

## INTERAKCIJE I FENOMENI IZMEĐU UGLJIKA I PRISUTNIH ELEMENTATA U TEČNOM GVOŽĐU

## INTERACTIONS AND PHENOMENA BETWEEN THE CARBON AND PRESENT ELEMENTS IN LIQUID IRON

Mr. sc. Derviš Pihura<sup>1</sup>, doc. dr. sc. Derviš Mujagić<sup>2</sup>, Dževad Nović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>„Ljevar BiH“  
Zenica, BiH

<sup>2</sup>Univerzitet u Zenici, Metalurški institut „Kemal Kapetanović“  
Zenica, BiH,

<sup>3</sup>„Energoinvest“  
Sarajevo, BiH

**Ključne riječi:** gvozdeni lijevovi, parametri interakcija, reakcija ravnoteže

### SAŽETAK

*U tečnom gvožđu pojavljuju se komplikovane reakcije pod utjecajem parametara interakcije osnovnih i dodanih elemenata, tokom oksidacije ili dodatka pojedinih elemenata. Ove reakcije mogu objasniti pojavu nekih fenomena tokom proizvodnje s negativnim posljedicama po konačni materijal. Neki fenomeni se pojavljuju u vanjskom obliku kao defekti, dok motorna snaga pojedinih procesa u tečnom gvožđu mora biti ispitana u vezi s utjecajem parametara interakcije na temperaturama 1523 - 1723 K. Istraživanja o spomenutom fenomenu, pokazuju da parametri interakcija utječu na kvalitetne karakteristike proizvedenog materijala iz takvog gvožđa. Problem je u tome što ovo područje nije dovoljno ispitano i ima tako malo podataka o parametrima interakcije tečnog gvožđa za navedene temperature. U isto vrijeme kod tečnog gvožđa je najveća sklonost likvidaciji ugljika. Parametri interakcije i parametri površinskih napona imaju veliki utjecaj na oblik, veličinu i raspodjelu tokom formiranja različitih oblika grafita u proizvodima iz takvog tečnog gvožđa.*

*U ovom članku se ispituje utjecaje parametara interakcije, prvenstveno Si na povećanje topivosti C, na proračun topivosti sadržaja C do nivoa zasićenosti taline s C. Ti fenomeni ili nastali defekti odljevaka su objašnjavani, diskutovani ili se mogu tumačiti samo iz neke točke gledišta. Stoga, je važan pokušaj da se više fokusira na fenomen suprotnog temperaturnog djelovanja i sastava, te parametara interakcije ili pojave likvacije. Izračunati parametri interakcije su razmatrani, kao i dobiveni rezultata u laboratorijskom i industrijskom obimu.*

**Ključne riječi:** gray iron, interaction parameters, balance reaction

### ABSTRACT

*The complicated reactions are appeared in the liquid iron under the influence of interaction parameters of basic and added elements during oxidation or addition of certain elements. These reactions may explain the appearance some of phenomena during the production with the negative consequences on the final material. Some phenomena as defects into external form are occurred, while the motor power of certain processes in the liquid iron must be examined along with the influence of interaction parameters at at temperatures 1523 - 1723 K. The investigations of mentioned*

*phenomenon are indicated that the interaction parameters affect on the quality characteristics of produced material from such iron. The problem is that this region is not sufficiently tested and has so little data about the interaction parameters of liquid iron for the specified temperatures. Simultaneously the greatest liquidity preference of carbon is in the liquid iron. The interaction parameters and parameters of surface stresses have got a large effect on the shape, size and distribution during the formation the different forms of graphite in products from such liquid iron. This paper tests the effects of the parameters of interaction, particularly Si to increase of C solubility, the calculation of the amount of C solubility to saturation level of the melt with the carbon. These phenomena or resulting castings defects are explained, discussed or may be interpreted from certain aspects. It is important, therefore, that the attempt be more focused on the phenomenon of opposite temperature effect and composition, as well as the interaction parameters or appearance of liquation. The calculated interaction parameters are discussed, as well as the results obtained in the laboratory and industrial scale.*

## 1. UVOD

Pojašnjenje i rješavanje određenih pojava u procesu proizvodnje materijala iz tečnog gvožđa, koji utječu na kvalitete karakteristike konačnih proizvoda, se moraju uočiti kako bi se smanjio postotak odbačenih proizvoda i smanjili gubici. Pojašnjenje određenih fenomena ili rješavanje poteškoća u proizvodnji povremeno je povezano sa poduzimanjem nekih palijativnih mjera, bez ulaženja u detaljnije istraživanje i analitičko rasčlanjivanje, te se ne dolazi do srži problema i znanstvenog interpretiranja stvari.

Objašnjenje pojedinih fenomena dejstvom likvacije rastopljenog C u talini na pojave različitih tipova defekata interakcijom C i Si ili redom veličine zasićenja ( $S_c$ ) ili ugljikovog ekvivalenta (CE), mogu biti samo vanjska očigledna manifestacija procesa rješenja i uklanjanja mogućnosti stvaranja defekata, dok je motorna sila odvijanja nekog procesa u talini ustvari kemijski potencijal ( $\mu$ ). Kemijski potencijal karakterizira trend izdvajanja elementa iz taline ili prelaska u drugu fazu iz taline s višim vrijednostima. Izravno mjerenje vrijednosti kemijskog potencijala nije moguće i korištenje raspoloživih parametara, kao što su temperatura ili tlak je najbolje rješenje. Zato samo prikladnom vrstom istraživanja može se doći do trajnije rješenje za prevladavanje određene pojave ili problema, ali ne samim empirijskim rješenjima. Empirijska rješenje defekata ljevova na temelju promjene sadržaja C i Si, ili samo promjenom vrijednosti  $S_c$  ili CE može ukazati na vanjski oblik djelovanja na proces, dok su motorna snaga nekih procesa parametri interakcija ( $e_x^y$ ) osnovnih elemenata na temperaturama 1573 K - 1773 K [1,2,3,4,5,6].

Međutim, istraživanja pokazuju da je učinak  $e_x^y$  osnovnih elemenata C, Si, Mg, Mn, S i P, kao motorne snage procesa, temeljito testirani za čelik za temperature 1873° C, ali slabo za proizvode, u kojima je sadržaj C i do 4,50%, te do 3,50% Si. Objašnjenje fenomena likvacije, te fenomena oksidacije tokom izrade taline na 1573 - 1673 K, i drugih pojava, ukazuju na to da  $e_x^y$  utječe na tok multi-reakcija.

Dakle, ovdje se raspravlja i istražuje utjecaj  $e_x^y$  na ponašanje taline gvožđa, u ljevaonicama Bosne i Hercegovine, ali i na rezultatima odljevaka proizvodnje za Tursku, kao i na ekspertskoj misiji u toj zemlji pojavu fenomena suprotnih djelovanja temperature i sastava, te  $e_x^y$  na temperaturama 1573 K - 1673 K i izračunati parametri dejstva interakcija, te razmatrane vrijednosti u laboratorijskom i industrijskom obimu.

## 2. PROUČAVANJE PROBLEMA

Kod višekomponentnih rastopina ukupni koeficijent aktivnosti ( $f_x^*$ ) za svaki pojedini element će se odrediti utjecajem svake pojedine komponente na taj element. Više koncentrirane otopine i treći atom Z, mogu utjecati veze element XY, kod čega se očekuje zavisnost:

$$\log f_x^* = e_x^x \cdot [\%X] + e_x^y \cdot [\%Y] + \dots + e_x^z \cdot [\%Z] \quad \dots(1)$$

Općenito  $e_x^y$  predstavlja djejestvo elementa Y na Henry-jev koeficijent aktivnosti elementa X, ako su oba elementa X i Y prisutni u razrijeđenom rastopu, dok se talina tečnog gvožđa koristi kao zasićena rastopina s C, te uslovi se općenito pretpostavljaju kao za parametare interakcije prvoga reda.

Na osnovu toga prisutni elementi mogu reagirati i općenito promjeniti ukupno štetne ili pozitivne utjecaje na ponašanje C u talini gvožđa, s mogućnošću likvacije ili djelovanja na procese interakcije elemenata. Vrijednost koeficijenta aktivnosti (f) ima vrijednost 1, kada je određeni element u taline u takvom stanju razrjeđenja da se ponaša u skladu s Henry-jevim zakonom. Kada je potrebno uvesti molarni koeficijent aktivnost dijelova, koristi se označavanje koeficijenta aktivnosti  $\gamma$ . U tom slučaju, odnos između oba koeficijenta aktivnosti se može izraziti jednadžbom:

$$f_x^* = (\gamma/\gamma_0) (100 M_x / [100 M_x + [\%X](M_{Fe} - M_x)]) = (\gamma/\gamma_0) (1 / [1 + ([\%X]\Delta M) / 100 M_x]) \quad \dots(2)$$

Skraćivanje jednadžbe (2) moguće je uvođenjem odnosa  $k = ([\% X] D_m) / 100 M_x$ , tako da se jednadžba (2) pojednostavljuje:

$$f_x^* = (\gamma/\gamma_0) [1 / (1+k)] \quad \dots(3)$$

U slučaju da  $k \ll 1$  jednadžba (2) ima oblik  $f = (\gamma/\gamma_0)$ . Vrijednosti k su izračunate i prikazane u tabeli 1. i na slici 1., za različite sadržaje nekog elementa u gvozdenom ljevu.

Tabela 1. Pregled vrijednosti odnosa k za pojedine elemente

Atomski broj	Elementi	Razlike $M_{Fe} - M_x$	$\frac{M_{Fe} - M_x}{M_x}$	Sadržaj pojedinih elemenata (%)		
				1	5	10
8	O	39,85	2,44	0,0240	0,120	0,240
12	Mg	31,54	1,29	0,0130	0,065	0,130

Kada se razmatra stanje razrijeđene rastopine bilo koji sastav može se odabrati kao standardno stanje. Dobijene vrijednosti za  $(-\Delta G_i^0)$  pojedinih reakcija se koriste za izračun vrijednosti svakog  $e_x^y$  elementa u talinu. Negativna  $(-\Delta G_i^0)$ , spomenute standardne slobodne energije multi-reakcija, ukazuje na reverzibilnost transformacije reaktanata ili proizvoda i ima adekvatnu vrijednost temperature ispod 1603 K, te je stoga teško reducirati elemente iz troske.

Vrijednosti  $e_x^y$  svakog pojedinog elementa su istraživane, gdje je svaki element u razrijeđenom stanju u talinu, ali i kada su i u zasićeni rastopini sadrže određene elemente, što je u našem slučaju zasićen s C taline tečnog gvožđa, čiji sistem se pojednostavljuje na sistem Fe - C - X.

U skladu s preraspodjelom osnovnih elemenata, ovisno o temperaturi taline i termodinamičkim uslovima i odvijanju multi-reakcija, koje, također, odražavaju vrijednosti  $e_x^y$  taline i ponašanja pojedinih elemenata u smislu reaktivnosti i fenomena koji uzrokuju promjene.

Fenomen utjecaja multi-reakcija  $e_x^y$  na temperaturama 1573 - 1673 K karakteriše odstupanje od očekivanog i predviđenog toka reakcija zbog promjene vrijednosti  $e_x^y$  i konačna vrijednost predznaka dovodi na obrnute reakcije.

Moguće je odrediti vrijednost  $e_x^y$ , ne samo u odnosu na odgovarajući izračun termodinamičkih osobina reakcije, nego i na osnovu poznatih vrijednosti  $e_x^y$  za istu reakciju na drugoj temperaturi.

Moguće je izraziti temperaturnu zavisnost  $e_x^y$  formulom:

$$e_x^y = (A / T) + B \quad \dots(4)$$

Istraživanje vrijednosti i utjecaja  $e_x^y$ , ne samo na osnovu vrijednosti Sc ili CE, što može manifestovati vanjski oblik djelovanja na proces, dok je motorna snaga dejstva na proces utjecaj interakcije osnovnih elemenata na temperaturama 1573 K - 1673 K.

Zato istraživanja pokazuju da je utjecaj  $e_x^y$  osnovnog elementa, kao motorne snage procesa, raščlanjen i testiran za tečni čelik za temperaturi 1873 K, ali mnogo manje za taline tečnog gvožđa, gdje je sadržaj C do 4,00% i više, te 3,50 % Si, i za veći sadržaj Mn, S ili P. Objasnjenje fenomena kao što su pojava likvacije C, oksidacije tokom ljeva na 1573 K - 1673 K i druge pojave, ukazuju na to da  $e_x^y$  utječe na tok reakcije oksidacije npr. Mn na velikom temperaturnom intervalu.

Zato se u radu razmatra i istražuj utjecaj  $e_x^y$  na ponašanje talina tečnog gvožđa od pripreme do lijevanja zbog iskrsavanja fenomena suprotnih djelovanja temperature i kemijskog sastava kroz utjecaj  $e_x^y$ , što ukazuju izračuni vrijednosti  $e_x^y$ , te učinak interakcije u laboratorijskom i industrijskom obimu.

### 3. TALINE TEČNOG GVOŽĐA

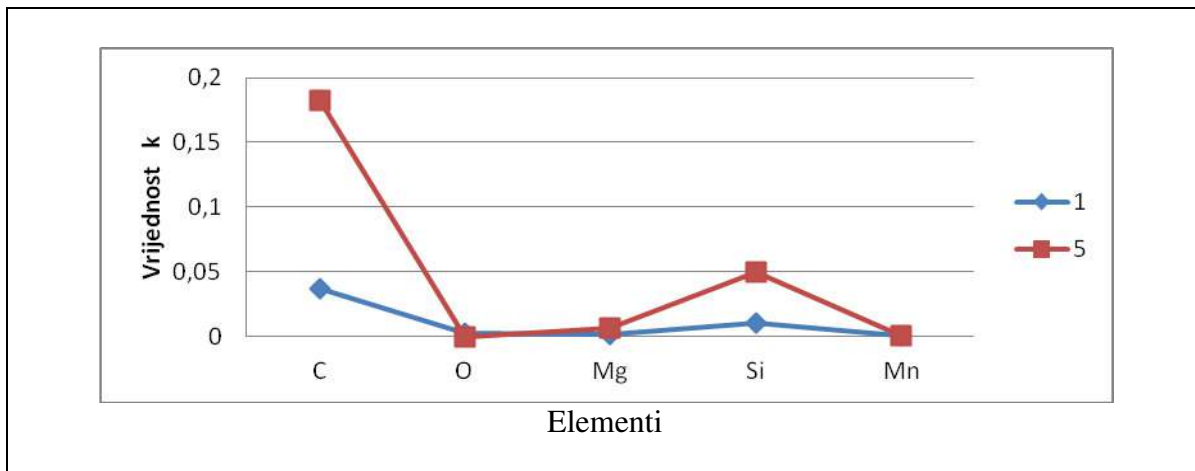
Istraživanje je provedeno uglavnom u proizvodnji i ispitivanju više od 50 talina gvožđa na pilot-postrojenjima i na više od 250 talina tečnog gvožđa mase 500 kg sa vrlo niskim sadržajem Mn, kao i na 150 talina gvožđa sa nešto višim sadržajima Mn.

Metode i sistem praćenja procesa sastojao od mjerenja temperature, ukupnog i slobodnog kisika, određivanja kemijske analize uzoraka elemenata i sadržaja plinova ljevova, troske, pješćane mješavine za kalupe, vatrostalnog materijala peći i lonca, te vizualnog praćenja izrade taline ljeva i troske. Praćenje procesa je vršeno i ispitivanjem strukturne metalografskim metodama uzoraka uzetih iz tečnog gvožđa i troske.

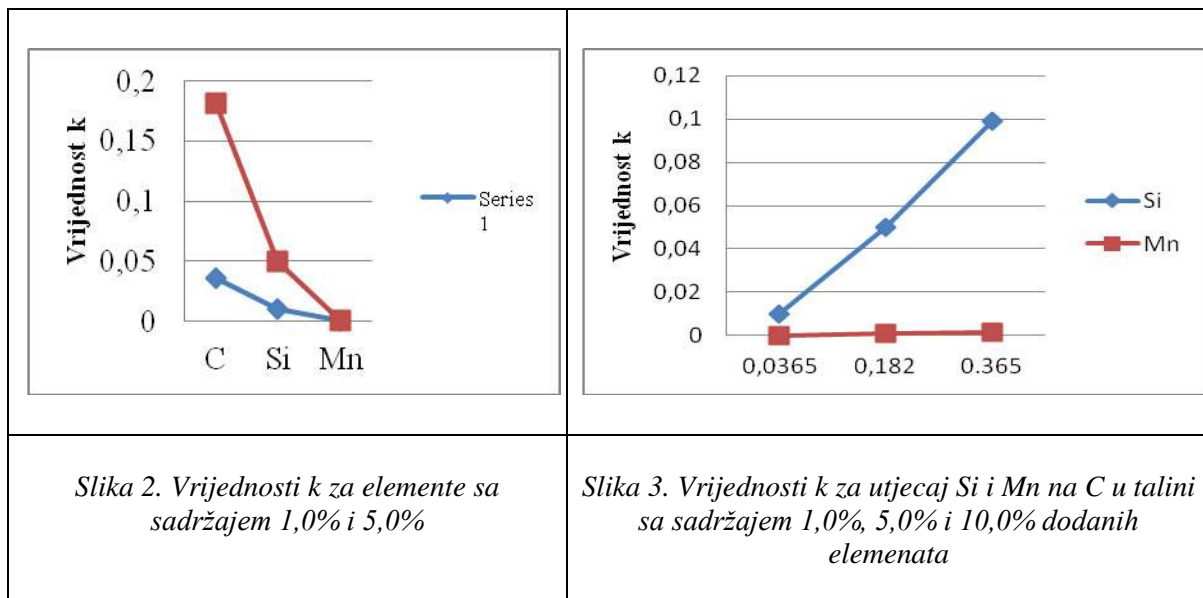
Izračun  $e_x^y$  osnovnih elemenata tečnog gvožđa se vršio na osnovu korištenih termodinamičkih jednažbi. Izračuni su vršeni za aproksimacije razrijeđenih i zasićenih talina sa C tečnog gvožđa i za upoređivanje talina čelika sa niskim sadržajem C.

### 4. REZULTATI I RAZMATRANJE

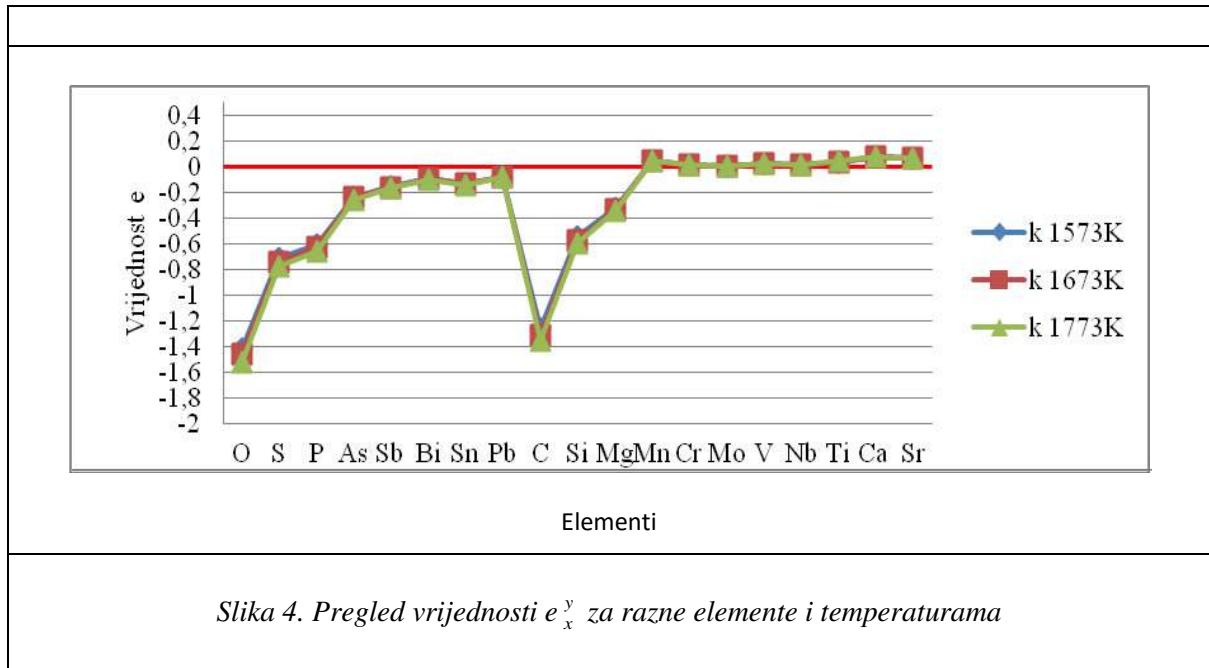
Iz slike 1. je vidljivo da na parametar k nemaju utjecaj elementi O i Mn. Samo je povećanje vrijednosti k, u skladu s povećanjem količine dodatka. To ukazuje da nema smanjenja količine oksidiranog topitelja u našem slučaju mase željeza taline, što se praktično i ne događa. Tu je vidljivo povećanje vijednosti k dodatkom C u talinu ili znatno manje povećanje s dodatkom Si (Slika 2.), ali još značajnije s većim dodatkom Si (Slika 3).



Slika 1. Pregled vrijednosti k za neke elemente sa sadržajem 1,0% i 5,0%



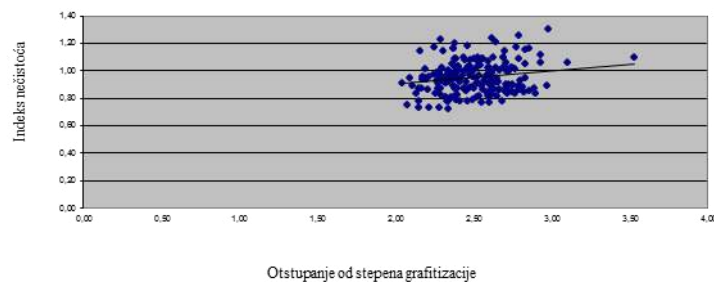
Izračun vrijednosti  $e_x^y$  za različite temperature talina ukazuje da elementi Si i Mg, kao i sadržaj nečistoća utiču na fenomenom C reakcija i ponašanje C u talini (Slika 4).



Fenomen je da se pri 1573 K i 1873 K pokazuje inverzan utjecaj temperature i sadržaja C na ponašanje reakcija pojedinih elemenata, npr. Mn u talini, tako da proces oksidacije daje isti oblik krivulje smanjenja sadržaja Mn u oba slučaja, uz presudan utjecaj djeinstvo  $e_x^y$ .

Izmjerena količina slobodnog kisika u talini tečnog gvožđa ima prosjek  $a_o = 3 \pm 1$  ppm. Pošto sadržaj slobodnog kisika ostaje vrlo nizak ne postoji znatan utjecaj sadržaja slobodnog kisika na strukturne karakteristike proizvedenog materijala.

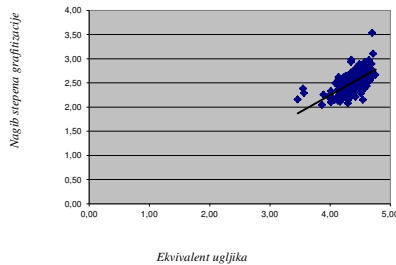
Održavajući visok sadržaj C u talinu u procesu mijenjanja sadržaja Mn na 1573 K u talini tečnog gvožđa gotovo zasićenom ugljikom, uočljiva je promjena vrijednosti  $e_x^y$  u talini (Slika 1, 2 i 3, Tabela 1). Izračunate vrijednosti  $e_x^y$  pokazuju da povećanje sadržaja C, Si i O omogućuje izvršenje procesa smanjenja Mn, osobito u području ispod 1573 K. Smanjenje Mn tokom procesa ima malo utjecaja na vrijednost  $f_o$  ili  $f_c$ , i više sadržaje Si kompenziraju parametri aktivnosti.



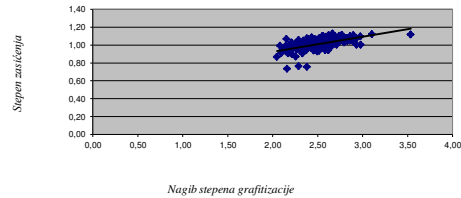
*Slika 5. Utjecaj sadržaja primjesa na nagib stepena grafitizacije ugljika*

Kao što je spomenuto sadržaj nečistoća kao oksidacija otapala utiče na promjenu nagiba stepena grafitizacije u talini tečnog gvožđa u određenoj mjeri (slika 5).

Očigledna je zavisnost nagiba stepena grafitizacije C od vrijednosti CE i Sc (slika 6 i 7). Za oba utjecajna faktora vrijednosti nagiba stepena grafitizacije su između 2,0 i 3,0 što ukazuje na stabilan utjecaj.



Slika 6: Zavisnost nagiba stepena grafitizacije od ekvivalenta ugljika (CE)



Slika 7: Utjecaj stepena zasićenja na nagib stepena grafitizacije

Gubitak odnosno flotacija C iz taline odvija u dvije faze. Fenomen prvog gubitka C iz taline tečnog gvožđa je prosječno 0,35% kod standardne obrade taline tokom izljeva iz peći u lonac. Prvi gubitak C je zbog interakcije Si i C. Uzrok poremećaja ravnoteže C i Si, zbog oksidacije Si u  $\text{SiO}_2$  formacije. To izaziva zgrušavanje grafita i isplivavanje iz taline u skladu sa Stock-ovim zakonom. Promjene CE su pod utjecajem  $e_x^y$ . Flotacija C u drugoj fazi se javlja, kada grafitne formacije, bez obzira na oblik, nastoje u skladu sa Stock-ovim zakonom da isplivaju iz taline, što potvrđuju izračuni. Lokalno formiranje različitih veličina grafitnih formacija u nekim područjima je u skladu s lokalnim različitim sadržajem C i Si. Ova činjenica utječe na lokalnu pojavu različitih lokalnih veličina grafitnih formacija u istom području. Sistem inokulaciji u određenoj mjeri utječe na takvu lokalnu diferencijaciju različitih veličina grafitnih formacija i količinu.

Na osnovu izračunatih podataka vidljivo je da samo upravljanjem parametrima interakcija ( $e_x^y$ ) moguće je odgovarajuće vođenje procesa proizvodnje talina s prikladnim oblikom grafitnih formacija, kao i odgovarajućim kvalitetnim karakteristikama konačnog proizvoda. U isto vrijeme, očito je da ponašanje kod temperatura interakcije i prisustva nekih elemenata nema isti utjecaj na isti element tokom oksidacije zbog utjecaja sadržaja pojedinog elementa.

## 5. REFERENCE

- [1] Deo B., Boom R.: Fundamentals of Steelmaking Metallurgy, prentice Hall International, New York, 1993.,
- [2] Turkdogan, E. T.: Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, 1980.,
- [3] Kulikov, I. S.: Raskislenie stali, Metalurgija, Moskva, 1975.,
- [4] Schürmann, E: "Wirkung der Eisenbegleitelemente un der Temperatur auf NLe Kolenstoffsättigung in Gusseisen" Deusches Rocheisen, Salzgitter, 1968.,
- [5] Stranski K., Šenberger J., et al.: 42<sup>nd</sup> International Foundry Conference Portorož 2001.,
- [6] Pihura, D.: 54<sup>th</sup> International Foundry Conference Portorož 2013.