Fig. 9. Graphite form in cast iron from industrial melt



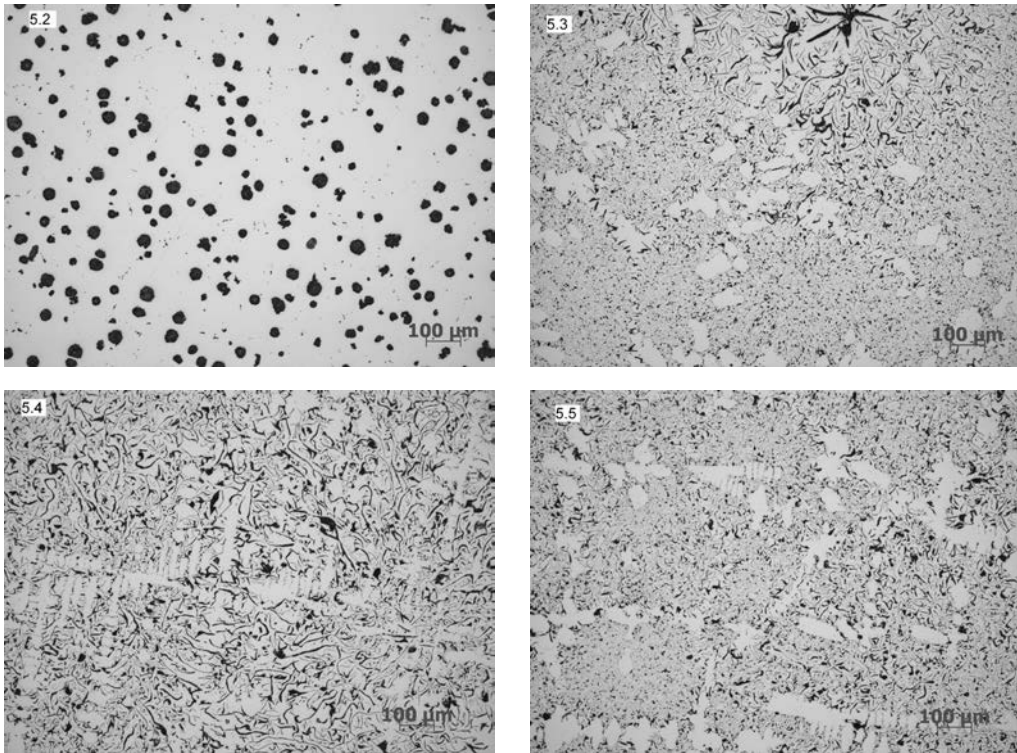
Rys. 10. Mikrostruktury nietrawione próbek żeliwa (wytop 4), pobranych 3 minuty po zabiegach sferoidyzacji i modyfikacji (4.2) w odstępach około 11 minut (4.3–4.5)

Fig. 10. Microstructures in unetched cast iron samples (melt 4) taken 3 minutes after the spheroidising treatment and inoculation (4.2) and at about 11 minute intervals (4.3–4.5)

Tabela 4. Właściwości mechaniczne żeliwa z wytopów doświadczalnych

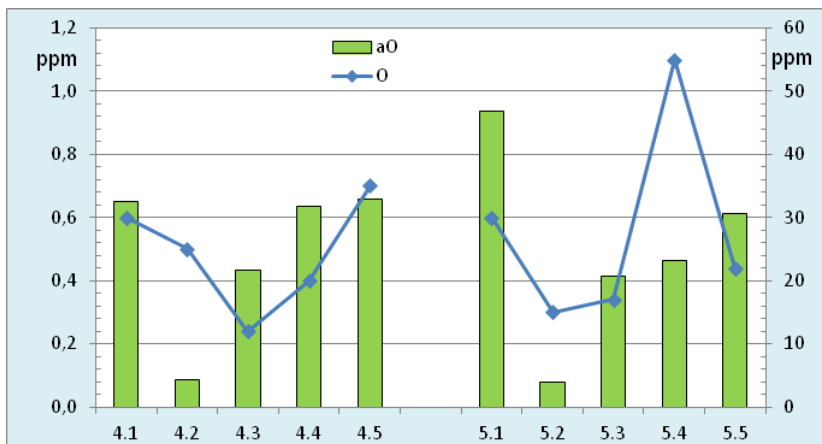
Table 4. The strength of cast iron from experimental melts

Nr pomiaru	$R_{p0,2}$ , MPa	$R_m$ , MPa	A, %
4.2	333	481	17,7
4.3	270	331	6,0
4.4	—	116	—
4.5	—	103	—
5.2	437	643	10,4
5.3	—	136	—
5.4	—	104	—
5.5	—	98	—
wytop przemysłowy	293	465	12,0



Rys. 11. Mikrostruktury nietrawione próbek żeliwa (wytop 5) pobranych 3 minuty po zabiegach sferoidyzacji i modyfikacji (5.2) w odstępach około 11 minut (5.3–5.5)

Fig. 11. Microstructures in unetched cast iron samples (melt 5) taken 3 minutes after the spheroidising treatment and inoculation (5.2) and at about 11 minute intervals (5.3–5.5)



Rys. 12. Zmiana aktywności (aO) i zawartości całkowitej (O) tlenu w żeliwie wyjściowym i podczas wytrzymywania w piecu indukcyjnym po zabiegach zaprawą i modyfikatorem

Fig. 12. Changes in the activity (AO) and total content (O) of oxygen in base cast iron and in cast iron held in induction furnace after the spheroidising treatment and inoculation



## Analiza wyników

W wyniku pomiarów i oznaczeń prowadzonych podczas wytopów doświadczalnych oraz badań materiału doświadczalnego uzyskano informacje o zależności pomiędzy aktywnością tlenu w ciekłym żelazie a strukturą po zakrzepnięciu w formie odlewniczej, przy uwzględnieniu przebiegu procesu metalurgicznego. Dla ułatwienia analizy wyników prowadzonych badań niektóre wyniki pomiarów oraz spostrzeżenia zamieszczono w tabeli 5. Wprowadzenie modyfikatora (FeSi75) spowodowało niewielki spadek aktywności tlenu w stosunku do wartości wyjściowej i pozostanie w zakresie żeliwa szarego (rys. 1, 2, 6, tab. 1). Wprowadzenie magnezu i żelazokrzemu powoduje silny spadek aktywności tlenu w kąpieli i zmianę postaci grafitu, jednak nie zawsze zgodnie z ustaleniami Seutensa [5]. Największe rozbieżności można stwierdzić w zakresie przejściowym od wermikularnej do sferoidalnej postaci grafitu. Może to oznaczać, że na postać grafitu w odlewie mają wpływ również inne czynniki, niemające odzwierciedlenia w poziomie aktywności tlenu czy grubości ścianki [6] (tab. 5). W przypadku wytopu przemysłowego, takim czynnikiem może być nietypowy, bardzo złożony przebieg procesu metalurgicznego; wskutek przelewania metalu, magnez w kąpieli ulega utlenieniu i wzrasta aktywność tlenu, jednak stosunkowo niewielka ilość grafitu uległa degradacji do postaci wermikularnej (wskaźnik kształtu grafitu wyniósł 0,79). W wyniku przeprowadzenia prostego procesu metalurgicznego, wykonania pomiarów i odlania wlewków próbnych bezpośrednio po przeprowadzeniu zabiegów sferoidyzacji i modyfikacji, uzyskano wysokie stężenia magnezu (próbki 4.2 i 5.2). Zanotowano również odpowiednie niskie wartości aktywności tlenu, a 100% wydzieleń grafitu posiadało regularną sferoidalną postać (wskaźnik kształtu wyniósł odpowiednio 0,91 i 0,87). W tym zakresie wyniki są w pełni zgodne z ustaleniami Soutensa (rys. 1 i 2).

Długotrwałe przetrzymywanie żeliwa w piecu indukcyjnym po zabiegach sferoidyzacji i modyfikacji przy stałej temperaturze, wiąże się z szeregiem zjawisk, takich jak: ruch kąpieli wskutek działania prądów wirowych, utlenianie składników kąpieli, szczególnie magnezu, i zanik efektu modyfikacji. W bardzo szybkim tempie spada zawartość magnezu i wzrasta aktywność tlenu w kąpieli. Równocześnie stężenie całkowite tlenu, zmierzone za pomocą analizatora gazów LECO (również wodoru i azotu), zmienia się w niewielkim stopniu. Gwałtownie spada wytrzymałość i wydłużenie stopu (tab. 4). Postać grafitu ulega degradacji do postaci zwartej (wermikularnej) (rys. 10 – pomiar 4.3) lub drobnych wydzieleń grafitu przechłodzenia o rozłożeniu międzydendrytycznym; w przypadku składu nadeutektycznego mogą pojawić się również wydzielenia grafitu pierwotnego o rozmieszczeniu rozetkowym (rys. 11 – pomiar 5.3). Wysoki poziom aktywności tlenu w kąpieli (od około 400 do 600 ppb), przekraczający wartość uzyskaną przy żelazie szarym modyfikowanym (bez obróbki magnezem) (pomiar 1b,  $aO = 329,3$  ppb; rys. 6) związany z utlenianiem kąpieli i zanikiem zawartości magnezu nie jest równoznaczny z pojawieniem się w strukturze dużych wydzieleń grafitu płatkowego.

Zawartość całkowita gazów – azotu i wodoru, podczas długotrwałego przetrzymywania żeliwa w piecu, wzrastała w niewielkim stopniu (tab. 3), a maksymalne wartości (50 ppm azotu oraz 3,0 ppm wodoru) osiągnięte w całym cyklu nie przekroczyły na żadnym etapie wartości grożącej pojawieniem się w odlewach wad typu gazowego, czy znacząco wpływającej na strukturę stopu, czy też właściwości mechaniczne.

Tabela 5. Porównanie właściwości żeliwa z wybranych wytopów doświadczalnych

Table 5. Comparison of cast iron properties from selected experimental melts

Żeliwo	Zawartość Mg, %	Aktywność tlenu aO, ppb	Postać grafitu	Według Seuternsa [5]	A, %	Uwagi
1b	0	329,3	100% płatkowy	żeliwo szare	n.o.	rys. 6
2b	0,015	114,8	10% sferoidalny 90% wermikularny	żeliwo sferoidalne	n.o.	rys. 7
3b	0,025	87,5	40% sferoidalny 60% wermikularny	żeliwo sferoidalne	n.o.	b. wysoka wyjściowa aO, rys. 8
Przemysł	0,027	133,5	80% sferoidalny 20% wermikularny	żeliwo sferoidalne	12,0	b. wysoka wyjściowa aO, rys. 9
4.2	0,065	84,6	100% sferoidalny	żeliwo sferoidalne	17,7	osnowa: ferrytyczna, rys. 10
5.2	0,095	71,1	100% sferoidalny	żeliwo sferoidalne	10,4	osnowa: perlit.-ferryt., rys. 11

## Wnioski

Istotnymi cechami zastosowania konkretnej metody pomiarowej do kontroli lub sterowania danym procesem wytwórczym są: szybkość, dokładność, czułość, powtarzalność, jednoznaczność interpretacji, jak również koszt instalacji i eksploatacji systemu. Wydaje się, że metoda bezpośredniego pomiaru aktywności tlenu w ciekłym żelwie, realizowana przy użyciu aparatury najnowszej generacji, spełnia większość tych kryteriów. Jej niezaprzeczalną zaletą jest możliwość kontroli stanu metalurgicznego stosunkowo niewielkich porcji żeliwa, nieosiągalna innymi metodami. Z uwagi na brak jednoznacznego odniesienia poziomu aktywności tlenu do struktury osnowy metalowej, czynnika bezpośrednio odpowiedzialnego za właściwości wytrzymałościowe żeliwa, jej zastosowanie musi się ograniczyć do kontroli procesu sferoidyzacji (wermikularyzacji) i kształtowania się wydzieleni grafitu. Do wstępnego ustalenia składu chemicznego stopu, szczególnie przy produkcji żeliwa niskostopowego perlitycznego (np. do obróbki na ADI), niezbędne jest użycie spektrometru. Zastosowana, dla porównania, laboratoryjna metoda oznaczania zawartości gazów w metalach (analizator LECO TCH 600) okazała się czuła na sposób pobierania próbek (znaczące rozrzuty wyników poszczególnych pomiarów –

tab. 3 i rys. 12), długotrwała i pomimo możliwości oznaczania równoczesnego 3 gazów – tlenu, wodoru i azotu, mało przydatna w sterowaniu bieżącym procesem metalurgicznym.

Wyniki przeprowadzonych badań dają podstawę do stwierdzenia, że:

- metoda pomiaru aktywności tlenu w żeliwie obrabianym stopami magnezu daje duże możliwości kontroli morfologii grafitu, istotnego składnika struktury żeliwa;
- system pomiarowy Celox®-Foundry z czujnikami CF-Nod jest narzędziem skutecznej kontroli i sterowania procesem metalurgicznym żeliwa sferoidalnego i wermikularnego;
- warunkiem koniecznym jest ustalenie optymalnych zakresów aktywności tlenu w żeliwie w istotnych momentach procesu metalurgicznego, a szczególnie bezpośrednio przed zalewaniem form lub w ostatnim momencie, gdy jest to jeszcze wykonalne (w warunkach danej odlewni);
- niezbędne jest: ustabilizowanie parametrów tego procesu, przede wszystkim składu i jakości wsadu, temperatury i czasu zabiegów, poprawienie organizacji dystrybucji ciekłego metalu i zalewania, wyeliminowanie przetrzymywania żeliwa w kadzi po sferoidyzacji;
- niezbędne jest opracowanie techniki uzupełniania (usuwania) magnezu, jeżeli pomiar wykaże zbyt dużą (niską) aktywność tlenu w kąpeli.

## Podziękowania

Publikacja jest oparta na wynikach pracy statutowej Instytutu Odlewnictwa pt. „Opracowanie technik pomiarowych oznaczania zawartości tlenu, wodoru i wybranych parametrów żeliwa przy użyciu systemów Celox®-Foundry, Hydris.Net, ATAS”, 2011 r. (zlec. nr 1016/00).

## Literatura

1. Hummer R.: *Practical Applications of Oxygen Activity Measurement for Control and Prediction of Shrinkage of Ductile Iron*. BCIRA International Conference 1994.
2. Mampaey F., Habets D., Seutens F.: *The use of oxygen activity measurement to determine optimal properties of ductile iron during production*. Foundry Research/Gießereiforschung 2008, Vol. 60, No. 1, pp. 2–19.
3. Mampaey F., Habets D., Plessers J., Seutens F.: *On-line oxygen activity measurements to determine optimal graphite form during compacted graphite iron production*. International Journal of Metalcasting, Spring 2010, Vol. 4, No. 2, pp. 25–43.
4. Materiały informacyjne firmy Heraeus Electro-Nite: *Celox®-Foundry. Bezpośredni pomiar aktywności tlenu w żeliwie, Celox® Foundry. Pomiar aktywności tlenu w płynnym żeliwie, Czujnik Celox®Foundry. Pomiar aktywności tlenu w płynnym żeliwie*.
5. Seutens F.: *Industrial applications of the oxygen activity measurement in cast iron*. 4° Congreso Latinoamericano de Fundicion, Buenos Aires, 27 October 2010.
6. Fallon M.J.: *The structures and properties of containing mixtures of irons containing mixtures of compacted and spheroidal graphite, determined from step plates*. Foundry Trade Journal May 2004.