

Pomiar zawartości gazów w kąpeli metalowej drogą do optymalizacji zabiegów odtleniania i modyfikacji staliwa na odlewy

Measurement of gas contents in a metal bath as a method for the optimisation of deoxidation and modification procedures for cast steel

Mieczysław Kuder¹ , Adam Żyrek², Adam Bitka^{1*} , Waldemar Uhl¹ 

¹ŁUKASIEWICZ – Instytut Odlewnictwa, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Polska

²Fabryka Armatur JAFAR S.A. Odlewnia Skołyszyn, Polska

¹ŁUKASIEWICZ Research Network – Foundry Research Institute, ul. Zakopiańska 73, 30-418 Kraków, Poland

²Fabryka Armatur JAFAR S.A. Odlewnia Skołyszyn, Poland

*Corresponding author: adam.bitka@iod.krakow.pl

Received: 30.07.2019. Accepted in revised form: 31.03.2020.

DOI: 10.7356/iod.2019.14

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki prac nad optymalizacją procesu wytopu staliwa na odlewy armaturowe w piecu indukcyjnym o wyłożeniu kwaśnym. Do realizacji zabiegów odtleniania i modyfikacji używano materiałów zawierające pierwiastki o wysokiej aktywności, jak: Al, Ca, Ti, Zr, Ce, V i Nb. Parametry tych zabiegów zostały ustalone na podstawie wyników prowadzonych pomiarów i oznaczeń zawartości tlenu, azotu i wodoru na różnych etapach prowadzonego procesu. Jakość staliwa oceniano w oparciu o wyniki badań metalograficznych, wytrzymałości i udarności w niskich temperaturach. Stwierdzono, że pomiary zawartości wodoru i aktywności tlenu w ciekłym stopie umożliwiają identyfikację zagrożeń procesu metalurgicznego, opracowanie optymalnych parametrów zabiegów odtleniania i modyfikacji, stabilizację właściwości mechanicznych i uniknięcia powstania wad wewnętrznych typu gazowego w odlewach.

Słowa kluczowe: staliwo, gazy, modyfikacja, odtlenianie, właściwości mechaniczne, mikrostruktura

Abstract

The paper presents the results of works concerning the optimisation of the process of steel melting for castings of industrial fittings in an induction furnace with an acid lining. Materials containing high activity elements such as Al, Ca, Ti, Zr, Ce, V and Nb were used for deoxidation and modification. The parameters of these procedures were determined on the basis of the results of measurements and determinations of oxygen, nitrogen and hydrogen content at various stages of the process. The quality of cast steel was evaluated on the basis of metallographic, tensile and low temperature impact strength test results. It was found that the measurements of hydrogen content and oxygen activity in the liquid alloy allow for the identification of hazards of the metallurgical process, the development of optimal parameters of deoxidation and modification procedures, the stabilisation of mechanical properties and the avoidance of internal gas type defects in castings.

Keywords: cast steel, gases, modification, deoxidation, mechanical properties, microstructure

1. Wprowadzenie

Podstawowym zadaniem odlewni jest wyprodukowanie odlewu pozbawionego wad wewnętrznych o odpowiednich właściwościach mechanicznych i użytkowych, często o określonym składzie chemicznym i mikrostrukturze. W przypadku odlewów ze staliwa

1. Introduction

The basic task of a foundry is to produce a casting free from internal defects with the appropriate mechanical and functional properties as well as a defined chemical composition and microstructure. In the case of steel castings, the task of the melting shop is to deliver liquid cast steel

zadaniem topialni jest dostarczenie ciekłego staliwa o odpowiednich parametrach, przede wszystkim o minimalnej zawartości niepożądanych pierwiastków. Bardzo ważną rolę odgrywają rozpuszczone w ciekłym stopie gazy – tlen, wodór i azot. Chociaż każdy z nich nieco w odmienny sposób zachowuje się w ciekłym stopie, wraz ze spadkiem temperatury, wskutek zmniejszającej się rozpuszczalności (szczególnie w zakresie przejścia ciec – $\text{Fe}\delta$ – $\text{Fe}\gamma$ – $\text{Fe}\alpha$), zjawiska segregacji, zwiększonej aktywności do innych składników stopu, dochodzi do powstania wielu związków wydzielających się jako wtrącenia niemetalowe lub w skrajnych przypadkach, wydzielania się w postaci gazowej (H_2 , CO). Aby zminimalizować negatywny wpływ wydzielania się niekorzystnych faz podczas krystalizacji stopu, zjawisko to musi być kontrolowane przez odpowiednio prowadzone zabiegi odtleniania i modyfikacji. Aluminium jest preferowanym silnym odtleniaczem, gdyż jest łatwo dostępne, tanie, proste w stosowaniu oraz efektywne. Jednak w wielu przypadkach środek ten nie jest wystarczający. W przypadku pojawienia się porowatości w odlewach, należy określić przyczynę powstania wady. Stale posiadające wysoki poziom azotu czy wodoru nie mogą być „leczone” wyłącznie przez odtlenianie. Istotne jest zatem poznanie rzeczywistej zawartości gazów – tlenu, azotu i wodoru w stopie. Zagadnieniami związanymi z odtlenianiem i modyfikacją stali, a szczególnie przeznaczonych na odlewy, zajmowało się na przestrzeni kilkudziesięciu lat wielu badaczy. Zaproponowali zastosowanie – obok aluminium – pierwiastków o dużej aktywności do szkodliwych składników stali, takich jak: Ca, Zr, Ti, Ce, V i Nb. Praktyczne działanie w procesie produkcji ciekłego staliwa polega na wprowadzeniu do kąpeli metalowej podanych wyżej pierwiastków w postaci czystej lub żelazostopów. Skutkiem prowadzonego procesu dezaktywacji (wiązań) rozpuszczonych gazów i innych pierwiastków szkodliwych jest uzyskanie związków prostych lub złożonych, posiadających postać ułatwiającą ich usuwanie z kąpeli lub tworzące wtrącenia niemetalowe, a ich rodzaj (skład), ilość, wielkość, kształt i rozłożenie w osnowie metalowej ma bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne stopu [1]. W niektórych przypadkach ich wpływ może być pozytywny; na przykład przez rozdrobnienie ziaren pierwotnych stopu, poprawie mogą ulec właściwości odlewu w stanie odlanym lub po obróbce cieplnej. W poniższej pracy opierano się na wynikach prac kilku z nich, podających praktyczne sposoby obliczania optymalnych ilości aktywnych pierwiastków oraz metody prowadzenia zabiegów odtleniania i modyfikacji w warunkach przemysłowych [2–6].

W Polsce w większości odlewni staliwa zainstalowane są piece łukowe o wyłożeniu zasadowym i prowadzony pełny proces metalurgiczny ze świeżeniem i odtlenianiem (rudą lub tlenem gazowym), wykańczaniem i końcowym odtlenianiem osadowym. W przypadku wytopu w piecu indukcyjnym otwartym, gdzie praktycznie nie można prowadzić procesu metalurgicznego, uzyska-

with appropriate parameters, most particularly with a minimal content of undesirable elements. Gases dissolved in the liquid alloy – oxygen, hydrogen and nitrogen – play a very important role. Although each of them behaves in a slightly different way in the liquid alloy, e.g. due to decreasing solubility with the drop in temperature of cast steel (especially within the range of the transformation liquid – $\text{Fe}\delta$ – $\text{Fe}\gamma$ – $\text{Fe}\alpha$), the phenomena of alloying compound segregation as well as the increased activity to some components of the alloy, all of them may take part in the formation of different compounds which precipitate during cast steel crystallization in the form of non-metallic inclusions (oxides, nitrides, oxysulfides, carbonitrides etc.) or, in extreme cases, in the form of pure gas, forming blisters or punctures. In order to minimise the negative influence of unfavourable phases during the crystallisation of the alloy, this phenomenon must be controlled by appropriately conducted deoxidation and modification procedures. Aluminium is the preferred strong deoxidant because it is easily accessible, cheap, simple to use and effective. In many cases, however, using a single deoxidant is insufficient. If porosity is present in the castings, the cause of the defect must be stated. Steels with high levels of nitrogen or hydrogen cannot be “treated” by deoxidation alone. It is therefore important to know the actual content of the gases – oxygen, nitrogen and hydrogen – in the alloy. Over a period of decades many researchers have carried out investigations concerning issues related to the deoxidation and modification of steel, especially the steel designated for castings. Apart from aluminium, they proposed the use of elements such as Ca, Zr, Ti, Ce, V and Nb, which are highly active against harmful substances in steel. Practical action in the production process of cast steel consists of introducing the abovementioned elements in the form of pure elements or ferroalloys into the metal bath. The aim of the deactivation (binding) process of dissolved gases and other harmful elements is to obtain simple or complex compounds, having a form facilitating their removal from the bath. A part of the non-metallic inclusions formed remain in the alloy, and their type (composition), quantity, size, shape and distribution in the metal matrix has a direct impact on its mechanical properties [1]. In some cases, their effect may be positive, for example, by fragmenting the primary grains of the alloy, the properties of the casting in the as-cast state or after heat treatment may be improved. This paper is based on the research results of several researchers, providing practical methods of calculating the optimal amounts of active elements to add and methods of conducting deoxidation and modification procedures under industrial conditions [2–6].

In Poland, most cast steel foundries have arc furnaces with an alkaline lining where a complete metallurgical process is carried out with air refining and deoxidation (ore or gaseous oxygen), finishing and final sedimentary deoxidation. In the case of melting in an open induction furnace, where the metallurgical process is practically

nie wysokiej jakości staliwa jest znacznie trudniejsze. Szczególnej wagi nabiera w tym przypadku problem doboru wsadu i właściwego prowadzenia procesu przetopu łącznie z zabiegami odtleniania i modyfikacji stopu. Prawdopodobnie rozpoznanie zagrożenia daje możliwość doboru środków i metod działania, minimalizujących prawdopodobieństwo wystąpienia wad, gwarantujących uzyskanie żądanych właściwości mechanicznych i użytkowych odlewów. Istnieje bardzo bogata literatura dotycząca przebiegu procesów fizykochemicznych w ciekłym staliwie. Jednak dla ustalenia parametrów prowadzenia zabiegów w konkretnej odlewni, niezbędne jest dokładne poznanie stanu faktycznego, tj. zmierzenie stężeń szkodliwych pierwiastków w ciekłym staliwie. Można tego dokonać przez pobranie (odlanie) próbek do oznaczania składu chemicznego i zawartości gazów. Klasyczne oznaczanie zawartości (stężeń) gazów tlenu, azotu i wodoru za pomocą analizatora gazów (np. TCH 600) jest długotrwałe i kłopotliwe. Znacznie szybszy i o wystarczającej dokładności jest pomiar aktywności tlenu i zawartości wodoru w ciekłym stopie za pomocą specjalistycznej aparatury.

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Odlewnictwa w Krakowie dysponuje nowoczesnym systemem pomiaru aktywności tlenu w staliwie – „Celox” przy użyciu jednorazowych czujników oraz system do pomiaru wolnego wodoru w ciekłym staliwie – „Hydris.NET” przy użyciu jednorazowych próbników „Hydris”. Bardzo wysoka czułość i powtarzalność wyników pomiarów gwarantuje prawidłowe dane wyjściowe do prowadzonych badań [7]. Wyniki pomiarów wspomnianą aparaturą były z powodzeniem wykorzystywane w ramach wielu prac badawczych i wdrożeniowych prowadzonych przez ŁUKASIEWICZ – Instytut Odlewnictwa.

2. Cel i zakres pracy

Celem pracy była optymalizacja parametrów prowadzenia wytopów staliwa na odlewy armaturowe w piecu indukcyjnym o wyłożeniu kwaśnym w oparciu o wyniki pomiarów aktywności tlenu, zawartości wodoru w ciekłym staliwie oraz zawartości całkowitej tlenu, azotu i wodoru w staliwie. Wyznacznikami jakości uzyskanego staliwa były właściwości wytrzymałościowe i udurowienie w niskiej temperaturze.

Parametrami procesu metalurgicznego są między innymi:

- rodzaj, postać i skład wsadu metalowego, sposób ładowania wsadu (częściowo wymuszony postacią posiadanego złomu stalowego);
- sposób prowadzenia zabiegów odtleniania i modyfikacji wytapianego staliwa:

impossible, it is much more difficult to obtain high quality cast steel. In this case, the problem of the selection of the charge and proper conduct of the melting process, including deoxidation and modification of the alloy becomes particularly important. The proper identification of the risk factors will provide the possibility of choosing the proper means and methods of action, minimising the probability of defects occurring and guaranteeing the achievement of the desired mechanical and functional properties of the castings. Despite the literature concerning the course of physicochemical processes in liquid cast steel being very comprehensive, in order to determine the parameters of conducting operations during the melting process in specific foundry conditions, the monitoring of the concentrations of harmful elements in liquid cast steel is necessary. This may be accomplished by taking (casting) samples for chemical composition and gas content determination. The classic laboratory determination of oxygen, nitrogen and hydrogen concentrations by means of a gas analyser (e.g. TCH 600) is too slow and inconvenient. The measurement of the oxygen activity and hydrogen content in liquid alloy by means of a special apparatus is much faster and sufficiently accurate.

The Łukasiewicz Research Network – Foundry Research Institute in Kraków has a modern system called “Celox” for measuring oxygen activity in liquid steel using disposable sensors and a system called “Hydris.NET” for measuring free hydrogen in liquid steel using disposable samplers called “Hydris”. The very high sensitivity and repeatability of the measurement results guarantees the correct output data for the conducted tests [7]. The measurement results of the abovementioned equipment have been successfully used in a number of research and implementation works carried out by the ŁUKASIEWICZ – Foundry Research Institute.

2. The aim and the scope of work

The aim was the optimization of the melting process parameters of steel for industrial fittings castings in an acid lined induction furnace based on the results of oxygen activity and hydrogen content in liquid cast steel as well as the total oxygen, nitrogen and hydrogen content in the cast steel measurements. The tensile and low temperature impact strength properties were the determinants of the obtained cast steel quality.

The parameters of the metallurgical process are, among others:

- the type, form and composition of the metal charge, the method of loading the charge (partially forced by the form of the steel scrap);
- the method of conducting deoxidation and modification of the melted cast steel:

- rodzaje odtleniaczy i modyfikatorów oraz sposób ich wprowadzania do kąpeli;
- sposób określania ilości tych materiałów.

Cechą wytopów w piecu indukcyjnym jest tzw. zimny żużel oraz brak większych możliwości prowadzenia procesów metalurgicznych. Zasadniczo składniki wsadu ulegają zgarowi w stopniu zależnym od charakteru chemicznego; w tyglu kwaśnym krzem w zasadzie nie ulega wypaleniu, a nawet może ulec podwyższeniu. Pierwiastki gazowe, jak: tlen, azot i wodór, wprowadzone ze składnikami wsadu, w trakcie wytopu mogą być jedynie związane w trwałe związki, które w większości pozostają w stopie jako wtrącenia niemetalowe, częściowo ulegają koagulacji i zgodnie z prawem Stokesa wypływają do żużla. Istotne znaczenie ma dobór składników wsadu, jego jakość i sposób roztopiania, gdyż istnieje tutaj pewna możliwość uniknięcia nadmiernego utlenienia czy nawodorowania kąpeli.

Ilość wprowadzanych odtleniaczy w postaci żelazostopów lub czystych składników obliczono na podstawie znanych zależności, a zastosowane współczynniki uzysku przyjmowano zależnie od danych literaturowych i wyników prowadzonych pomiarów i badań.

W przypadku ujawnienia nadmiernej aktywności tlenu w stopie po roztopieniu, założono przeprowadzenie odtleniania wstępnego przy użyciu aluminium w ilości obliczonej ze wzoru:

$$m_{Al} = \frac{aO \times 1,1}{\rho_1 \times 10000} \times m \quad [\text{kg}] \quad (1)$$

gdzie:

aO – aktywność tlenu w ciekłej stali [ppm]

m_{Al} – masa czystego aluminium [kg]

ρ_1 – uzysk Al (60–100) [%]

m – masa staliwa w kadzi [kg]

1,1 – współczynnik wynikający ze stosunku mas atomowych Al i O w Al_2O_3 .

Pomiary przeprowadzone bezpośrednio przed spustem umożliwiają ustalenie optymalnych ilości aluminium i żelazostopów do odtleniania końcowego i modyfikacji stopu, realizowane w kadzi rozlewczej. Dodatki odtleniające i modyfikujące mogą być dozowane kolejno lub w zestawie.

Ilość dodatków do realizacji tego etapu można określić z poniższych zależności:

- types of deoxidants and modifiers and the way they are introduced into the bath;
- the method of determining the quantity of these materials.

The induction furnace melts are characterised by a substance commonly known as cold dross and the lack of any preferable possibilities for the metallurgical processes. In principle, the charge components are subjected to melting loss to a degree that depends on its chemical character; in an acidic crucible, silica does not burn out in principle, and its concentration can even be increased. Gaseous elements such as oxygen, nitrogen and hydrogen, may be introduced into the bath as constituents of the charge components, they can only be bound into stable compounds during the melting process, which in most cases remain in the steel as non-metallic inclusions, partially undergo coagulation and, according to the Stokes' law, flow into the slag. The selection of charge components, their quality and melting method are important, as there is a possibility of avoiding excessive oxidation or the hydration of the bath.

The amount of deoxidants to be added in the form of ferroalloys or pure components was calculated on the basis of known dependencies and the applied yield coefficients were assumed based on the literature data and the results of measurements and research.

In the case of determining excessive oxygen activity in the alloy after melting, the preliminary deoxidation was assumed with the use of aluminium in the amount calculated from the formula:

$$m_{Al} = \frac{aO \times 1,1}{\rho_1 \times 10000} \times m \quad [\text{kg}] \quad (1)$$

where:

aO – oxygen activity in the liquid steel [ppm]

m_{Al} – mass of pure aluminium [kg]

ρ_1 – Al yield (60–100) [%]

m – mass of cast steel in the ladle [kg]

1,1 – factor resulting from Al and O atomic masses ratio in Al_2O_3 .

Measurements carried out directly before tapping allow for the determination of the optimal amounts of aluminium and ferroalloys for the final deoxidation and modification of the alloy, carried out in the pouring ladle. Deoxidising and modifying additions may be dosed successively or as a set.

The number of additions for this stage may be determined from the following dependencies:

- Ilość dodanego aluminium oblicza się ze wzoru:

$$m_{Al} = \frac{a_0 \times 1,1 + a_{Alk}}{\rho \times 10000} \times m \quad [kg] \quad (2)$$

gdzie:

a_{Alk} – zakładana aktywność Al w stali po odtlenieniu (200–400 ppm)

ρ – uzysk Al (40–60) [%].

- Żelazowapniokrzem (np. FeSiCa30), dla uzyskania produktów w stanie ciekłym ułatwiającym koagulację produktów, wprowadza się w ilości $2-2,5 \times m_{Al}$ (3).
- Żelazotytan i/lub żelazokrzemocyrcyon w ilości obliczonej do przewidywanej zawartości azotu w stopie, odpowiednio:

$$m_{Ti} = \frac{3,42 \times N_c}{Ti_z} \times m \quad [kg] \quad (4)$$

$$m_{Zr} = \frac{6,51 \times N_c}{Zr_z} \times m \quad [kg] \quad (5)$$

gdzie:

m_{Ti} – masa żelazotytanu [kg]

Ti_z – zawartość Ti w żelazostopie [%]

N_c – całkowita zawartość azotu w stali [%]

m_{Zr} – masa żelazokrzemocyrcyonu [kg]

Zr_z – zawartość Zr w żelazostopie [%].

Istnieje możliwość zastosowania obu modyfikatorów równocześnie w odpowiedniej proporcji, co powinno skutkować korzystniejszą postacią wtrąceń niemetalowych.

Dozowanie do kadzi powyższych składników (lub zestawu) winno być dokonywane podczas spustu, przy napełnianiu kadzi w $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{2}$ jej objętości.

- Wprowadzanie miszmetalów cerowych zakłada się po zakończeniu dozowania zestawu modyfikatorów w ilości zależnej od zmierzonej lub spodziewanej zawartości wodoru w staliwie.

3. Realizacja projektu

W piecu indukcyjnym tyglowym średniej częstotliwości o pojemności 2000 kg i wyłożeniu kwaśnym, prze-

- The amount of aluminium added is calculated from the following formula:

$$m_{Al} = \frac{a_0 \times 1,1 + a_{Alk}}{\rho \times 10000} \times m \quad [kg] \quad (2)$$

where:

a_{Alk} – assumed Al activity in steel after deoxidation (200–400 ppm),

ρ – Al yield (40–60) [%].

- Ferro Silico Calcium (e.g. FeSiCa30) is introduced in order to obtain products in a liquid state facilitating the coagulation of products in quantities of: $2-2.5 \times m_{Al}$ (3).
- Ferrotitanium and/or Ferro Silico Zirconium is added in an amount calculated according to the predicted nitrogen content of the alloy, respectively:

$$m_{Ti} = \frac{3,42 \times N_c}{Ti_z} \times m \quad [kg] \quad (4)$$

$$m_{Zr} = \frac{6,51 \times N_c}{Zr_z} \times m \quad [kg] \quad (5)$$

where:

m_{Ti} – mass of ferrotitanium [kg]

Ti_z – Ti content in the ferroalloy [%]

N_c – total nitrogen content in steel [%]

m_{Zr} – mass of Ferro Silico Zirconium [kg]

Zr_z – Zr content in the ferroalloy [%].

It is possible to use both modifiers simultaneously in the appropriate proportions, which should result in an improved form of non-metallic inclusions.

The abovementioned components should be added into the cast steel during tapping when the ladle is filled to $\frac{1}{3}$ – $\frac{1}{2}$.

- The introduction of cerium mischmetal shall be assumed after the dosing of a set of modifiers is completed in a quantity that depends on the measured or expected hydrogen content of the steel.

3. Project execution

In the acid lined medium frequency EIF with a 2000 kg capacity, a number of experimental melts were carried

prowadzono szereg wytopów doświadczalnych. Podczas trwania wytopu wykonano pomiar aktywności tlenu i zawartości wolnego wodoru w trzech etapach procesu: po roztopieniu, po uzupełnieniu składu chemicznego oraz po spuszczeniu w kadzi. Zestaw aparatury pomiarowej oraz wykonanie pomiarów przedstawiono na [rysunkach 1–5](#). Równolegle z pomiarami pobierano próbki metalu do oznaczania całkowitej zawartości gazów (O, N, i H) w warunkach laboratoryjnych, za pomocą analizatora gazów LECO TCH 600 oraz próbki do oznaczania składu chemicznego metodą spektrometryczną. Z odlanych wlewków próbnych (kliny o grubości 28 mm) po obróbce cieplnej – normalizowaniu, wycięto próbki do badań metalograficznych i oznaczania właściwości mechanicznych. Przeprowadzone pomiary i badania były użyte do wprowadzania zmian w sposobie prowadzenia kolejnych wytopów.

Początkowo wszystkie materiały, wynikające z obliczeń, wprowadzano ze wsadem. Obok FeSi i FeMn, również odtleniacz (Al) i modyfikatory (FeSiCa, FeTi) wprowadzano podczas topienia wsadu, nawet przed ostatnią porcją złomu stalowego. Analizując wyniki pomiarów i badań, zmieniano sposób prowadzenia procesu, przez kolejną eliminację składników wprowadzanych do pieca podczas topienia i wykańczania stopu na korzyść obróbki pozapiecowej – wprowadzając aktywne składniki do kadzi podczas spustu. Dodatkowo pomiary zawartości wodoru w ciekłej stali wskazały na konieczność zmian w rodzaju używanego złomu stalowego i użycia miszmetal cerowego do zapobieżenia powstania wad w odlewach, wywołanych wysokim stężeniem tego gazu w kąpeli. Zalewanie form z kadzi zatyczkowej przedstawiono na [rysunku 6](#).

During the melting process, oxygen activity and free hydrogen content were measured in three stages of the process: after melting, after chemical composition supplementation and after tapping, in the ladle. The measuring apparatus and measuring method are shown in [Figures 1–5](#). In parallel with the measurements, metal samples were taken for chemical analysis and for the determination of total gas content (O, N and H) under laboratory conditions using an LECO TCH 600 gas analyser (except melt No. 4). Samples for metallography and mechanical properties determination were cut out from cast test ingots (28 mm thick wedges) previously subjected to normalisation. The results of measurements and tests were used to introduce amendments to the methodology of conducting subsequent melts.

Initially, all of the materials resulting from the calculations were introduced together with the charge. Apart from FeSi and FeMn, a deoxidant (Al) and modifiers (FeSiCa, FeTi) were introduced during the melting of the charge, even before the last portion of steel scrap. Through analysing the results of measurements and laboratory research, the methodology of conducting the process was changed by another exclusion of components introduced into the furnace during the melting process and finishing of the alloy in favour of secondary treatment – introducing active components into the ladle during tapping. Additionally, measurements of the hydrogen content in liquid steel indicated the need for changes in the type of steel scrap used and the use of cerium mischmetal to prevent defects in castings caused by a high concentration of this gas in the bath. The process of pouring steel into moulds from a stopper ladle is shown in [Figure 6](#).



Rys. 1. Zestaw aparatury do pomiaru aktywności tlenu i zawartości wodoru w stali

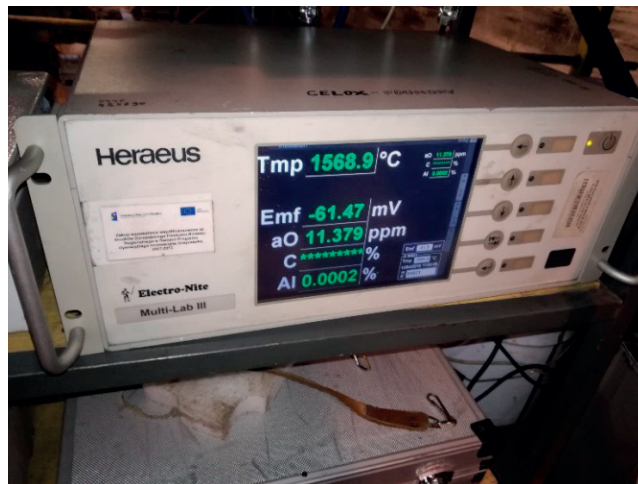
Fig. 1. Apparatus set for measuring oxygen activity and hydrogen content in liquid steel



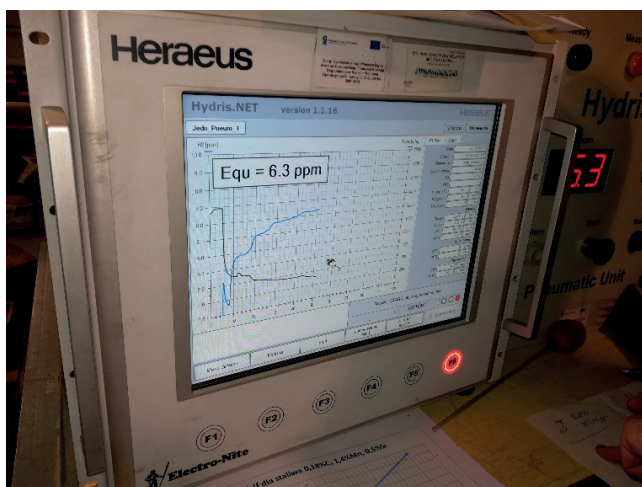
Rys. 2. Pomiar zawartości gazów w piecu topialnym
Fig. 2. Measurement of gas content in a melting furnace



Rys. 3. Pomiar zawartości gazów w kadzi
Fig. 3. Measurement of gas content in the ladle



Rys. 4. Przykładowy wynik pomiaru aktywności tlenu
w ciekłym staliwie
Fig. 4. View of oxygen activity measurement apparatus with
screen showing the test results



Rys. 5. Przykładowy wynik pomiaru zawartości wodoru
w ciekłym staliwie
Fig. 5. View of hydrogen content measurement apparatus
screen showing test results



Rys. 6. Zalewanie form z kadzi zatyczkowej
Fig. 6. Pouring of moulds from a stopper ladle

4. Wyniki pomiarów i oznaczeń

Składy chemiczne staliwa otrzymanego w kolejnych wytopach przedstawia tabela 1. W tabeli 2 zamieszczono wyniki pomiarów aktywności tlenu oraz zawartości wolnego wodoru w ciekłym staliwie, które prowadzono w trakcie wytopów 2, 3 oraz 5. Wyniki badań laboratoryjnych całkowitej zawartości gazów w staliwie oraz właściwości mechanicznych prezentują, odpowiednio tabele 3 i 4.

4. Results obtained

The chemical compositions of the cast steel obtained in subsequent melts are presented in Table 1. Table 2 lists the results of oxygen activity and free hydrogen content in liquid cast steel measurements, which were carried out during melts 2, 3 and 5. The results of the laboratory tests of the total gas content in cast steel and its mechanical properties are presented in Tables 3 and 4, respectively.

Tabela 1. Skład chemiczny staliwa z wytopów doświadczalnych

Table 1. Protective coating adhesion test results

Nr staliwa Melt/Cast steel No.	C	Si	Mn	P	S	Al
	% masowy / % mass					
1	0,20	0,53	1,13	0,025	0,014	0,020
2	0,27	0,62	1,70	0,018	0,005	0,020
3	0,25	0,74	1,60	0,015	0,010	0,060
4	0,21	0,54	1,36	0,017	0,009	0,032
5	0,23	0,66	1,37	0,017	0,012	0,068
6	0,24	0,62	1,19	0,020	0,009	0,056

Tabela 2. Aktywność tlenu i zawartość wolnego wodoru w ciekłym staliwie

Table 2. Oxygen activity and free hydrogen content in liquid steel

Nr staliwa Melt/Cast steel No.	Miejsce pomiaru Measurement place	aO, ppm	H, ppm	Uwagi Comments
2	piec furnace	30,30	6,3	przed spustem before tapping
	kadź ladle	11,40	6,2	po odtlenieniu after deoxidation
3	piec furnace	28,13	9,1	po roztopieniu after melting
	piec furnace	25,70	10,1	po odtlenieniu after deoxidation
	piec furnace	2,95	–	dodatkowe odtlenienie additional deoxidation
	kadź ladle	7,57	–	końcowe final
5	piec furnace	22,50	3,5	po roztopieniu after melting
	piec furnace	16,90	4,1	przed spustem before tapping
	kadź ladle	2,96	–	końcowe final

Tabela 3. Całkowita zawartość tlenu, azotu i wodoru (resztkowa) w staliwie
Table 3. Total oxygen, nitrogen and hydrogen (residual) content in cast steel

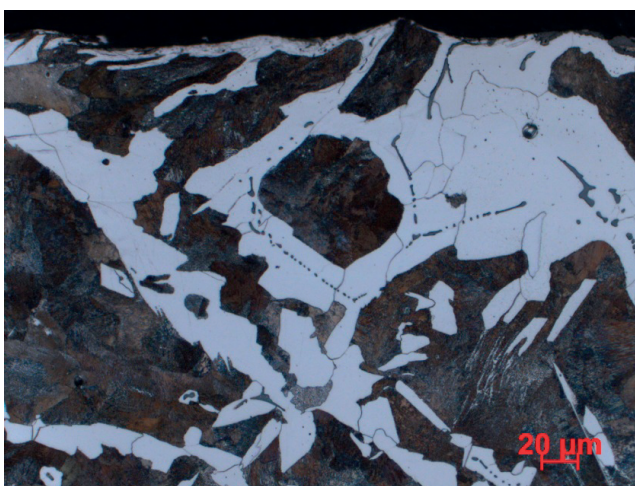
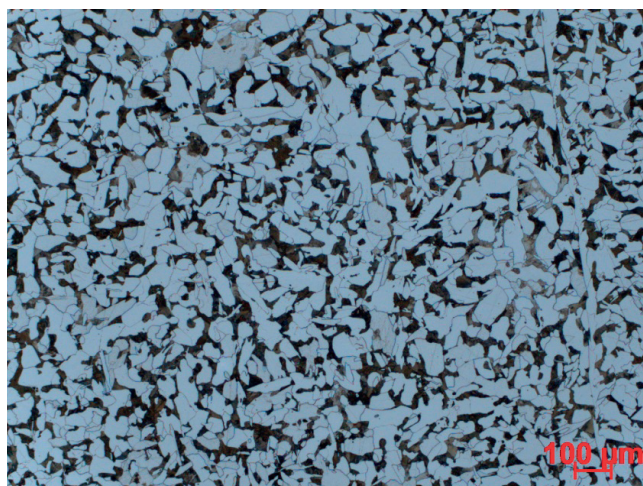
Nr staliwa Melt/Cast steel No.	N, ppm	O, ppm	H, ppm	Uwagi Comments
1	80	64	5	odlew casting
	58	116	10	wlewek ingot
2	73	59	4	wlewek ingot
	93	213	3	nadlew riser
3	90	76	4	wlew gate
	85	63	4	nadlew riser
5	93	70	2	wlew gate
	92	81	2	nadlew riser
6	88	109	2	wlew gate
	89	103	2	nadlew riser
wartości średnie z 3–5 próbek / average values from 3-5 samples próbki przechowywano w temperaturze pokojowej / samples have been stored at ambient temperature				

Tabela 4. Właściwości mechaniczne staliwa z wytopów doświadczalnych
Table 4. Mechanical properties of cast steel from experimental melts

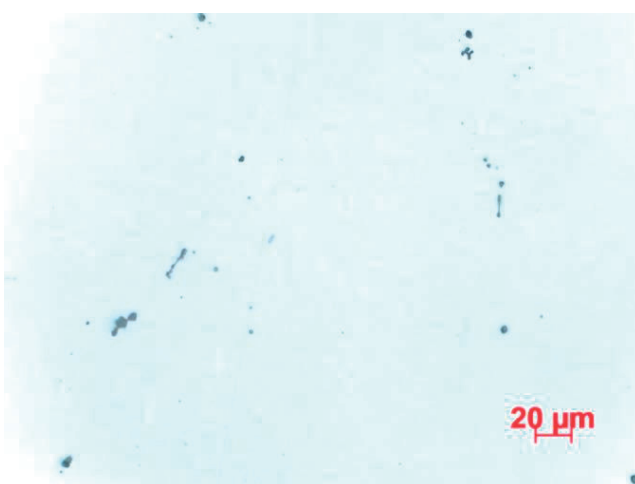
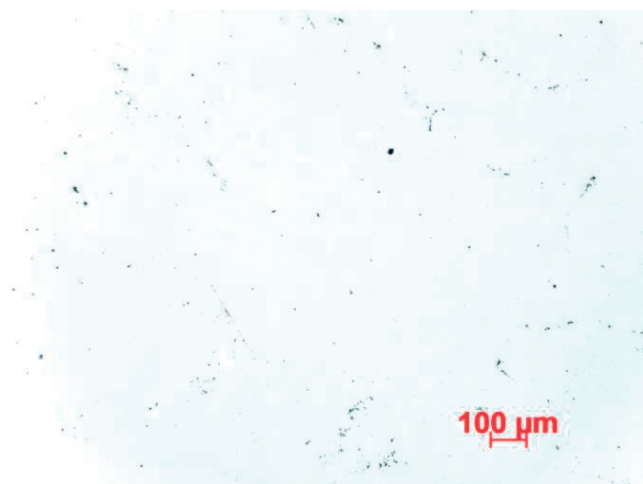
Staliwo Cast steel	Próba rozciągania Tensile test			Udarność Impact strength	Twardość Hardness
	R _{p02} , MPa	R _m , MPa	A, %	KV -30°C, J	HB
1	282	487	31	27	137
2	375	588	23	14	163
3	351	538	26	37	–
4	370	567	28	32	174
5	423	653	26	37	163
6	366	638	27	45	156

Rysunki 7–10 przedstawiają mikrofotografie zglądów trawionych i nietrawionych wybranych próbek staliwa, obrazujące osnowę i wtrącenia niemetaliczne.

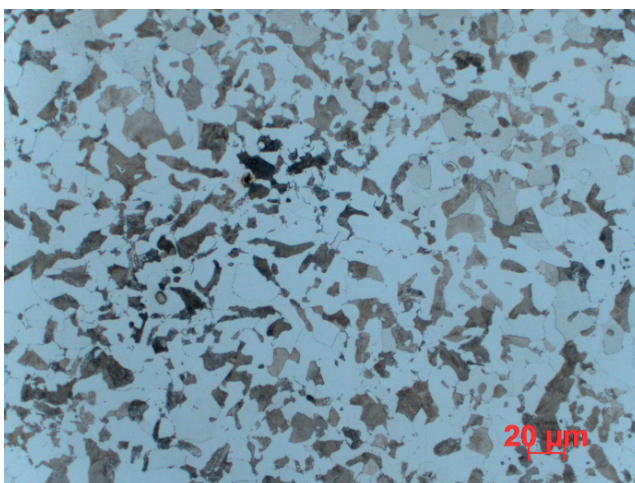
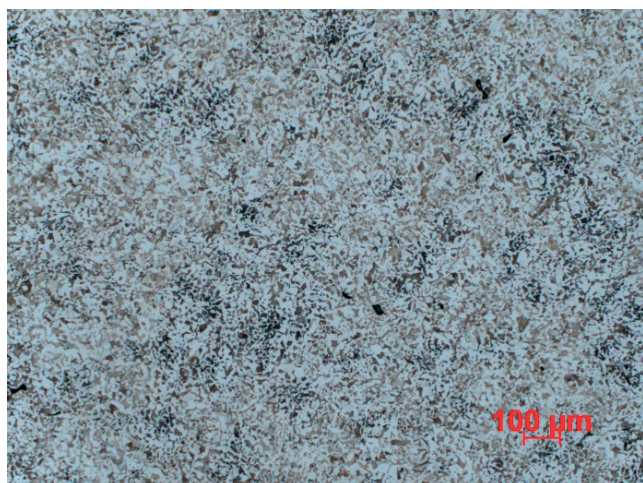
Figures 7–10 show microphotographs of etched and unetched specimens of selected cast steel samples illustrating the matrix and non-metallic inclusions.



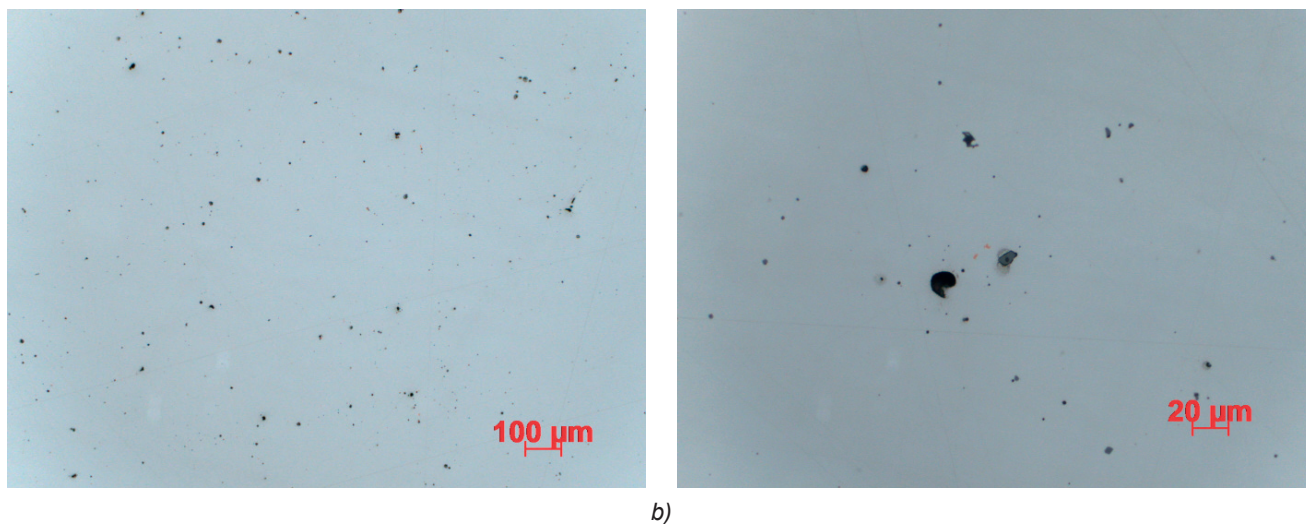
Rys. 7. Staliwo 1, zgląd trawiony, powiększenie mikroskopowe 100× i 500×
Fig. 7. Microstructure of cast steel No. 1, etched in 4% nital



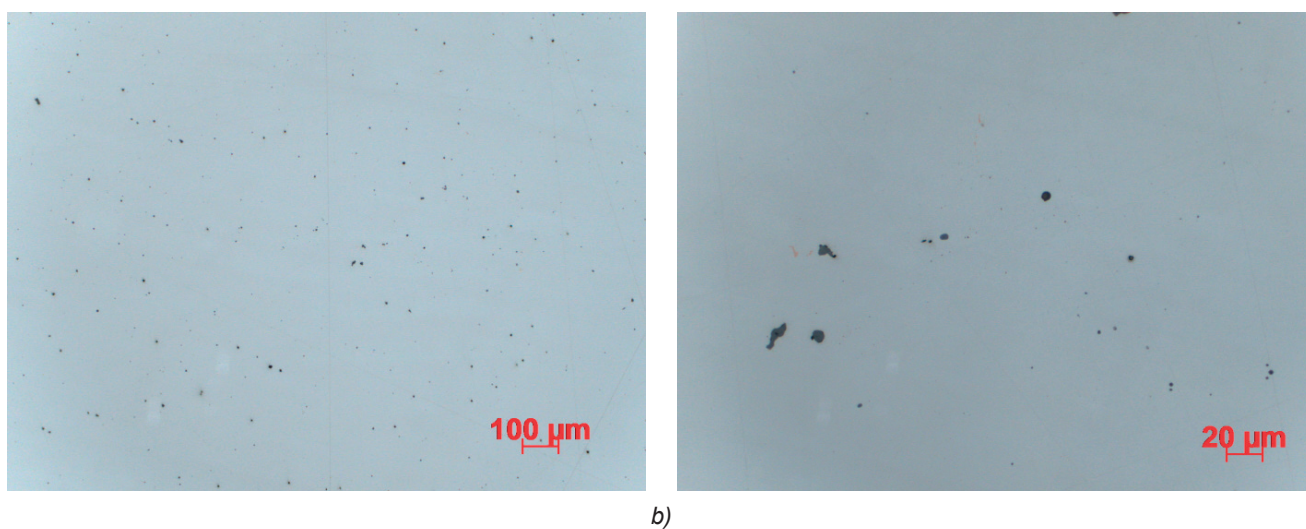
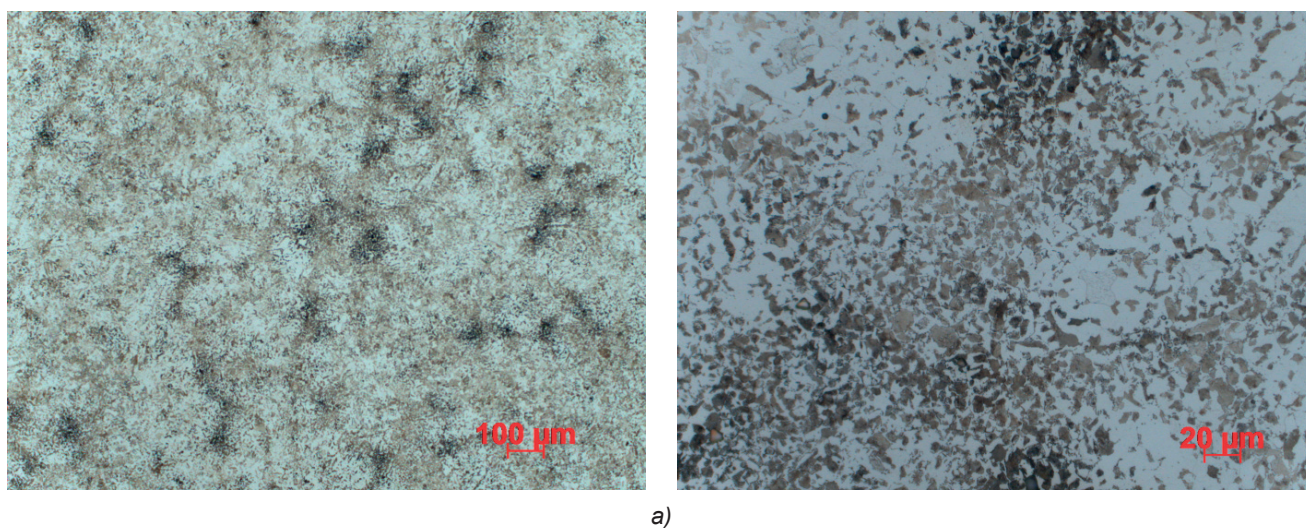
Rys. 8. Mikrostruktura staliwa 2, zgląd nietrawiony przy powiększeniach 100× i 500×
Fig. 8. Microstructure of cast steel No. 2, unetched



a)



Rys. 9. Zgłady trawione (a) i nietrawione (b), staliwo 4: po normalizacji, pow. 100× i 500×
Fig. 9. Microstructure of cast steel No. 4 after normalisation: (a) etched and (b) unetched



Rys. 10. Zgłady trawione (a) i nietrawione (b), staliwo 5: po normalizacji, pow. 100× i 500×
Fig. 10. Microstructure of cast steel No. 5 after normalisation: (a) etched and (b) unetched

5. Dyskusja wyników

Badania wstępne prowadzone na próbkach wyciętych z odlewu doświadczalnego oraz wlewka próbnego wykazały bardzo wysoką zawartość wodoru szczątkowego (odpowiednio: 5 i 10 ppm). Z uwagi na spadek rozpuszczalności tego gazu ze spadkiem temperatury, zawartość tego gazu w ciekłym stopie była z pewnością znacznie wyższa. Wydzielający się podczas krzepnięcia gaz cząsteczkowy mógł być przyczyną powstania wad w odlewie np. pęcherzy lub nakłuć. Potwierdzeniem wysokiej zawartości wolnego wodoru w ciekłym stopie były wyniki pomiarów bezpośrednich wodoru za pomocą aparatury Hydris.net. Pomiary wykazały znaczną różnicę pomiędzy ilością wolnego wodoru w ciekłej stali a zawartością wodoru resztkowego w odlanych próbkach, oznaczanego w analizatorze gazów. Różnica ta, rzędu od 2 do 6 ppm, powstała wskutek wydzielania się tego gazu w momencie krystalizacji staliwa, stygnięcia i długotrwałego przechowywania próbek w temperaturze pokojowej. Szczególnie wysoka zawartość wodoru w ciekłej stali była wynikiem użycia do wytopu złomu cienkich blach stalowych, sprasowanych w formie kostek i ładowanych do gorącego (po poprzednim wytopie) pieca. W wytopach nr 5 i 6 obniżono udział tego typu złomu we wsadzie, łącząc go ze złomem zwrotnym z poprzednich wytopów. Efekt był widoczny – zawartość wolnego wodoru w ciekłej stali spadła do bezpiecznego poziomu 3,5–4,1 ppm i odpowiednio w pobranych próbkach, stężenie wodoru resztkowego wyniosło ok. 2 ppm.

Zawartość azotu w staliwie z wytopów doświadczalnych nie przekraczała 100 ppm. Dla uniknięcia powstania tzw. kamienistego przełomu powodowanego obecnością azotków aluminium na granicy ziaren, prewencyjnie zastosowano FeTi oraz mieszkankę FeTi + FeSiZr. Dzięki przeprowadzeniu oznaczenia zawartości azotu w staliwie, korzystając z zależności (4 i 5), zmniejszono dodatek FeTi o ok. 25% w stosunku do pierwotnie stosowanego.

Przeprowadzone pomiary aktywności tlenu w kąpeli oraz zawartości całkowitej tlenu w staliwie pozwoliły na opracowanie zmodyfikowanego sposobu odtleniania i modyfikacji staliwa. Dodatki odtleniaczy obliczano z zależności 1–3. Wyniki pomiarów aktywności tlenu w ciekłym stopie pozwoliły na rezygnację z wstępnego odtleniania kąpeli przy użyciu Al i FeSiCa. Stosowana pierwotnie technologia dwustopniowego odtleniania (wytopy nr 1 i 2), pomimo zużywania dużej ilości aluminium (w sumie 2,5 kg/wytop), nie dawała pełnej stabilizacji zawartości tlenu w staliwie, jak również właściwości mechanicznych, a szczególnie nie zapewniała uzyskania żądanej uduwności w niskiej temperaturze. Pomiary wykazały stosunkowo dużą aktywność tlenu zarówno przed spustem (~30 ppm), jak i po końcowym odtlenianiu w kadzi (~11 ppm) i niską zawartością Al całkowitego (0,020%), co nie zapewniło dobrego odtlenienia staliwa. Badania metalograficzne (rys. 7)

5. Discussion

The results of preliminary tests carried out on specimens cut from the experimental casting and the test ingot showed a very high content of residual hydrogen (5 and 10 ppm, respectively). Due to the decrease in the solubility of this gas with decreasing temperature, the content of this gas in the liquid alloy was certainly much higher. The molecular gas released during solidification could have caused defects in the casting, e.g. blisters or punctures. The high content of free hydrogen in the liquid alloy was confirmed by the results of direct hydrogen measurements with the Hydris.net apparatus. The measurements showed a significant difference between the amount of free hydrogen in the liquid steel and the residual hydrogen content in the cast specimens as determined by the gas analyser. This difference of 2 to 6 ppm was caused by the release of this gas during cast steel crystallisation, cooling and long-term storage of the specimens at ambient temperature. The particularly high hydrogen content of the liquid steel resulted from thin steel sheets pressed in the form of cubes used for melting being loaded into a hot (after the previous melting) furnace. Therefore, the proportion of this type of scrap in the batch was reduced in melts No. 5 and 6 and combined with the process scrap from the previous melts. The effect was visible – the content of free hydrogen in the liquid steel, dropped to a safe level of 3.5–4.1 ppm, and in the samples the residual hydrogen concentration was about 2 ppm.

The nitrogen content in the cast steel from the experimental melts did not exceed 100 ppm. To avoid the “stone-like” fracture which is caused by the presence of aluminium nitrides at the grain boundary, FeTi and a mixture of FeTi + FeSiZr were used as a preventive measure. By determining the nitrogen content of the cast steel and using the formula (4 and 5), the addition of FeTi was reduced by approx. 25% compared to the amount used initially.

The measurements of oxygen activity in the bath and the content of total oxygen in the cast steel allowed for the development of a modified method of deoxidation and the modification of the cast steel. Deoxidant additions were calculated from formulas 1–3. The results of the oxygen activity in the liquid alloy measurements allowed the operators to abandon the process of preliminary deoxidation of the bath using Al and FeSiCa. The primarily used two-stage deoxidation (melts No. 1 and 2), despite the large amount of aluminium used (a total of 2.5 kg/melt), did not provide full stabilisation of the oxygen content in the cast steel as well as providing the required mechanical properties, in particular, the low temperature impact strength. The measurements taken during melt No. 2 showed a relatively high oxygen activity both before tapping (~30 ppm) and after final deoxidation in the ladle (~11 ppm) and a low total Al content (0.020%), which did not ensure the satisfactory deoxidation of the cast steel. Metallographic studies

wykazały obecność niekorzystnych postaci wtrąceń niemetalowych rozmieszczonych w formie łańcuszków na granicy pierwotnych ziaren austenitu (określanych jako typ I i typ II) [3]. Stąd pomimo uzyskania właściwej struktury osnowy metalowej, nie otrzymano zadowalających właściwości mechanicznych (tab. 4).

W kolejnych wytopach doświadczalnych wprowadzono stopniowe zmiany w technologii odtleniania i modyfikacji stali tak, że w końcowym efekcie zrezygnowano całkowicie z operacji odtleniania wstępnego i obniżono całkowitą ilość aluminium zużywanego w procesie do 1,5 kg/wytop. W próbce końcowej uzyskano wysokie stężenie Al świadczące o dobrym odtlenieniu staliwa i istnieniu możliwości dalszej redukcji ilości wprowadzanego odtleniacza. Potwierdzeniem są wyniki aktywności tlenu, zmierzone po końcowym odtlenieniu kąpieli (poniżej 3 ppm) oraz zawartość tlenu całkowitego w próbkach staliwa – 81 i 103 ppm. Badania metalograficzne wykazały typ IV (rys. 9b i 10b) wtrąceń niemetalowych, w niewielkim stopniu obniżającym właściwości plastyczne i udurowienie staliwa. Uzyskano bardzo dobre właściwości mechaniczne, szczególnie wysoką udurowienie w temperaturze – 30°C (tab. 4), pomimo iż mikrostruktura osnowy nie była jednorodna (rys. 9a i 10a).

(Fig. 7) showed the presence of unfavourable forms of non-metallic inclusions arranged in the form of chains at the primary austenite grains boundary (defined as Type I and Type II) [3]. Therefore, despite obtaining the proper structure of the metal matrix, no satisfactory mechanical properties were obtained (Table 4).

In subsequent experimental melts, gradual changes in steel deoxidation and modification technology were introduced, so that the initial deoxidation operation was completely abandoned and the total amount of aluminium used in the process was reduced from 2.5 to 1.5 kg per melt. In the sample from the final melt a high concentration of Al was obtained, which proves a satisfactory deoxidation of the cast steel and the possibility for a further reduction in the amount of deoxidant to be added. This result was confirmed by the results of oxygen activity measurements taken after final bath deoxidation (below 3 ppm) and the total oxygen content in cast steel samples – 81 and 103 ppm. Metallographic tests showed type IV (Figs. 9b and 10b) of non-metallic inclusions, which may slightly reduce plasticity and impact strength of the cast steel. Excellent mechanical properties were obtained, in particular, a high impact strength at -30°C (Table 4), however, the microstructure of the matrix was not homogeneous (Figs. 9a and 10a).

6. Wnioski

Analizując uzyskane wyniki pomiarów, badań i oznaczeń, można wysnuć szereg wniosków praktycznych dla prowadzenia procesu produkcji staliwa na odlewy armaturowe.

1. W zależności od postaci wsadu i sposobu prowadzenia procesu wytopiania staliwa uzyskiwano zróżnicowaną zawartość tlenu i wodoru w ciekłym stopie.
2. Pomiary bezpośrednie wykonane w trakcie wytopu ujawniły niebezpieczną wysoką zawartość wolnego wodoru w ciekłej stali, czego przyczyną było zastosowanie jako składnika wsadu złomu stalowego w postaci sprasowanych cienkich blach. Obniżenie ilości tego złomu we wsadzie oraz zastosowanie złomu obiegowego doprowadziło do uzyskania bezpiecznej zawartości tego gazu w staliwie.
3. Niezbędne jest zastosowanie niewielkich ilości miszmetalów cerowych (0,2–0,4 kg/tonę) dla eliminacji zagrożenia wydzielania wodoru podczas krzepnięcia odlewu.
4. Pomiar aktywności tlenu w ciekłym stopie w różnych etapach procesu metalurgicznego oraz zawartości gazów w staliwie pozwala na optymalizację parametrów zabiegów odtleniania i modyfikacji stali. Prze-

6. Conclusions

By analysing the obtained results of the measurements, tests and determinations, a number of practical conclusions may be drawn for the process of the production of cast steel for fittings castings.

1. Depending on the form of the charge and the method of cast steel melting, different oxygen and hydrogen contents were obtained in the liquid alloy.
2. Direct measurements conducted during the melting process show a dangerously high free hydrogen content in the liquid cast steel, which was caused by steel scrap in the form of packages of pressed thin steel sheets being used as components of the charge. A reduction in the amount of this kind of scrap in the charge and the application of process scrap led to the achievement of a safe concentration of this gas in the cast steel.
3. It is necessary to use small amounts of cerium mischmetal (0.2–0.4 kg/tonne) to eliminate the risk of hydrogen release during the solidification of the casting.
4. Oxygen activity in the liquid alloy at various stages of the metallurgical process and total gas content in the cast steel measurements allows for the optimisation of the parameters of deoxidation and

prowadzone pomiary pozwoliły na zredukowanie ilości zastosowanego odtleniacza (Al) z 2,5 kg do 1,5 kg na wytop, a wysoka zawartość Al w próbce końcowej wskazuje na możliwość dalszego jej obniżenia. Obniżono również ilość zastosowanego FeTi o 25%. Uzyskano poprawę morfologii wtrąceń niemetalicznych, stabilizację właściwości mechanicznych oraz obniżenie kosztów procesu.

5. Zaleca się okresowe oznaczanie zawartości gazów: tlenu, azotu i wodoru w staliwie dla oceny stabilności parametrów procesu metalurgicznego.
6. Niezbędne jest prowadzenie pomiarów zawartości wodoru i aktywności tlenu w ciekłym staliwie, w przypadku zmiany rodzaju (jakości) materiałów wsadowych dla zapewnienia stabilności parametrów procesu metalurgicznego, uzyskania żądanych właściwości staliwa i uniknięcia wad typu gazowego w odlewach.

steel modification procedures. The measurements conducted allowed for a reduction in the amount of deoxidant (Al) used from 2.5 to 1.5 kg per melt, and the determination of a high Al content in the final sample indicates the possibility of a further reduction in this amount. The amount of FeTi used has also been reduced by 25%. The improvement in the morphology of non-metallic inclusions was achieved along with the stabilisation of mechanical properties and a reduction in the process costs.

5. It is recommended that the gas content of oxygen, nitrogen and hydrogen in the cast steel be determined periodically in order to assess the stability of the metallurgical process parameters.
6. In the case of a change in the type (quality) of charging materials it is necessary to measure the free hydrogen content and oxygen activity of the liquid cast steel in order to ensure the stability of the metallurgical process parameters and to obtain the required properties of the cast steel, and avoid gaseous types of defects in the castings.

Podziękowania

Badania zrealizowano w ramach projektu pt. „Opracowanie i uruchomienie produkcji innowacyjnej armatury przemysłowej ze staliwa specjalnego dla warunków odlewni Fabryka Armatur Jafar S.A.”. Projekt realizowany w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podkarpackiego na lata 2014–2020. Oś priorytetowa: I Konkurencyjna i innowacyjna gospodarka. Działanie: 1.2 Badania przemysłowe, prace rozwojowe oraz i ich wdrożenia. Typ projektu: Prace B+R. Nr umowy: RPPK.01.02.00-18-0025/17-00.

Acknowledgements

The research was carried out within the framework of the project entitled “Development and launch of innovative production of industrial fittings made from special cast steel for foundry conditions of Fabryka Armatur Jafar S.A.”. The project was implemented within the Regional Operational Programme of Podkarpackie Voivodeship for 2014–2020. Priority: I Competitive and innovative economy. Activity: 1.2 Industrial research, development works and their implementation. Project type: R&D works. Contract number: RPPK.01.02.00-18-0025/17-00.

Literatura/References

1. Höner K.E., S. Balıktay. 1985. „Wydzielenia powstające podczas odtleniania staliwa glinem, tytanem, cyrkonem i metalami ziem rzadkich oraz ich wpływ na jego właściwości mechaniczne”. *Przegląd Odlewnictwa* (6) : 182–186.
2. Alves L.H.D., J. Finardi. 1998. „Control of Intergranular Fracture in Steel Castings”. *AFS Transactions* 106 : 453–459.
3. Hubbard M. 1997. „Current deoxidation practice”. *Foundry Trade Journal* 171 (3527) : 60–62.
4. Sharman S.G., 1994. „Improvements to the Cleanliness and Machinability of Cast Steels”. *Foundryman* (November 1994) : 400–405.
5. Whitehead J. 1989. „Deoxidation practice and clean steel”. *Foundry Trade Journal* 163 (3402) : 869–872.
6. Moore J.J., G.A.K. Bodor. 1998. „Steel Deoxidation Practice: Special Emphasis on Heavy Section Steel Castings”. *AFS Transactions* 93 : 99–114.

7. Jaśkowiec K. M. Kuder. 2011. Nowa aparatura pomiarowa w Zakładzie Stopów Żelaza Instytutu Odlewnictwa w Krakowie. W: *Małopolskie Centrum Innowacyjnych Technologii i Materiałów. Nowe możliwości badawcze Instytutu Odlewnictwa*, red. N. Sobczak, M. Homa, 87–116. Kraków: Instytut Odlewnictwa.



Open Access. This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-ShareAlike 3.0 (CC BY-SA 3.0).

