

# Greške u mikrostrukturi debelostijenih odljevaka od feritnog nodularnog lijevakvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate

---

Bunjan, Ivana

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Metallurgy / Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:115:726882>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-23**



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET  
UNIVERSITY OF ZAGREB  
FACULTY OF METALLURGY

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb - Repository of Faculty of Metallurgy University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Ivana Bunjan

ZAVRŠNI RAD

Sisak, srpanj 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
METALURŠKI FAKULTET

Ivana Bunjan

GREŠKE U MIKROSTRUKTURI DEBELOSTIJENIH ODLJEVAKA OD  
FERITNOG NODULARNOG LIJEVA KVALITETE  
HRN-EN-GJS-400-18-LT ZA VJETROAGREGATE

ZAVRŠNI RAD

Voditelj: izv.prof.dr.sc. Zoran Glavaš

Članovi Povjerenstva za ocjenu i obranu završnog rada:

doc.dr.sc. Martina Lovrenić-Jugović- predsjednik  
izv.prof.dr.sc. Zoran Glavaš - član  
izv.prof.dr.sc. Stjepan Kožuh - član  
izv.prof.dr.sc. Zdenka Zovko Brodarac– zamjenski član

Sisak, srpanj 2016.

## **ZAHVALA**

*Zahvaljujem se svom voditelju izv.prof.dr.sc. Zoranu Glavašu na znanstvenim i stručnim savjetima pri pisanju ovog završnog rada – potpora, pomoć i strpljenje koju sam imala uvelike mi je pomogla da što uspješnije oblikujem ideju i prenesem ju u ovaj rad.*

*Posebno se želim zahvaliti svojoj mami Vesni koja je uvijek uz mene i koja je moja najveća potpora u svemu, pa tako i u mom školovanju jer me uvijek poticala da težim višim ciljevima te je znala da mogu bolje.*

*Također se zahvaljujem M. i ostalim bliskim osobama u svom životu koje su uvijek tu za mene, pa i onda kad im trebam peti put za redom prepričavati svoj završni rad.*

*Rad posvećujem tati Zlatku koji nije tu da ga čuje, ali znam da je izrazito ponosan na mene.*

**I.B.**

## SAŽETAK

### GREŠKE U MIKROSTRUKTURI DEBELOSTIJNIH ODLJEVAKA OD FERITNOG NODULARNOG LIJEVA KVALITETE HRN-EN-GJS-400-18-LT ZA VJETROAGREGATE

Feritni nodularni lijev kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT je pogodan materijal za mnoge masivne komponente vjetroagregata. Budući da se broj instaliranih vjetroagregata konstantno povećava, potražnja za debelostijanim odljevima od feritnog nodularnog lijeva također raste.

Konzistentno postizanje zahtijevane kombinacije vlačne čvrstoće, granice razvlačenja, istezanja i žilavosti pri niskim temperaturama u debelostijanim odljevima od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT je vrlo zahtjevan zadatak. Da bi se ispunili ti zahtjevi, vrlo je važno ostvariti odgovarajuće mikrostrukturne značajke te izbjeći, odnosno minimalizirati greške u mikrostrukturi. Niska nodularnost, tj. prisutnost nepravilno oblikovanih grafitnih nodula i nesferičnih grafitnih čestica, kao što su „*chunky*“, eksplozirani, „*spiky*“, vermikularni i listićavi grafit, flotacija grafita, perlit, uključci troske i krhke faze na granicama zrna onemogućuju postizanje zahtijevanih mehaničkih svojstava. Ovaj rad daje pregled uzroka tih grešaka i mjera za eliminaciju ili smanjenje njihovog nastajanja.

**Ključne riječi:** nodularni lijev, mikrostruktura, ljevarske greške

## ABSTRACT

### DEFECTS IN MICROSTRUCTURE OF HEAVY SECTION HRN-EN-GJS-400-18-LT FERRITIC DUCTILE IRON WINDMILL CASTINGS

Ferritic ductile iron grade HRN-EN-GJS-400-18-LT is a suitable material for many massive windmill parts. The number of installed windmills grows from year to year. Therefore, the demand for heavy section ferritic ductile iron castings grows.

Consistently achieving the required combination of tensile and yield strength, elongation and low temperature impact strength in heavy section ferritic ductile iron grade HRN-EN-GJS-400-18-LT is very demanding task. To fulfill these requirements, it is very important to achieve proper microstructural features and avoid or minimize the defects in the microstructure. Low nodularity, i.e. the presence of irregularly shaped graphite spheroids and non-spheroidal graphite forms, such as chunky, exploded, spiky, vermicular and flake graphite, graphite floatation, pearlite, dross, brittle phases at grain boundaries prevent the achievement of the required mechanical properties. This paper presents the causes of these defects and remedies to eliminate/limit their formation.

**Key words:** ductile iron, microstructure, casting defects

# SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. KLASIFIKACIJA NODULARNOG LIJEVA	2
3. SKRUĆIVANJE NODULARNOG LIJEVA	4
4. UTJECAJ AUSTENITNE OVOJNICE NA OBLIK GRAFITA	7
5. DEGENERACIJA GRAFITA U NODULARNOM LIJEVU	9
5.1 Flotacija grafita	9
5.2 Nepravilno oblikovani nodularni grafit	10
5.3 Eksplozirani grafit	12
5.4 „ <i>Chunky</i> “ grafit	13
5.5 „ <i>Spiky</i> “ grafit	15
5.6 Vermikularni grafit	16
5.7 Listićavi grafit u površinskom sloju odljevka	17
5.8 Međučelijasti listićavi grafit	18
6. PERLIT U METALNOJ OSNOVI	19
7. FOSFIDNI EUTEKTIK	21
8. MEĐUĆELIJASTI KARBIDI	22
9. UKLJUČCI TROSKE	23
10. ZAKLJUČAK	24
11. LITERATURA	26
ŽIVOTOPIS	29

# 1. UVOD

Nodularni lijev (engl. *Ductile iron, Spheroidal graphite cast iron*) pripada željeznim ljevovima u kojima je ugljik izlučen u obliku grafitnih čestica [1, 2]. Specifičnost nodularnog lijeva je ta da su grafitne čestice sferičnog, odnosno kuglastog (nodularnog) oblika i nisu međusobno povezane, kao što je to slučaj kod grafitnih listića u sivom lijevu. Zbog kuglastog oblika i međusobne nepovezanosti, grafitne nodule u manjoj mjeri slabe metalnu osnovu od listićavog ili vermikularnog grafita. Uspoređujući nodularni lijev sa sivim i vermikularnim lijevom, on je superiorniji u pogledu vlačne čvrstoće, granice razvlačenja, tvrdoće, istezanja, žilavosti i modula elastičnosti, a spram čeličnog lijeva ima bolju livljivost, otpornost na koroziju, strojnu obradivost, prigušenje vibracija i niže troškove proizvodnje. Danas postoji više postupaka za proizvodnju nodularnog lijeva, a karakteristika svih postupaka je ta što se nodularni lijev proizvodi modifikacijom oblika grafita primarne (polazne ili bazne) taline dodatkom određenog modifikatora (predlegure). Tako se dobiva karakteristični nodularni oblik grafita, a u tu svrhu se najčešće upotrebljavaju predlegure na bazi magnezija (npr. FeSiMg predlegure).

Tijekom 2014. godine u svijetu je proizvedeno 25,03 mil. t odljevaka od nodularnog lijeva, što predstavlja 24,15 % od ukupne svjetske proizvodnje odljevaka, odnosno 29,64 % od svjetske proizvodnje odljevaka od ljevova na osnovi željeza [3].

Feritni nodularni lijev kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT dokazao se kao pogodan materijal za gradnju mnogih masivnih komponenti vjetroagregata. Obzirom da u svijetu raste broj instaliranih vjetroagregata, raste i potražnja za debelostijenim odljevcima od feritnog nodularnog lijeva.

Mikrostruktura nodularnog lijeva određuje njegova svojstva [1, 2, 4 - 6]. Veliki utjecaj na svojstva ima oblik grafitnih čestica, njihov broj, veličina i raspodjela te struktura metalne osnove. Veća nodularnost, odnosno viši udio grafitnih čestica nodularnog oblika u ukupnom broju izlučenih grafitnih čestica, kod iste strukture metalne osnove rezultira povećanjem mehaničkih svojstava.

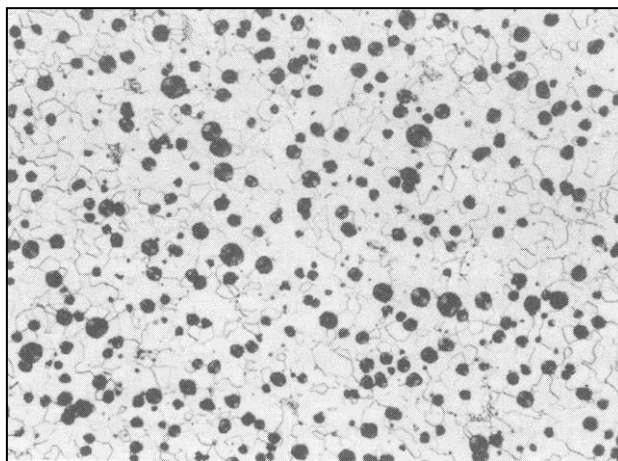
Brojni faktori utječu na oblik, veličinu i broj grafitnih čestica u nodularnom lijevu. Prije svega to su kemijski sastav i brzina hlađenja tijekom skrućivanja odljevka u kalupu. Prisutnost raznih nepravilnih oblika grafita, odnosno grafitnih čestica koje nemaju nodularni (kuglasti) oblik značajno smanjuje mehanička svojstva nodularnog lijeva [4]. Mogućnost stvaranja nepravilnih oblika grafita tijekom skrućivanja značajno je veća u debelostijenim nego u tankostijenim odljevcima zbog sporijeg hlađenja, a samim tim i sporijeg skrućivanja [7, 8]. To zahtjeva prilagodbu kemijskog sastava te eventualno poduzimanje određenih mjera u cilju povećanja brzine skrućivanja.

Odljevci od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate moraju imati visoku žilavost i istezanje. Zbog toga treba izbjeći stvaranje perlita i ostalih nepoželjnih konstituenata u mikrostrukturi, kao što se karbidi i fosfidni eutektik. Pored toga, u odljevcima ne smiju biti prisutni uključci troske i poroznost. To zahtjeva striktnu kontrolu kemijskog sastava i brzine hlađenja te optimizaciju procesnih parametara.

Očito je da je proizvodnja debelostijenih odljevaka od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate zahtjevan zadatak jer se različite greške u mikrostrukturi mogu lako pojaviti. Stoga je cilj ovog rada dati pregled tipičnih greški u mikrostrukturi takvih odljevaka i dosadašnjih spoznaja o uzrocima njihova nastanka te mjera za sprječavanje njihovog nastanka.

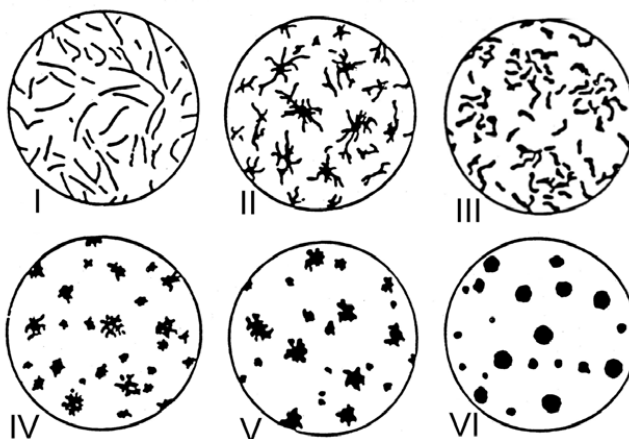
## 2. KLASIFIKACIJA NODULARNOG LIJEVA

Željezni ljev čija je osnovna karakteristika izlučivanje grafita u nodularnom obliku zove se nodularni ljev. Oznaka za nodularni ljev je GJS, prema normi HRN EN 1560:2011. [9]. Nodularni ljev s feritnom mikrostrukturom je prikazan na slici 1.



Slika 1. Metalografska snimka mikrostrukture feritnog nodularnog lijeva u nagriženom stanju, nital [4]

Norma HRN EN ISO 945-2:2012 klasificira oblike grafita u željeznim ljevovima [10]. Ako grafitne čestice imaju oblik VI prema slici 2, smatraju se nodulama.



Slika 2. Klasifikacija oblika grafita prema normi HRN EN ISO 945-2:2012 (oblik VI - nodularni grafit [10])

Za nodularni ljev postoji nekoliko normi, a u Hrvatskoj se za klasifikaciju primjenjuje norma HRN EN 1563:2011 prema kojoj se nodularni ljev dijeli u dvije skupine [11]. U prvu skupinu spadaju feritni, perlitni i feritno-perlitni nodularni ljevovi (tablica 1), a drugu skupinu čine feritni silicijem očvrsnuti nodularni ljevovi.



Tablica 1. Minimalne vrijednosti vlačnih svojstva feritnih, feritno-perlitnih i perlitnih nodularnih ljevova određene na standardiziranim ispitnim uzorcima koji su izrađeni strojnom obradom iz lijevanih uzoraka (prema HRN EN 1563:2011) [11]

Označivanje materijala		Debljina relevantne stijenke, $t$ , mm	$R_{p0.2}$ , N/mm <sup>2</sup> , min.	$R_m$ , N/mm <sup>2</sup> , min.	A, %, min.
Oznaka, HRN-	Broj				
EN-GJS-350-22-LT <sup>a)</sup>	5.3100	$t \leq 30$	220	350	22
		$30 < t \leq 60$	210	330	18
		$60 < t \leq 200$	200	320	15
EN-GJS-350-22-RT <sup>b)</sup>	5.3101	$t \leq 30$	220	350	22
		$30 < t \leq 60$	220	330	18
		$60 < t \leq 200$	210	320	15
EN-GJS-350-22	5.3102	$t \leq 30$	220	350	22
		$30 < t \leq 60$	220	330	18
		$60 < t \leq 200$	210	320	15
EN-GJS-400-18-LT <sup>a)</sup>	5.3103	$t \leq 30$	240	400	18
		$30 < t \leq 60$	230	380	15
		$60 < t \leq 200$	220	360	12
EN-GJS-400-18-RT <sup>b)</sup>	5.3104	$t \leq 30$	250	400	18
		$30 < t \leq 60$	250	390	15
		$60 < t \leq 200$	240	370	12
EN-GJS-400-18	5.3105	$t \leq 30$	250	400	18
		$30 < t \leq 60$	250	390	15
		$60 < t \leq 200$	240	370	12
EN-GJS-400-15	5.3106	$t \leq 30$	250	400	15
		$30 < t \leq 60$	250	390	14
		$60 < t \leq 200$	240	370	11
EN-GJS-450-10	5.3107	$t \leq 30$	310	450	10
		$30 < t \leq 60$	Dogovor između proizvođača i kupca		
		$60 < t \leq 200$	Dogovor između proizvođača i kupca		
EN-GJS-500-7	5.3200	$t \leq 30$	320	500	7
		$30 < t \leq 60$	300	450	7
		$60 < t \leq 200$	290	420	5
EN-GJS-600-3	5.3201	$t \leq 30$	370	600	3
		$30 < t \leq 60$	360	600	2
		$60 < t \leq 200$	340	550	1
EN-GJS-700-2	5.3300	$t \leq 30$	420	700	2
		$30 < t \leq 60$	400	700	2
		$60 < t \leq 200$	380	650	1
EN-GJS-800-2	5.3301	$t \leq 30$	480	800	2
		$30 < t \leq 60$	Dogovor između proizvođača i kupca		
		$60 < t \leq 200$	Dogovor između proizvođača i kupca		
EN-GJS-900-2	5.3302	$t \leq 30$	600	900	2
		$30 < t \leq 60$	Dogovor između proizvođača i kupca		
		$60 < t \leq 200$	Dogovor između proizvođača i kupca		

<sup>a)</sup>LT - (engl. *low temperature*) – niska temperatura

<sup>b)</sup>RT – (engl. *room temperature*) – sobna temperatura

Za gradnju mnogih komponenti vjetroagregata upotrebljava se feritni nodularni ljev kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT.

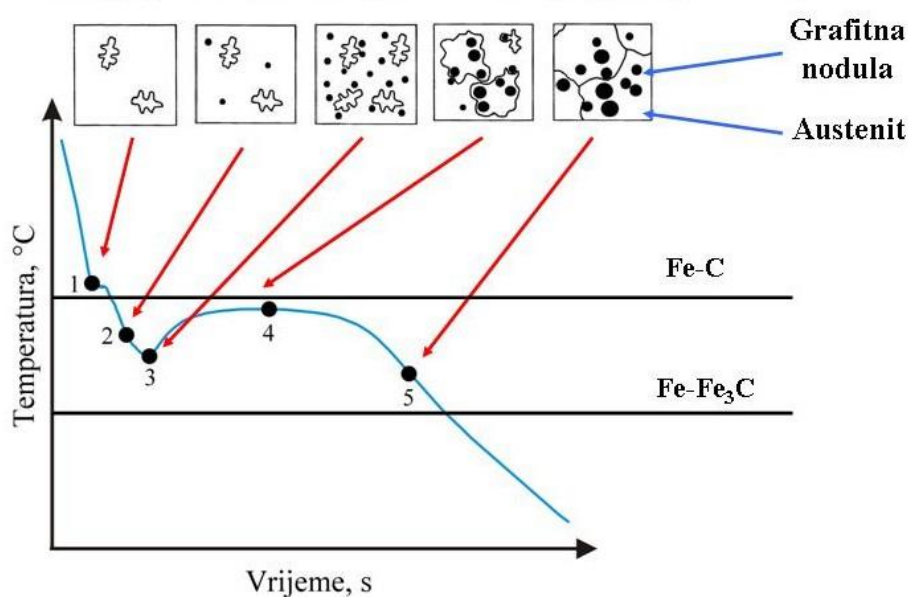
U tablici 2 prikazane su minimalne vrijednosti udarnog rada loma za feritne nodularne ljeveve prema HRN EN 1563:2011.

Tablica 2. Minimalne vrijednosti udarnog rada loma feritnih nodularnih ljevova izmjerene na standardiziranim ispitnim uzorcima s V-zarezom koji su dobiveni strojnom obradom iz lijevanih uzoraka (prema HRN EN 1563:2011) [11]

Označivanje materijala, HRN		Debljina relevantne stijenke $t$ , mm	Min. vrijednost udarnog rada loma , J					
			pri sobnoj temperaturi ( $23 \pm 5$ ), °C		pri ( $-20 \pm 2$ ), °C		pri ( $-40 \pm 2$ ), °C	
			sred. vrij. 3 mjer.	poj. vrij.	sred. vrij. 3 mjer.	poj. vrij.	sred. vrij. 3 mjer.	poj. vrij.
Oznaka	Broj							
EN-GJS-350-22-LT	5.3100	$t \leq 30$	-	-	-	-	12	9
		$30 < t \leq 60$	-	-	-	-	12	9
		$60 < t \leq 200$	-	-	-	-	10	7
EN-GJS-350-22-RT	5.3101	$t \leq 30$	17	14	-	-	-	-
		$30 < t \leq 60$	17	14	-	-	-	-
		$60 < t \leq 200$	15	12	-	-	-	-
EN-GJS-400-18-LT	5.3103	$t \leq 30$	-	-	12	9	-	-
		$30 < t \leq 60$	-	-	12	9	-	-
		$60 < t \leq 200$	-	-	10	7	-	-
EN-GJS-400-18-RT	5.3104	$t \leq 30$	14	11	-	-	-	-
		$30 < t \leq 60$	14	11	-	-	-	-
		$60 < t \leq 200$	12	9	-	-	-	-

### 3. SKRUĆIVANJE NODULARNOG LIJEVA

Kao i ostali željezni ljevovi s grafitom, nodularni ljev je okarakteriziran eutektičnom reakcijom tijekom skrućivanja [4, 5]. Na slici 3 shematski je prikazana krivulja hlađenja podeutektičnog nodularnog lijeva ( $CE < 4,3$ ) i slijed njegovog skrućivanja.



Slika 3. Shematski prikaz krivulje hlađenja podeutektičnog nodularnog lijeva [1]

Kontinuirano hlađenje taline nodularnog lijeva u kalupu odvija se dok se ne dostigne likvidus temperatura  $T_L$  (točka 1, slika 3). Mora se uzeti u obzir da razmatramo podeutektični sastav, zbog čega je primarni austenit u obliku dendrita prva faza koja se izlučuje tijekom skrućivanja. Njihova veličina ovisi o ugljičnom ekvivalentu i brzini skrućivanja. Smanjenje ugljičnog ekvivalenta rezultira većim dendritima austenita, a bržim hlađenjem se dobivaju sitniji dendriti. Kako temperatura pada od točke 1 do točke 2, sve se više izlučuje primarnog austenita i smanjuje se količina taline. Ugljik ima ograničenu topljivost u austenitu. Zbog toga se višak ugljika, tj. udio koji se ne može otopiti u austenitu odbacuje u talinu. Tako se poveća udio ugljika u preostaloj talini.

Kada se dostigne temperatura početka eutektičnog skrućivanja  $T_{ES}$  (točka 2, slika 3), u talini koja je sada obogaćena ugljikom počinje se odvijati eutektična reakcija prema stabilnom sustavu kojom nastaju dvije krute faze – jedna je eutektični austenit, a druga je grafit u obliku nodula. Odvijanje eutektične reakcije po metastabilnom sustavu je nepoželjno jer će umjesto grafita nastati nepoželjni karbid  $Fe_3C$ . Odvijanje eutektične reakcije po stabilnom ili metastabilnom sustavu ovisi o uvjetima tijekom skrućivanja (povišen udio elemenata koji potiču stvaranje karbida, brzina hlađenja).

Zbog nedovoljnog broja pogodnih mjesta (uključaka) u talini za nukleaciju grafita, na temperaturi  $T_{ES}$  neće doći do potpune pretvorbe taline u dvije eutektične krute faze. Zato se talina pothlađuje daljnjim hlađenjem i tako se dobiva pokretačka sila za nukleaciju grafita (na krivulju hlađenja područje između točki 2 i 3, slika 3). Bolji nukleacijski potencijal taline, tj. veći broj pogodnih uključaka u talini na kojima se može izlučiti ugljik u obliku grafita rezultira manjim pothlađenjem.

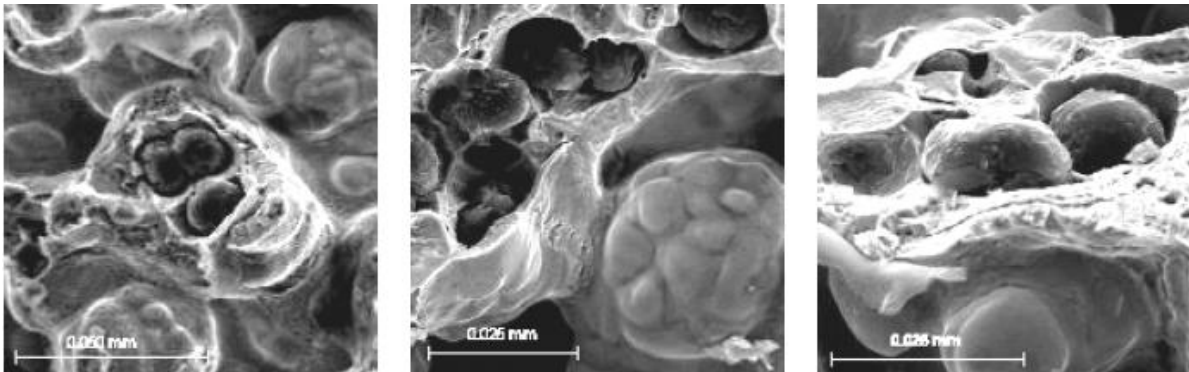
Točka 3 predstavlja temperaturu eutektičnog pothlađenja  $T_{EP}$ . Tu je ostvarena dovoljna pokretačka sila za intenzivnu nukleaciju grafita. Uključci u talini postaju mjesta za nukleaciju grafita i eutektična reakcija se počinje intenzivno odvijati. Rezultat toga je porast temperature – toplina oslobođena tijekom izlučivanja austenita i grafita (tj. latentna toplina ili entalpija skrućivanja) je viša od topline koja se odvodi preko kalupa na okoliš (na krivulji hlađenja područje između točki 3 i 4, slika 3). Ta pojava poznata je pod nazivom rekalescencija. Porast temperature dostiže svoj maksimum u točki 4 koja se naziva temperatura eutektične rekalescencije  $T_{ER}$ .

Brzina rasta eutektičnog austenita je veća od brzine rasta nodularnog grafita, zbog čega se govori o nepovezanom eutektičnom rastu. Na početku eutektičnog skrućivanja grafitne nodule rastu u direktnom kontaktu s talinom. Ako su uobičajeni uvjeti, neovisan rast nodula u kontaktu s talinom je vrlo ograničen, jer jako brzo slijedi obavljanje grafitnih nodula austenitom. Istovremeno, austenit raste u obliku dendrita na raznim mjestima u talini, a grafitne nodule postepeno se izlučuju oko dendrita. Zbog procesa koji se odvijaju tijekom skrućivanja, kao što su isplivavanje grafitnih nodula, tonjenje dendrita austenita i konvekcijska strujanja u talini, dolazi do kontakta i povezanosti grafitnih nodula i dendrita austenita te se na taj način formiraju eutektične ćelije ili zrna. Eutektično zrno može sadržavati više grafitnih nodula (slika 4). Nakon toga austenitni dendriti polako poprimaju sferičan oblik, što znači da nestaje uobičajeni dendritni oblik (slika 5).

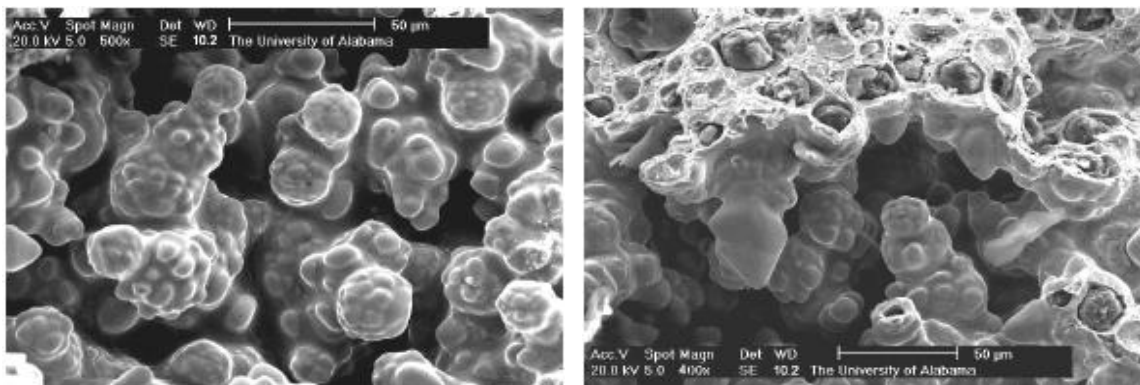
Grafitne nodule se obavijaju austenitnom ovojnicom, a atomi ugljika difundiraju iz taline kroz austenitnu ovojnicu do grafitnih nodula. To rezultira rastom grafitnih nodula u toj fazi skrućivanja. S napredovanjem eutektičnog skrućivanja sve više eutektičnih zrna dolazi u međusobni kontakt i preostala se talina postepeno skrućuje.

Između točki 2 i 5 odvija se eutektična reakcija (slika 3). Kako eutektična reakcija napreduje, stvara se sve više i više krute faze, tj. austenita i nodularnog grafita. Istovremeno se smanjuje količina preostale taline. To znači da se postepeno smanjuje i količina topline koja nastaje za vrijeme izlučivanja austenita i grafita iz taline. Zbog toga se temperatura ponovo smanjuje nakon temperature eutektične rekalescencije, jer se više topline odvede kroz

kalup prema okolišu nego što je nastane za vrijeme izlučivanja austenita i grafita. Točka 5 (slika 3) predstavlja solidus temperaturu  $T_S$ . Skrućivanje je završeno i više nema taline. Nastala mikrostruktura nodularnog lijeva sastoji se od austenitne metalne osnove i grafitnih nodula.



Slika 4. Eutektične ćelije austenit-nodularni grafit snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Nekoliko grafitnih nodula nalazi se u jednoj eutektičnoj ćeliji [12]



Slika 5. Eutektične ćelije austenit-nodularni grafit snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom (SEM). Može se vidjeti sferičan oblik dendrita austenita [12]

Daljnijm hlađenjem od solidus do sobne temperature ne mijenja se oblik, broj i raspodjela grafitnih čestica nastalih tijekom skrućivanja, ali se odvijaju pretvorbe u metalnoj osnovi [1].

Tijekom skrućivanja nadeutektičnih nodularnih ljevova ( $CE > 4,3$ ), prva faza koja se izlučuje je primarni grafit u obliku velikih nodula.

## 4. UTJECAJ AUSTENITNE OVOJNICE NA OBLIK GRAFITA

Brzina rasta austenita je veća od brzine rasta nodularnog grafitu. Zbog toga se za vrijeme skrućivanja stvara austenitna ovojnica oko grafitnih nodula, a sastoji se od više austenitnih zrna [13]. U ranoj fazi skrućivanja austenitna ovojnica ne obavija u potpunosti nodule, jer austenitna zrna nisu u međusobnom kontaktu. To znači da se između austenitnih zrna nalazi talina, odnosno tekući kanali preko kojih je nodula povezana s ostatkom taline. Međutim, nakon određenog vremena rasta austenitna zrna dolaze u kontakt jedno s drugim. Rezultat toga je potpuno zatvorena austenitna ovojnica oko nodula.

Postoje tri tipa obavijanja grafitnih nodula austenitom [13, 14]:

- brzo obavijanje,
- sporo obavijanje,
- neobavijanje.

Brza nukleacija austenita u područjima oko nodula rezultira brzim formiranjem austenitne ovojnice oko grafitnih nodula [13, 14]. Nakon obavijanja grafitne nodule, njen daljni rast ovisi o intenzitetu difuzije atoma ugljika iz taline kroz austenitnu ovojnicu do nje. Ako je difuzija atoma ugljika prema grafitnoj noduli ravnomjerna po njenom opsegu, nodula će zadržati sferičan oblik (tablica 3, slika 6a). Takav tip austenitne ovojnice uglavnom nastaje za vrijeme brzog hlađenja, odnosno brzog skrućivanja nodularnog lijeva. Jedino se brzim obavijanjem grafitne nodule austenitom dobiva pravilan sferičan oblik nodula.

Tablica 3. Odnos između tipa austenitne ovojnice i oblika grafitu [13]

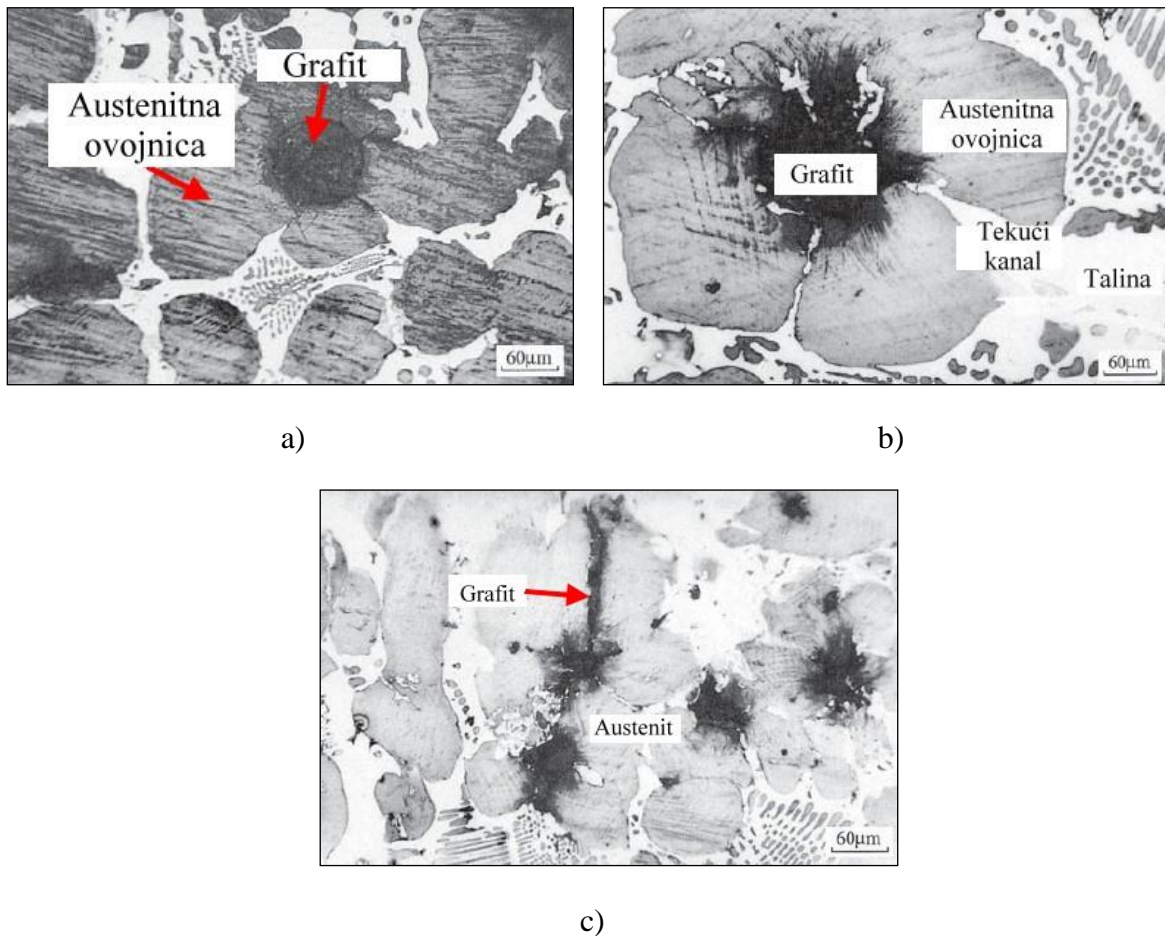
Austenitna ovojnica	Proces oblikovanja grafitu	Oblik grafitu
Brzo zatvorena		
Sporo zatvorena		
Otvorena		

Nukleacija austenita u području oko grafitnih nodula ovisi u udjelu ugljika u talini koja se nalazi u tom području. Potrebno je određeno smanjenje udjela ugljika u talini da bi došlo do nukleacije austenita. Pothlađenje taline ima značajan utjecaj na taj proces. Ako se talina brzo hladi pothlađenje je veće, što rezultira značajnijim smanjenjem ugljika u talini [13, 15]. U takvim uvjetima austenit vrlo lako nukleira u području oko nodula i brzo se formira zatvorena austenitna ovojnica.

Sporim hlađenjem taline odgađa se formiranje austenitne ovojnice oko nodule (tablica 3, slika 6b), a to potpomažu loš nukleacijski potencijal taline i/ili segregacije elemenata (npr. Cr, V, Ti, Mn, RE elementi itd.) u tekućim kanalima između austenitnih zrna [13]. Kroz tekuće kanale, odnosno otvore u austenitnoj ovojnici, atomi ugljika iz preostale taline lako difundiraju do grafitne nodule. Zbog toga grafitna nodula nejednolično raste i gubi sferičan oblik.

Grafitna nodula bit će do kraja skrućivanja u kontaktu s talinom ako se u određenom području oko nodule ne odvija nukleacija austenita (tablica 3, slika 6c) [13]. U tom slučaju,

kada austenitna ovojnica nije potpuno formirana oko nodule, zbog izrazito neravnomjerne difuzije atoma ugljika prema noduli dolazi do njene pojačane degeneracije.



Slika 6. Utjecaj tipa austenitne ovojnice na oblik grafita: a) brzo zatvorena austenitna ovojnica, b) sporo zatvorena austenitna ovojnica, c) otvorena austenitna ovojnica [13]

Nukleacija i brzina rasta austenita najznačajniji su faktori koji utječu na obavljanje grafitnih nodula austenitnom ovojnicom [13]. Intenzivnim odvijanjem nukleacije i rasta austenita oko grafitne nodule brzo se stvara kompletno zatvorena austenitna ovojnica. Zbog toga brzina hlađenja odljevka, odnosno brzina skrućivanja ima velik utjecaj na formiranje austenitne ovojnice. Sporo hlađenje rezultira vrlo malim smanjenjem ugljika u talini u području oko nodula te se tako jako otežava nukleacija i rast austenita, a samim tim i formiranje ovojnice [13]. Kod sporog hlađenja može se dogoditi da se austenitna ovojnica ne formira oko cijele nodule. Brzim hlađenjem pozitivno se utječe na rast i nukleaciju austenita. U takvim uvjetima dolazi do brzog formiranja austenitne ovojnice.

Subverzivni, odnosno štetni elementi u talini, kao što su Al, Bi, Sn, Sb i Pb značajno odgađaju stvaranje austenitne ovojnice oko grafitnih nodula [13, 15]. To su elementi koji imaju nisku temperaturu taljenja. Elementi koji također mogu štetiti su oni koji pozitivno segregiraju, poput Mn, Cr, P, Ti, Mo i V. Navedeni elementi nagomilavaju se u tekućim kanalima između austenitnih zrna i u preostaloj talini koja zadnja skrućuje [13, 15]. Posljedica toga je sniženje likvidus temperature taline u tim područjima, što odgađa skrućivanje i otežava stvaranje austenitnih ovojnica oko grafitnih nodula. Slične učinke imaju i previsoki udjeli elementa rijetkih zemalja (RE elemenata), Sr i Ca [13].



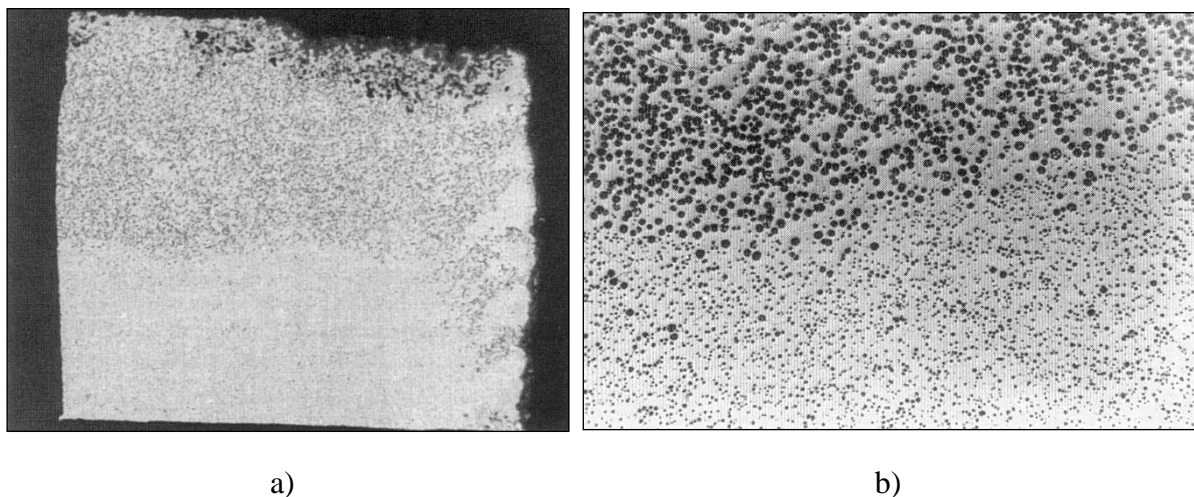
## 5. DEGENERACIJA GRAFITA U NODULARNOM LIJEVU

U nodularnom lijevu grafitne čestice trebaju imati kuglast (nodularan) oblik. Sferičnost grafitnih čestica treba biti što veća. No, tijekom skrućivanja nodularnog lijeva, zbog raznih razloga, mogu nastati grafitne čestice koje nemaju nodularni oblik te su kao takve nepoželjne. Nepravilni i nepoželjni oblici grafita su: nepravilno oblikovani nodularni grafit, eksplozirani grafit, „*chunky*“ grafit, „*spiky*“ grafit, vermikularni grafit, listićavi grafit i međučelijasti listićavi grafit [7, 8, 13, 16]. Uzroci nastanka nepravilnih oblika grafitnih čestica mogu biti razni, no svi oni negativno utječu na nodularnost, a samim tim i na mehanička svojstva nodularnog lijeva. Formiranje austenitne ovojnice oko grafitnih nodula ponajviše utječe na njihov oblik te na nastanak nepravilnih oblika grafita u nodularnom lijevu [4, 13, 15, 16].

Još jedan problem koji se može pojaviti tijekom skrućivanja nodularnog lijeva je isplivavanje, odnosno flotacija grafitnih nodula u gornji dio odljevka. To je također nepoželjno jer negativno utječe na svojstva odljevaka od nodularnog lijeva.

### 5.1 Flotacija grafita

Flotacija grafita je isplivavanje i koncentriranje grafitnih nodula u gornjem dijelu odljevka (slika 7) [4, 17 – 20]. Može se vidjeti već na prijelomnoj površini odljevka kao crno obojano područje. Udio ugljika u tom području često je visok i kreće se od 5 do 6 %. U području flotacije grafita dolazi do značajnog pada mehaničkih svojstava odljevka. Istraživanja su pokazala pad vlačne čvrstoće za ~ 25 %, pad istezanja za ~ 80 % te pad žilavosti za ~ 50 % [17].



Slika 7. Flotacija grafita u odljevku od nodularnog lijeva debljine 80 mm, ugljični ekvivalent CE = 4,47. Udio ugljika u području flotacije iznosi 5,5 %, a ispod tog područja 3,3 %:  
a) povećanje 2x, b) povećanje 12x [19]

Grafit ima značajno manju gustoću od tekućeg željeza. Razlika u gustoći između tekućeg željeza i grafita iznosi ~ 4,8 g/cm<sup>3</sup> [19]. To znači da su velike nodule, koje su uobičajene za nadeutektične sastave izložene znatnom uzgonu, posebno nodule primarnog grafita. Brzina isplivavanja ovisi o veličini nodula, a put isplivavanja o brzini i vremenu

raspoloživom za isplivavanje, koje pak ovisi o debljini stijenke. Prema tome, tri najznačajnija faktora povezana s flotacijom grafita su: ugljični ekvivalent (CE), debljina stijenke odljevka i brzina skrućivanja.

Flotacija grafita postaje značajan problem kada je  $CE > 4,5$ , odnosno kada se radi o naduetektičnim sastavima [4, 17]. Ugljični ekvivalent definiran je sljedećim izrazom:

$$CE = \%C + \frac{\%Si}{3} + \frac{\%P}{3} \quad (1)$$

Kada je  $CE = 4,3$  radi se o eutektičnom sastavu. Budući da je kod većine nodularnih ljevova  $CE \geq 4,3$ , postoji mogućnost flotacije grafita. Opasnost od flotacije grafita povećava se s povećanjem debljine stijenke odljevka jer se produžuje vrijeme njegovog skrućivanja. Zbog toga grafitne nodule imaju više vremena na raspolaganju za isplivavanje, što u konačnici rezultira većom flotacijom.

Kontrola ugljičnog ekvivalenta na likvidus temperaturi (CEL) efikasan je način za sprječavanje flotacije:

$$CEL = \%C + \frac{\%Si}{4} + \frac{\%P}{2} \quad (2)$$

Kako bi se spriječila flotacija grafita u odljevku od nodularnog lijeva određene debljine, vrlo je važno da se ne prekorači maksimalna vrijednost CEL za tu debljinu stijenke (tablica 4).

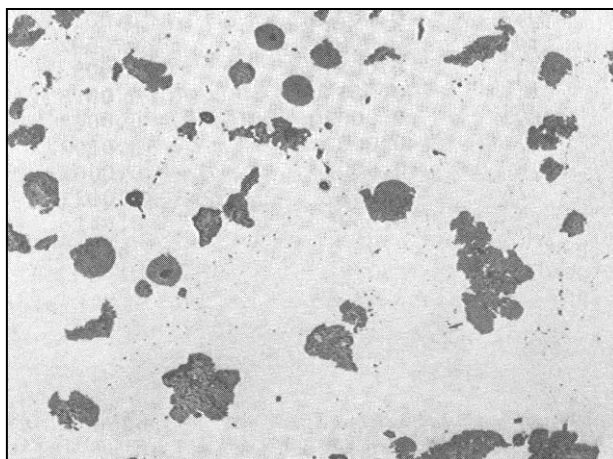
Tablica 4. Maksimalno dozvoljene vrijednosti CEL ovisno o debljini stijenke odljevka kako bi se minimalizirala opasnost od flotacije grafita [17]

Temperatura lijevanja, °C	Maksimalna vrijednost CEL ovisno o debljini stijenke odljevka odlivenog u kalup od svježe kalupne mješavine			
	20 mm	30 mm	50 mm	80 mm
1315	4,56	4,52	4,44	4,31
1340	4,53	4,49	4,41	4,27
1370	4,5	4,46	4,38	4,24
1400	4,47	4,43	4,35	4,21
1425	4,45	4,4	4,32	4,19
1455	4,42	4,37	4,29	4,15

## 5.2 Nepravilno oblikovani nodularni grafit

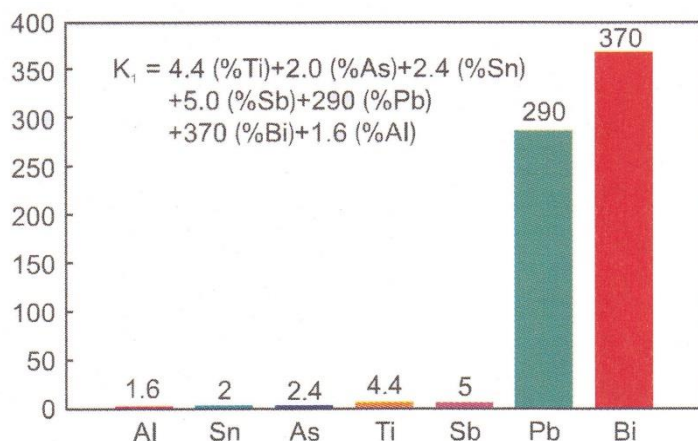
Razni nepravilni oblici nodularnog grafita, prikazani slikom 8, nastaju iz sljedećih razloga: previsoka temperatura i/ili predugo držanje taline na visokim temperaturama (ima negativan utjecaj na nukleacijski potencijal taline), neadekvatno cijepljenje i prevelik odgor cjepiva, previsok udio subverzivnih (štetnih) elemenata, tj. antinodularizatora (Al, Bi, Ti, Sb, As, Cd, Pb itd.), premalen udio magnezija i sporije formiranje austenitne ovojnice zbog sporijeg hlađenja za vrijeme skrućivanja [4, 7, 8, 21]. Dodatak efikasnog cjepiva u mlaz taline za vrijeme lijevanja u kalup povoljno djeluje na oblik grafitnih čestica [21].





Slika 8. Nepravilno oblikovani nodularni grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva [4]

Faktor antinodularnosti (Thielmanov faktor  $K_1$ ) predstavlja zajednički učinak subverzivnih elemenata na nodularnost grafita (slika 9) [7, 8].

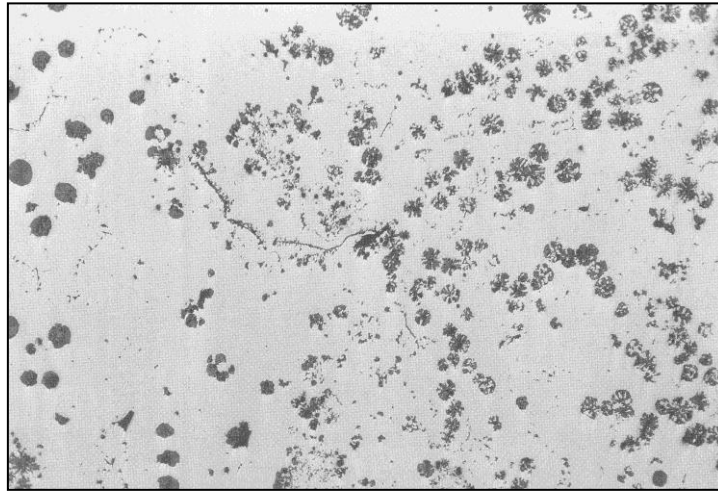


Slika 9. Sumarni utjecaj subverzivnih elemenata na nodularnost grafita (Thielmanov faktor  $K_1$ ) [7]

Slika 9 pokazuje da Bi i Pb imaju najštetniji učinak. Vrijednost faktora  $K_1$  trebala bi biti  $< 1$  [7]. Ako faktor  $K_1$  ima vrijednost do 2, negativan učinak subverzivnih elemenata (antinodularizatora) može se neutralizirati odgovarajućim dodatkom RE elemenata. Ako je  $K_1 < 1,2$ , dodatak RE elemenata je koristan, a obavezan ako je  $K_1 > 1,2$ . [7]. Može se zaključiti da udio subverzivnih elemenata (antinodularizatora) treba biti što niži jer negativno utječu na oblik grafitnih čestica u nodularnom lijevu, a time i na nodularnost. U debelostijenim odljevcima od feritnog nodularnog lijeva za vjetroagregate nodularnost treba iznositi min. 95 % [22].

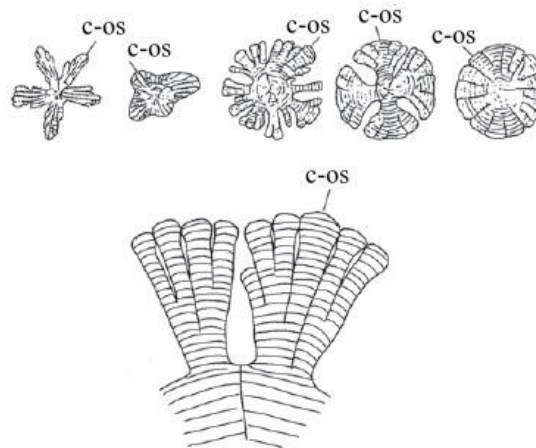
### 5.3 Eksplozirani grafit

Slika 10 prikazuje eksplozirani grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva.



Slika 10. Eksplozirani grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva [17]

Zbog sporog skrućivanja debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva i male gustoće grafita, grafitne čestice koje su nastale u ranoj fazi skrućivanja mogu isplivati i nakupiti se uz gornju površinu odljevka. Ako je u tom području previsok udio Ce, RE elemenata i Mg, grafit će rasti brže u smjeru *c-osi* nego u smjeru *a-osi* te se zbog toga grafit počne intenzivno granati i nastane eksplozirani grafit [16]. Slika 11 prikazuje mehanizam rasta eksploziranog grafita.

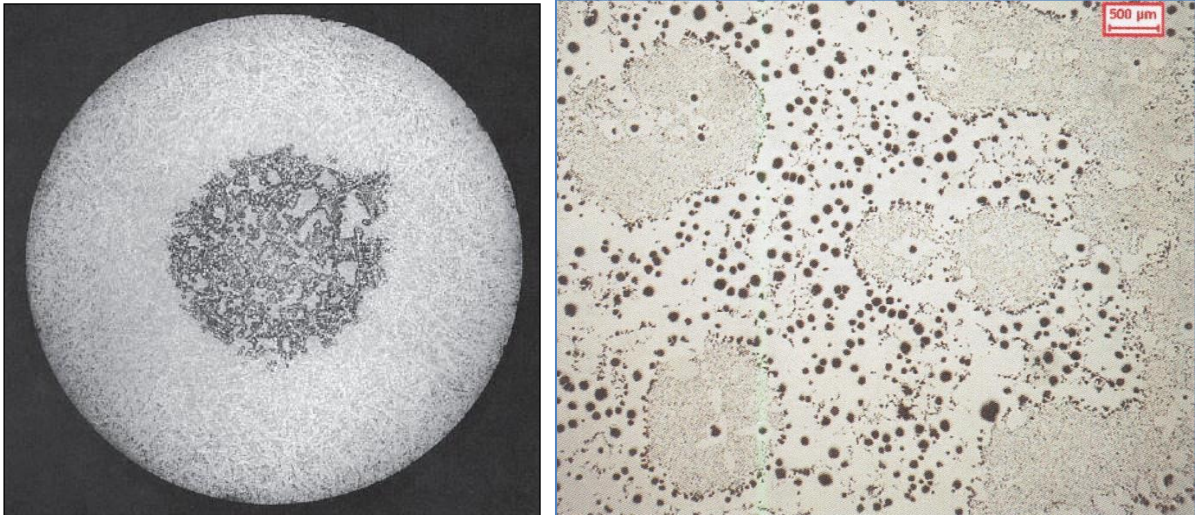


Slika 11. Mehanizam rasta eksploziranog grafita [16]

Nastajanje eksploziranog grafita može se spriječiti smanjenjem udjela RE elemenata i Mg u kombinaciji s nižim ugljičnim ekvivalentom (CE) te povećanjem brzine hlađenja što rezultira sprječavanjem flotacije grafitnih čestica [16, 20]. S porastom brzine hlađenja povećava se brzina formiranja austenitne ovojnice oko nodula te se tako sprječava njihovo isplivavanje [16].

## 5.4 „Chunky“ grafit

U toplinskom centru debelostijenih odljevaka (debljine preko 50 mm) skrućivanje se odvija vrlo sporo, zbog čega može doći do stvaranja vrlo nepoželjnog „chunky“ grafita [4, 7, 8, 16, 20, 23 - 36]. Na prijelomu odljevka ili na površini koja je nastala presijecanjem odljevka kroz toplinski centar može se vidjeti golim okom kao područje crne boje (slika 12a). Slika 12b prikazuje mikrostrukturu nodularnog lijeva koji sadrži „chunky“ grafit.

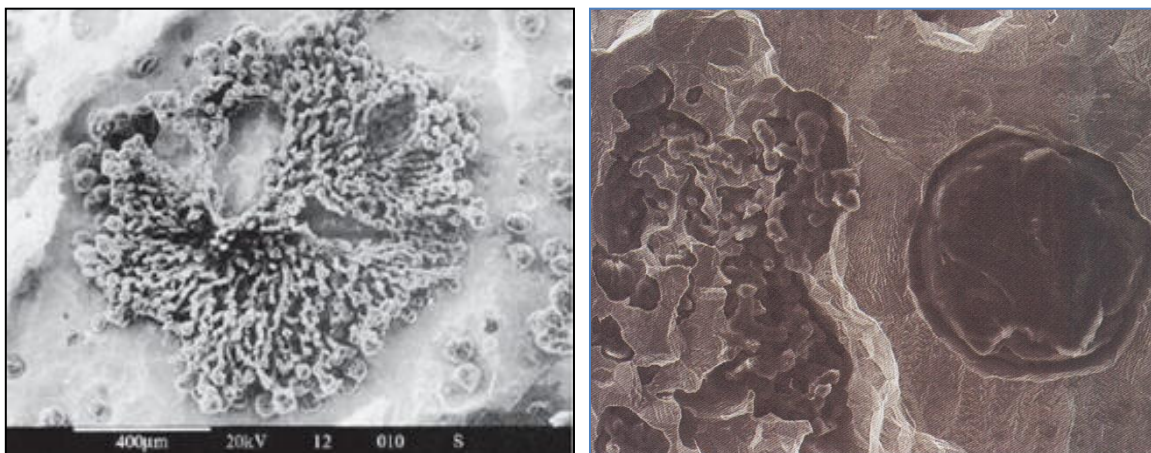


a)

b)

Slika 12. a) „chunky“ grafit na reznoj površini palice promjera 230 mm koja je odlivena od nodularnog lijeva nadeutektnog sastava (bijele linije predstavljaju austenitne dendrite) [28],  
b) „chunky“ grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva [33]

„Chunky“ grafit javlja se u obliku eutektnih ćelija (slika 13). U području oko „chunky“ grafita nalaze se grafitne nodule i dendriti austenita.



Slika 13. Eutektnične ćelije „chunky“ grafita snimljene pretražnim elektronskim mikroskopom [16, 33]

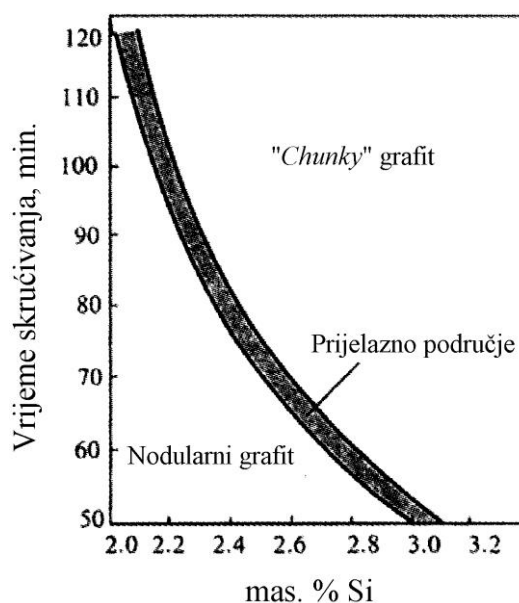


U tablici 5 je prikazano kako „*chunky*“ grafit negativno utječe na vlačna svojstva nodularnog lijeva. Može se vidjeti veliki pad vlačne čvrstoće i istezljivosti. S druge strane, „*chunky*“ grafit ne smanjuje značajnije granicu razvlačenja.

Tablica 5. Utjecaj „*chunky*“ grafita na vlačna svojstva nodularnog lijeva [36]

Vrsta lijeva	$R_m$ , N/mm <sup>2</sup>	$R_{p0,2}$ , N/mm <sup>2</sup>	$A_5$ , %
HR-EN-GJS-400 s nodularnim grafitom	387	278	25
HR-EN-GJS-400 s „ <i>chunky</i> “ grafitom	246	243	2

Istraživanja su pokazala da stvaranje „*chunky*“ grafita u debelostijenim odljevcima promoviraju visoki udjeli Ni, Cu, Ca, RE elemenata i Si (slika 14) te visok ugljični ekvivalent ( $CE > 4,3$ ) [4, 7, 8, 13, 25, 30, 37 - 41]. Predlegura FeSiMg koja se dodaje tijekom obrade da bi se dobio nodularni oblik grafita i cjepivo često sadrže određeni udio RE elemenata.



Slika 14. Utjecaj Si na stvaranje „*chunky*“ grafita [41]

Mehanizam stvaranja „*chunky*“ grafita nije još potpuno razjašnjen, premda se već dugi niz godina istražuje na tom polju [25, 16, 30 – 35]. Jednu od novijih zanimljivijih teorija o utjecaju Si, Ni i Cu na stvaranje „*chunky*“ grafita postavili su H. Nekaie i suradnici [25, 30]. Na početku eutektičnog skrućivanja direktno se iz taline izlučuje nodularni grafit kojeg potom obavija austenitna ovojnica. Brzina rasta grafitnih nodula ovisi o difuziji ugljika kroz austenitnu ovojnicu. S porastom debljine austenitne ovojnice smanjuje se brzina rasta nodularnog grafita. Povećanje debljine austenitne ovojnice rezultira povećanjem pothlađenja zbog čega dolazi do promjene morfologije grafita, odnosno stvaranja „*chunky*“ grafita. Debljina austenitne ovojnice povećava se s porastom udjela Si, Ni i Cu i stvaranjem velikih nodula, odnosno sa smanjenjem broja nodula. Navedeni elementi negativno segregiraju, tj. raspoređuju se u austenitu oko nodula. Budući da smanjuju topljivost ugljika u austenitu, na taj način omogućuju povećanje debljine austenitne ovojnice oko nodula.

Tijekom sporog skrućivanja, formirani eutektik odbacuje RE elemente u talinu zbog čega se raspoređuju na frontu skrućivanja [15, 32]. Zbog segregacije, odnosno nagomilavanja RE elemenata po granicama austenitnih zrna dolazi do pada likvidus temperature taline u tim

područjima ispod stvarne likvidus temperature koja je određena njenim prosječnim kemijskim sastavom. Takvi uvjeti rezultiraju stvaranjem uskih tekućih kanala između zrna austenita. Atomi ugljika lako difundiraju kroz tekuće kanale do grafitne nodule. To rezultira nejednoličnim rastom nodularnog grafita i njegovom degeneracijom.

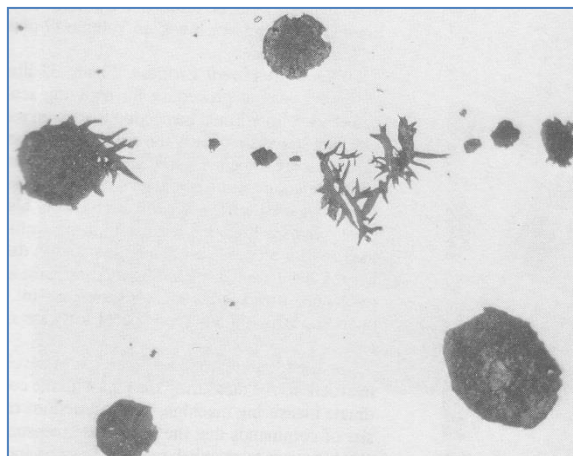
Istraživanja su pokazala da se štetan učinak RE elemenata u debelim stijenkama može neutralizirati dodatkom vrlo malih količina Bi (do ~ 0,003 mas. %) ili Sb (do ~ 0,008 mas. %). [7, 15, 16, 23 - 26, 28, 37, 39, 40, 42 - 44]. Dodatak Bi ili Sb mora biti točno prilagođen udjelu RE elemenata i debljini stijenke odljevka. Reakcijama Bi i Sb s RE elementima nastaju različiti intermetalni spojevi, kao što su  $Ce_4Bi_3$ ,  $CeBi_3$ ,  $CeBi$ ,  $Ce_3Bi$ ,  $CeSb$ ,  $CeSb_2$ ,  $LaBi$ ,  $La_4Bi_3$ ,  $La_5Bi_3$ ,  $LaSb$ ,  $LaSb_2$ ,  $La_3Sb_2$ ,  $La_2Sb$  koji djeluju kao pogodna mjesta za nukleaciju grafita [44]. Na taj su način spriječene segregacije RE elemenata po granicama austenitnih zrna i s tim povezano stvaranje tekućih kanala. Pored toga, veći broj pogodnih mjesta za nukleaciju grafita rezultira većim brojem nodula u mikrostrukturi. Udjeli Bi ili Sb viši od potrebnih za neutralizaciju RE elemenata mogu štetno utjecati na oblik grafita i pospješiti stvaranje perlita u metalnoj osnovi.

Malim dodatkom Bi u talinu nodularnog lijeva, npr. putem cjepiva, smanjuje se pothlađenje u debelostijenim odljencima i izbjegava stvaranje „*chunky*“ grafita [15]. Cjepivo koje u sebi ima Bi otpornije je na odgor. To rezultira većim brojem broja nodula. U takvim uvjetima smanjuje se debljina austenitne ovojnice oko nodula, a time i pothlađenje koje mnogi istraživači smatraju glavnim uzrokom nastajanja „*chunky*“ grafita.

Iz prethodno navedenog proizlazi da se stvaranje „*chunky*“ grafita u debelostijenim odljencima može spriječiti povećanjem brzine hlađenja, odnosno skrućivanja primjenom metalnih hladila u kalupu, smanjenjem udjela Si, Ni, Ca, Cu i RE elemenata, sniženjem ugljičnog ekvivalenta (CE), te točnim dodatkom Bi ili Sb ovisno o udjelu RE elemenata da bi se spriječile njihove segregacije po granicama austenitnih zrna i pri tome nastali različiti intermetalni spojevi koji djeluju kao mjesta na kojima nukleira nodularni grafit [7, 8, 16].

## 5.5 „*Spiky*“ grafit

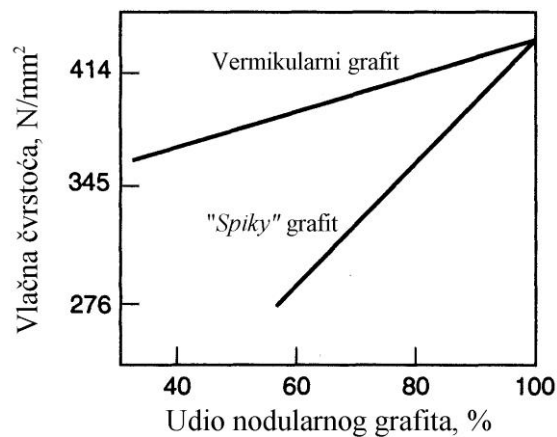
Na slici 15 prikazan je „*spiky*“ grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva.



Slika 15. „*Spiky*“ grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva [17]

„*Spiky*“ grafit može nastati ako su u talini prisutni vrlo mali udjeli Pb, Ti, Bi i Sb koji nisu neutralizirani RE elementima [7, 8, 21]. Prema tome, vrlo je važno kontrolirati sirovine

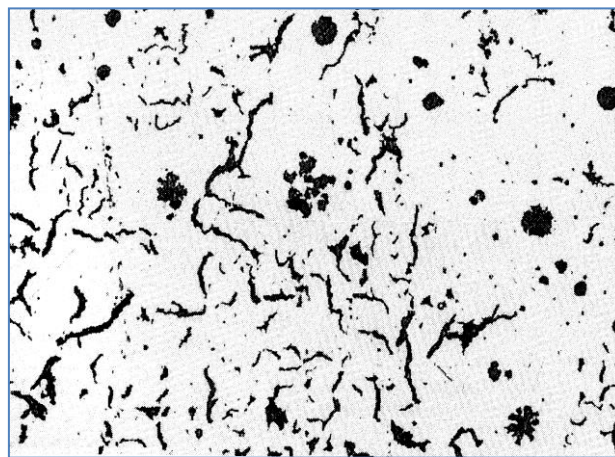
od kojih se proizvodi nodularni lijev da bi se spriječio unos navedenih elemenata u talinu (koji su inače antinodularizatori). Ovakav tip grafita ima loš utjecaj na mehanička svojstva nodularnog lijeva (slika 16) [17, 21].



Slika 16. Utjecaj „spiky“ i vermikularnog grafita na vlačnu čvrstoću nodularnog lijeva [17]

## 5.6 Vermikularni grafit

Na slici 17 prikazana je mikrostruktura nodularnog lijeva koji sadrži vermikularni grafit.

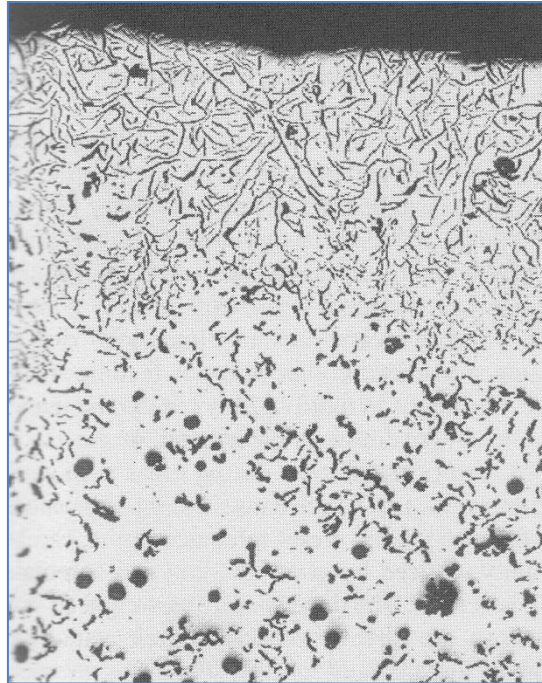


Slika 17. Vermikularni grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva [17]

Nastajanje vermikularnog grafita u mikrostrukturi nodularnog lijeva može biti uzrokovano različitim čimbenicima [7, 8, 17, 18, 20, 21]. Jedan od uzroka nastajanja vermikularnog grafita može biti nizak udio sferoizidirajućih elemenata (Mg i/ili RE elementi). To se događa zbog neadekvatno provedene nodulacije, visokih temperatura ili predugog zadržavanja taline. Isto tako vermikularni grafit može nastati zbog previsokih udjela S i/ili O u talini koji nisu izbalansirani adekvatnim dodatkom Mg. Antinodularizatori Ti i Al pospješuju stvaranje vermikula za vrijeme skrućivanja. Porast udjela vermikularnog grafita u mikrostrukturi nodularnog lijeva rezultira padom njegovih vlačnih svojstava (slika 16).

## 5.7 Listićavi grafit u površinskom sloju odljevka

U određenim okolnostima u površinskom sloju odljevka od nodularnog lijeva može biti prisutan listićavi grafit (slika 18). On negativno utječe na mehanička svojstva nodularnog lijeva te može rezultirati lomom odljevka za vrijeme primjene [4].



Slika 18. Listićavi grafit u površinskom sloju odljevka od nodularnog lijeva [17]

Kalupi (i jezgre) za proizvodnju debelostijenih odljevaka od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate najčešće se izrađuju od različitih kemijski vezanih mješavina zbog velike čvrstoće i mogućnosti iskorištenja ekspanzije grafita za napajanje odljevaka, odnosno za samonapajanje. Međutim, kao katalizator za očvršćivanje fenolne smole ili furanskog veziva na osnovi furfuril alkohola obično se upotrebljava toluen sulfonska kiselina, koja je značajan izvor sumpora [2, 45, 46]. Sagorijevanjem toluen sulfonske kiseline zbog kontakta kalupne mješavine s talinom nastaje plinoviti  $\text{SO}_2$  koji se apsorbira na površini odljevka gdje se razlaže na atome S i O. Udio Mg u talini nodularnog lijeva može se značajno smanjiti ako talina reagira sa S i O, što u konačnici rezultira stvaranjem listićavog grafita u površinskom sloju odljevka [4, 7, 8, 17, 18, 21]. Zbog toga udio S u kalupnoj mješavini treba biti  $< 0,07\%$  [8].

Istraživanja su pokazala da premazivanje kalupne šupljine nije posebno efikasno za eliminaciju vezanja sumpora u talinu iz kalupne mješavine, premda su neki specifični premazi dali dobre rezultate [7, 8]. Kalupi za proizvodnju debelostijenih odljevaka od nodularnog lijeva za vjetroagregate obično se premazuju s dva premaza. Jedan premaz je baziran na CaO ili MgO koji reagiraju sa  $\text{SO}_2$  i djeluju kao desulfuranti, što u konačnici značajno smanjuje stvaranje listićavog grafita u površinskom sloju debelostijenog odljevka. Drugi premaz je baziran na cirkonijevom oksidu radi povećanja vatrostalnosti.

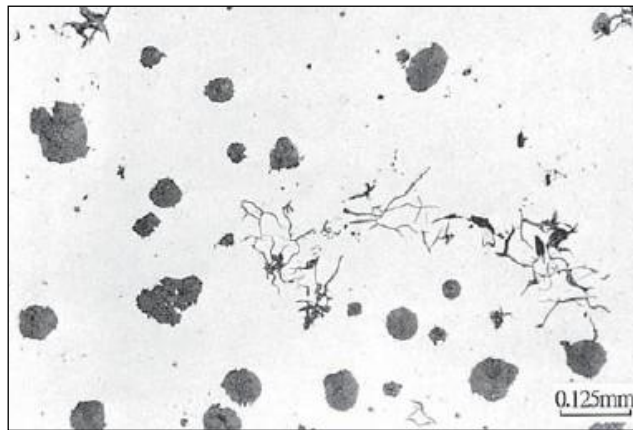
Furanska veziva za izradu kalupa mogu biti modificirana ureom, foramldehidom, fenolom i nizom drugih reaktivnih ili nereaktivnih aditiva. Kod smola modificiranih ureom udio dušika može biti i do 10 %. Razlaganjem takvih smola nastaje  $\text{NH}_3$  koji djeluje kao izvor dušika. To može negativno utjecati na oblik grafita u površinskom sloju odljevka ako dođe do prekomjernog otapanja dušika u talini. Pri udjelu dušika  $> 60$  ppm u talini postoji mogućnost

stvaranja listićavog grafita, ali i perlita [8]. Negativan utjecaj dušika može se eliminirati dodatkom malih količina Ti, RE elemenata ili Zr [8].

Nizak udio Mg može potjecati i od neadekvatno provedenog postupka nodulacije. Previsoka temperatura obrade i lijevanja može dovesti do smanjenja udjela Mg i stvaranja listićavog grafita.

## 5.8 Međucelijasti listićavi grafit

Na slici 19 prikazan je međucelijasti listićavi grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva.



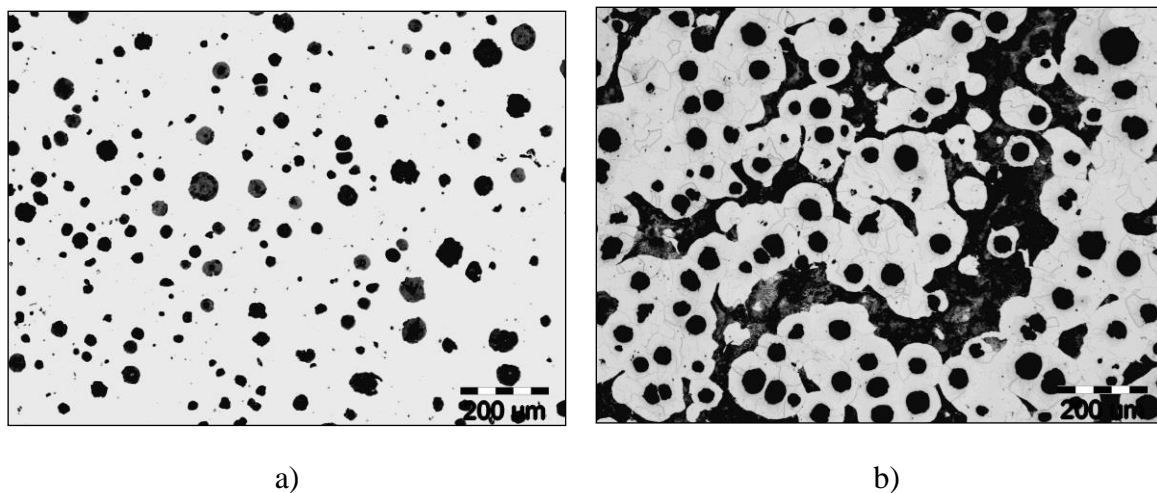
Slika 19. Međucelijasti listićavi grafit u mikrostrukturi nodularnog lijeva [13]

U mikrostrukturi debelostijenih odljevaka, poput onih za vjetroagregate, može doći do stvaranja međucelijastog listićavog grafita [4, 7, 8]. Elementi koji pospješuju stvaranje listićavog grafita, poput Bi, Sb, Sn, Pb, As, Cd i Al, tijekom sporog skrućivanja segregiraju u preostalu talinu koja se nalazi u međucelijastim područjima. To rezultira povećanjem udjela navedenih elemenata u tim zadnjim količinama taline, zbog čega dolazi do stvaranja međucelijastog listićavog grafita. Ako se doda Ce ili neki drugi RE elementi mogu se neutralizirati gore navedeni elementi i na taj način spriječiti stvaranje grafita u obliku listića u međucelijastim područjima [4].



## 6. PERLIT U METALNOJ OSNOVI

Odljevci od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate trebaju imati visoku žilavost i istežanje. Zbog toga u metalnoj osnovi ne bi smjelo biti perlita [22]. Mikrostruktura feritno-perlitnog nodularnog lijeva prikazana je na slici 20.



Slika 20. Metalografske snimke mikrostrukture feritno-perlitnog nodularnog lijeva:  
a) nenagrizeno stanje, b) nagrizeno stanje, nital [47]

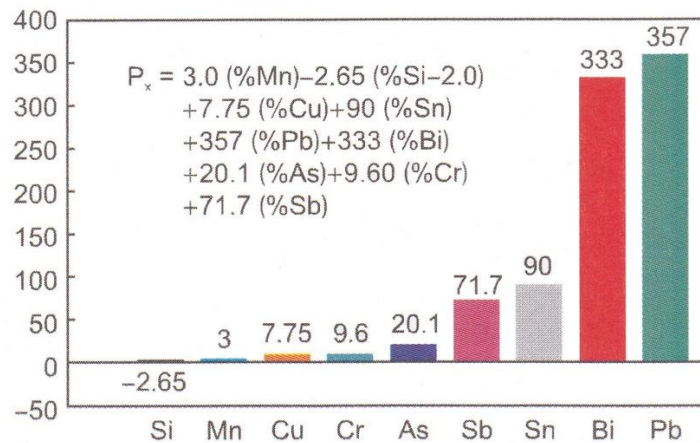
Tijek skrućivanja i pretvorbe u krutom stanju određuju konačnu mikrostrukturu nodularnog lijeva [1, 2, 4, 48]. Ona se obično sastoji od dvije komponente, tj. od metalne osnove i grafitnih nodula. Metalna osnova uobičajenih kvaliteta nodularnog lijeva najčešće se sastoji od ferita ( $\alpha$ ) i perlita ( $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ). Kemijski sastav, brzina hlađenja nakon skrućivanja i broj grafitnih nodula određuju udio ferita i perlita u metalnoj osnovi [1, 48 - 50].

Brzina hlađenja utječe na stvaranje perlita i ferita, ali i legirni elementi [1, 4, 48 - 52]. Silicij je element koji pospješuje stvaranje ferita, a Cu, Sn i Mn pospješuju stvaranje perlita. Povećanje brzine hlađenja rezultira smanjenjem udjela ferita i povećanjem udjela perlita u metalnoj osnovi. Što je veća brzina hlađenja odljevka nakon skrućivanja teža je difuzija atoma ugljika iz austenita na grafitne nodule. [1, 4, 48 - 52]. U takvim uvjetima u austenitu ostaje viši udio ugljika, a s većim udjelom ugljika austenit se transformira u perlit.

Stvaranje ferita može se u potpunosti spriječiti vrlo malim dodatkom Sn ili Sb, bez obzira na brzinu hlađenja odljevka [1, 4, 48]. Navedeni elementi djeluju kao barijera za difuziju atoma ugljika iz austenita na grafitne nodule, jer se nakupljaju na površini grafitnih nodula. Zbog toga dolazi do pretvorbe austenita u perlit. Bakar se najčešće dodaje ako se želi postići perlitna metalna osnova [1, 4]. Djeluje na isti način kao i Sn ili Sb, samo što ima slabiji učinak od tih elemenata.

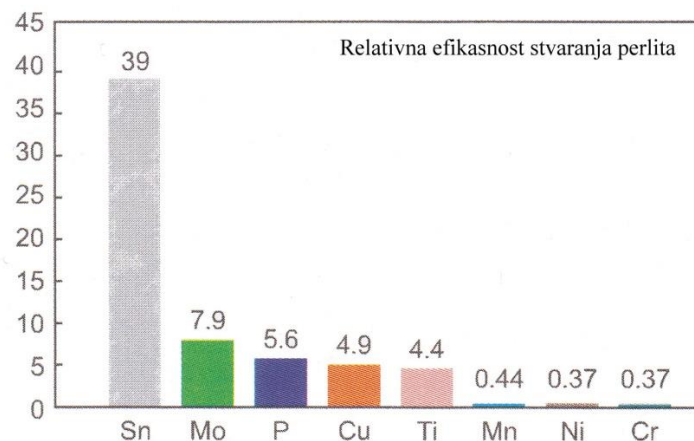
Perlitni faktor ( $P_x$ ) omogućuje određivanje utjecaja kemijskog sastava na strukturu metalne osnove (slika 21) [7, 53]. Očito je da najjači utjecaj na stvaranje perlita imaju Pb i Bi (slika 21). Međutim, treba imati na umu da ti elementi djeluju kao antinodularizatori.

Visok udio C i Si ( $\text{CE} = 3,9$  do  $4,5$ ) u kombinaciji s  $P_x < 2$  daju  $> 90$  % ferita u metalnoj osnovi [53]. Ako je  $P_x = 2$  do  $3$ , povećanje ugljičnog ekvivalenta CE rezultira povećanjem količine ferita (40 do 80 % ferita), a ako je  $P_x = 3$  ta mjera nema nikakvog utjecaja [53]. Međutim, treba imati na umu da se s porastom udjela Si povećava mogućnost stvaranja „chunky“ grafita u debelostijanim odljvcima (slika 14).



Slika 21. Sumarni utjecaj reprezentativnih elemenata kemijskog sastava na stvaranje perlita (perlitni faktor  $P_x$ ) [7]

Istraživanja su pokazala da P ima ~ 10 puta jači učinak od Mn na stvaranje perlita (slika 22) [7, 53]. Iako P nije uključen u formula za izračunavanje perlitnog faktora (slika 21), očito je da treba uzeti u obzir i njegov utjecaj na strukturu metalne osnove. Pored toga, treba uzeti u obzir i utjecaj dušika. Udjeli dušika > 60 ppm, koji potječu od razlaganja organskih kemijskih veziva za izradu kalupa pod djelovanjem visoke temperature taline mogu rezultirati stvaranjem perlita u površinskom sloju odljevka [8].



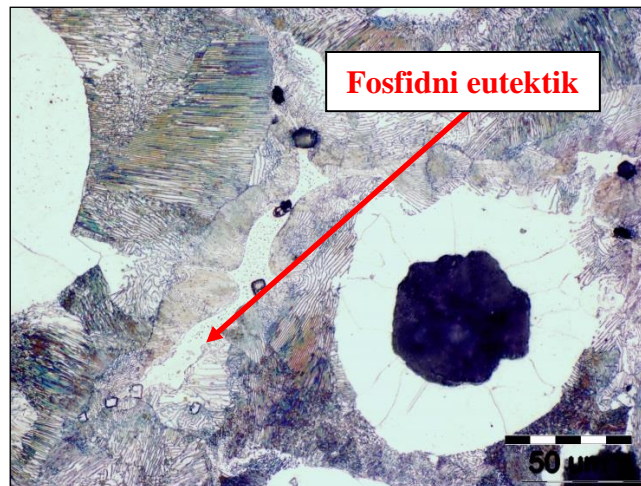
Slika 22. Relativna efikasnost stvaranja perlita reprezentativnih elemenata kemijskog sastava [7]

Broj grafitnih čestica također značajno utječe na udio ferita i perlita u metalnoj osnovi. [1, 4]. Što je veći broj grafitnih čestica to su kraći putovi difuzije atoma ugljika iz austenita na te grafitne čestice. Takvi uvjeti omogućuju niži udio ugljika u austenitu, a samim tim se pospješuje njegova pretvorba u ferit.

Iz prethodne analize može se zaključiti da nizak udio elemenata koji pospješuju stvaranje perlita u kombinaciji sa sporim hlađenjem i povišenim brojem grafitnih nodula omogućuju dobivanje vrlo visokog udjela ferita u metalnoj osnovi.

## 7. FOSFIDNI EUTEKTIK

Fosfidni eutektik ( $\text{Fe}_3\text{P}$ ) je mikrostrukturni konstituent visoke tvrdoće i krhkosti koji nastaje kod povišenih ili visokih udjela P u nodularnom lijevu [1, 4, 18]. Kod niskih udjela P ne pojavljuje se u mikrostrukтури. Vidljiv je na metalografskom uzorku nakon nagrizanja kao svijetla faza (slika 23). Još se naziva i steadit.



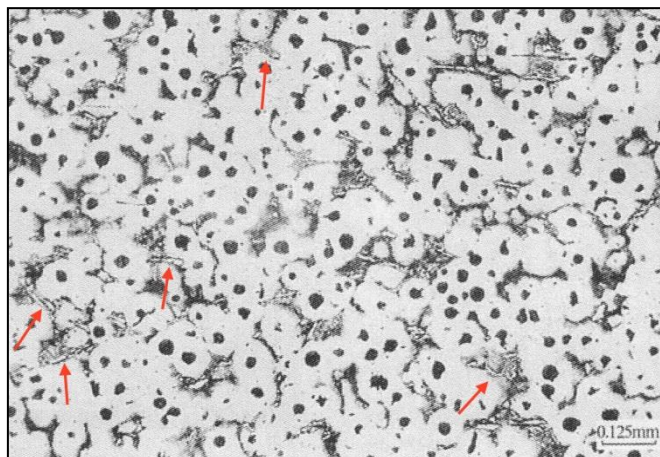
Slika 23. Metalografska snimka mikrostrukture nodularnog lijeva u nagrizenom stanju (nital) pri povećanju 500x. Zbog visokog udjela fosfora ( $P = 0,085\%$ ) u mikrostrukтури je prisutan fosfidni eutektik [18]

Budući da ima nisku topljivost u austenitu, P se tijekom skrućivanja potiskuje u preostalu talinu. Zbog toga se njegov udio u talini postepeno povećava. Kako napreduje proces skrućivanja, količina taline postepeno se smanjuje. Na kraju skrućivanja između granica zrna prisutna je mala količina taline koja sadrži visok udio P, zbog čega dolazi do stvaranja fosfidnog eutektika. Prema tome, fosfidni eutektik je raspoređen po granicama zrna kao tvrda i krhka faza. Kod većih udjela P stvara se mreža fosfidnog eutektika po granicama zrna. U tom slučaju u tankim stijenjkama granice zrna sadrže dvostruko više P od prosječnog udjela, dok u debelim stijenjkama ( $>25$  mm) čak i do 10 puta više od prosječnog udjela [4]. Fosfidni eutektik značajno smanjuje žilavost i istežanje nodularnog lijeva, zbog čega ne smije biti prisutan u mikrostrukтури debelostijenih odljevaka od feritnog nodularnog lijeva.

Da bi se spriječilo stvaranje fosfidnog eutektika tijekom skrućivanja, udio P u talini mora biti što niži ( $< 0,025\%$ ) [22]. To zahtijeva striktnu kontrolu uložnih materijala od kojih se proizvodi nodularni lijev.

## 8. MEĐUĆELIJASTI KARBIDI

Međućelijasti karbidi (slika 24) pojavljuju se po granicama eutekličnih ćelija, najčešće u debelostijenim odljencima, zbog segregacije karbidotvornih elemenata (Cr, Mn, V, Mo itd.) i malog broja nodula [1, 4, 13, 17, 54].



Slika 24. Metalografska snimka mikrostrukture nodularnog lijeva koji sadrži međućelijaste karbide [13]

Nejednolična raspodjela otopljenih elemenata tijekom skrućivanja rezultira segregacijama u nodularnom lijevu [54]. Elementi koji negativno segregiraju, kao što su Si, Cu, Ni i Al prvenstveno se raspoređuju u kristalima austenita koji okružuju grafitne nodule. S druge strane, austenit u većoj mjeri odbacuje karbidotvorne elemente, kao što su Mn, Mo, Cr, V, Ti, koji zbog toga pozitivno segregiraju, odnosno nakupljaju se u preostaloj talini.

Kako napreduje skrućivanje, sve se više povećava udio krute faze i smanjuje količina taline. Na kraju skrućivanja vrlo malo preostaje taline koja je raspoređena po granicama eutekličnih ćelija. Obzirom da se smanjuje količina taline, raste udio karbidotvornih elemenata u njoj, što u konačnici rezultira stvaranjem međućelijastih karbida. Takvi karbidi teško se mogu ukloniti toplinskom obradom.

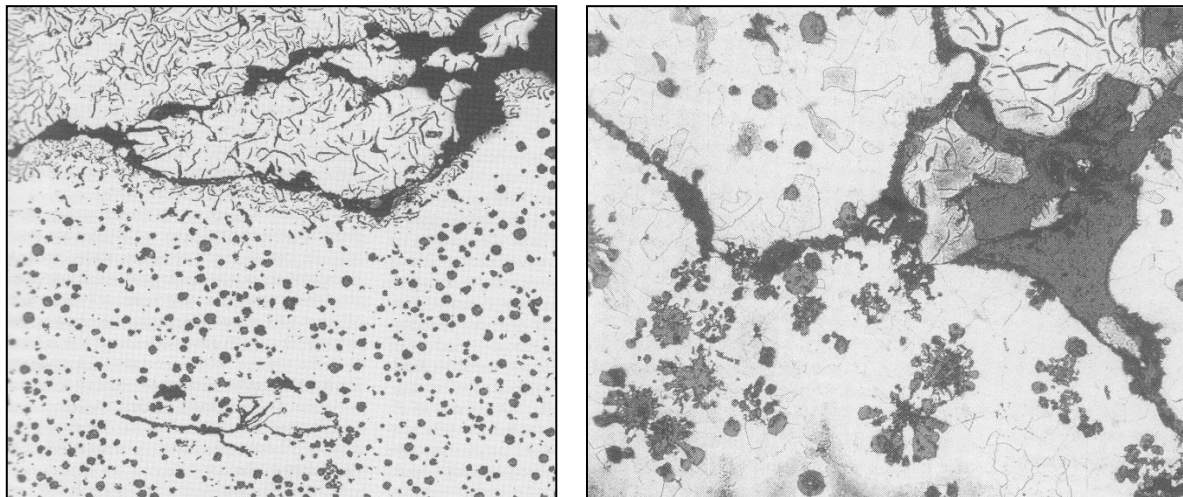
Treba uzeti u obzir da debelostijeni odljevci obično sadrže mali broj nodula, što rezultira većom udaljenosti između njih. Zbog toga su veća područja koja posljednja skrućuju. Zbog dugog vremena skrućivanja, karbidotvorni elementi imaju više vremena na raspolaganju za difuziju u ta područja koja zadnja skrućuju, što pospješuje stvaranje međućelijastih karbida.

Pravilnim cijepljenjem taline može se izbjeći stvaranje međućelijastih karbida putem povećanja broja eutekličnih ćelija, odnosno nodula [1]. Time se smanjuje veličina područja koja posljednja skrućuju, jer je preostala talina raspoređena po granicama većeg broja eutekličnih ćelija. Na taj način postignuta je veća „raspršenost“ karbidotvornih elemenata, a time i manja opasnost od stvaranja međućelijastih karbida. Zbog toga debelostijeni odljevci od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate trebaju sadržavati od 100 do 200 nodula/mm<sup>2</sup> [22]. Međutim, ako je koncentracija karbidotvornih elemenata visoka, čak i snažnim cijepljenjem neće se moći izbjeći stvaranje međućelijastih karbida.

Može se zaključiti da je najuspješniji način za izbjegavanje stvaranja međućelijastih karbida pažljiva kontrola uložnih materijala od kojih se proizvodi nodularni lijev. Treba koristiti uložne materijale koji sadrže što niži udio karbidotvornih elemenata.

## 9. UKLJUČCI TROSKE

Endogeni uključci troske (engl. „dross“) u odljevku su nemetalni uključci koji nastaju zbog kemijskih reakcija u talini prije ili tijekom lijevanja [4, 17, 18, 42]. Sastoje se od  $MgO$ ,  $MgSiO_3$  i/ili  $MgS$ . U području oko greške nodularni grafit je često degeneriran (slika 25).



Slika 25. Uključci troske u nodularnom lijevu nastali zbog kemijskih reakcija u talini [17]

Uključci troske mogu se pronaći u svim područjima odljevka, ali najčešće u gornjim (površinskim) slojevima ili ispod jezgri jer zbog niske gustoće isplivavaju. Kada se nalaze u kritičnim područjima odljevka, imaju izrazito štetan utjecaj na mehanička svojstva (pad čvrstoće, istezanja i žilavosti). Dinamička čvrstoća konstrukcijskog elementa znatno se smanjuje zbog prisutnosti tih uključaka, pri čemu za nastanak pukotine nije odlučujuća njihova količina, već općenito njihova prisutnost.

Glavni uzrok nastanka uključaka troske je kontakt taline nodularnog lijeva s kisikom iz zraka tijekom prijenosa taline, u uljevnoj čaši, u uljevnom sustavu i/ili kalupu [4, 17, 18, 42]. Pri tome dolazi do značajnije oksidacije Mg i Si jer imaju visok afinitet prema kisiku. Turbulentnim lijevanjem i punjenjem kalupa povećava se izloženost taline nodularnog lijeva zraku. Niske temperature lijevanja, koje su neizbježne kod proizvodnje debelostijenih odljevaka, sporo lijevanje te visok udio Mg i S dodatno pospješuju stvaranje troske. Magnezij ima visok afinitet prema S zbog čega se vrlo lako stvara spoj  $MgS$ .

Teško je u potpunosti izbjeći stvaranje uključaka troske u nodularnom lijevu. Međutim, može se minimalizirati primjenom sljedećih mjera [4, 17, 18, 42]: smanjiti izloženost taline zraku (tj. kisiku), osigurati dovoljno vremena nakon obrade taline predlegurom  $FeSiMg$  da bi reakcijski produkti mogli isplivati na površinu taline, minimalizirati turbulencije tijekom transporta taline u loncu, lijevanja i u uljevnom sustavu da se smanji izloženost zraku, rabiti posebne ljevarske lonce (koji imaju sifonski izljev), ugraditi filtre u uljevni sustav, spust održavati punim tijekom lijevanja, na površinu taline u loncu dodati sredstva koja vežu trosku (nastale reakcijske produkte), izbjeći previsok udio Mg jer udio  $Mg > 0,05 \%$  značajno povećava mogućnost nastajanja ove greške, izbjeći niske temperature lijevanja ( $< 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ ) jer povećavaju opasnost od stvaranja troske (premda su te temperature neizbježne u proizvodnji debelostijenih odljevaka), osigurati nizak udio O i S u primarnoj talini te dodati dovoljno ugljene prašine u kalupni materijal da bi u kalupu nastala redukcijaska atmosfera.



## 10. ZAKLJUČAK

Na osnovi pregleda tipičnih greški u mikrostrukturi debelostijenih odljevaka od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate i dosadašnjih spoznaja o uzrocima njihova nastanka te mjera za sprječavanje njihovog nastanka može se zaključiti sljedeće:

- odljevci od feritnog nodularnog lijeva kvalitete HRN-EN-GJS-400-18-LT za vjetroagregate moraju ispuniti vrlo stroge zahtjeve, prije svega po pitanju duktilnosti i žilavosti, zbog čega se greške u njihovoj mikrostrukturi moraju izbjeći ili svesti na minimum,
- kemijski sastav te brzina hlađenja tijekom i nakon skrućivanja glavni su faktori koji utječu na mikrostrukturu nodularnog lijeva,
- debelostijeni odljevci sporo se hlade tijekom skrućivanja, zbog čega se značajno povećava mogućnost stvaranja raznih nepravilnih oblika grafitu koji negativno utječu na mehanička svojstva odljevaka, kao što su nepravilno oblikovani nodularni grafit, eksplozirani grafit, „*chunky*“ grafit, „*spiky*“ grafit, vermikularni grafit, listićavi grafit na površini odljevka i međučelijasti listićavi grafit,
- sporo obavljanje grafitnih nodula austenitom tijekom skrućivanja zbog sporog hlađenja odljevka u kalupu u kombinaciji sa segregacijom pojedinih elemenata po granicama austenitnih zrna (Al, As, Sn, Sb, Cd, Pb, Bi, RE elementi, Mn, Mo, Cr, P, V i Ti) zbog neodgovarajućeg kemijskog sastava glavni su uzroci stvaranja nepravilnih oblika grafitu,
- primjenom metalnih hladila u kalupu može se povećati brzina skrućivanja, što pozitivno utječe na oblik grafitu i nodularnost,
- velika pažnja mora se posvetiti kemijskom sastavu, a time i uložnim materijalima od kojih se proizvodi talina,
- flotacija grafitu može se pojaviti ako je vrijednost ugljičnog ekvivalenta (CE) previsoka obzirom na debljinu stijenke odljevka,
- nepravilno oblikovani nodularni grafit može nastati ako je prenizak udio Mg, previsok udio antinodularizatora (Ti, Al, Bi, Sb, Cd, As, Pb itd.), previsoka temperatura i/ili predugo vrijeme držanja taline na visokim temperaturama u peći, nedostato cijepljenje i sporo skrućivanje,
- eksplozirani grafit može se pojaviti ako je previsok udio Mg i RE elemenata u kombinaciji s previsokim CE i sporim hlađenjem,
- „*chunky*“ grafit nastaje u toplinskom centru odljevka tijekom sporog skrućivanja ako je previsok CE te previsok udio Si, Ni, Cu, Ca i RE elemenata,
- „*spiky*“ grafit može nastati tijekom sporog skrućivanja odljevka već pri vrlo niskim udjelima Bi, Pb, Ti i Sb,
- vermikularni grafit može nastati ako je nizak udio Mg, visok udio antinodularizatora i visoka temperatura taline ili zbog predugog zadržavanja taline na visokim temperaturama,
- listićavi grafit u površinskom sloju odljevka može nastati zbog previsokog udjela S, O i N u pojedinim komponentama kalupne mješavine. Primjenom premaza na osnovi CaO ili MgO na kalupnoj šupljini smanjuje se mogućnost reakcije taline sa S iz kalupne mješavine,
- međučelijasti listićavi grafit nastaje tijekom sporog skrućivanja zbog previsoke koncentracije elemenata koji pospešuju stvaranje listićavog grafitu, kao što su Pb, Bi, Sb, As, Cd, Al i Sn,

- ako su prisutni antinodularizatori, treba ih neutralizirati adekvatnim dodatkom RE elemenata i obrnuto,
- da bi se dobila potpuno feritna metalna osnova u lijevanom stanju udio elemenata koji pospješuju stvaranje perlita (Cu, Sn, Sb, Mn itd.) mora biti što niži, broj nodula mora biti povišen te se odljevak mora dovoljno sporo hladiti u kalupu,
- udio P treba sniziti što je više moguće da bi se izbjeglo stvaranje fosfidnog eutektika,
- stvaranje međučelijastih karbida tijekom sporog skrućivanja može se izbjeći ako je nizak udio karbidotvornih elemenata, kao što su Cr, V, Mo, Ti, Mn itd., te povišen broj nodula,
- čestice troske, koje su rezultat reakcije Mg i Si sa O iz zraka te reakcije Mg sa S u talini ne smiju završiti u odljevku. Zbog toga treba obratiti pažnju na udio S u talini te što je moguće više smanjiti kontakt taline nodularnog lijeva sa zrakom.

## 11. LITERATURA

- [1] Z. Glavaš, F. Unkić, Lijevanje željeznih metala, nastavni tekst predavanja postavljen na Internet stranicu Metalurškog fakulteta, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2009.
- [2] Z. Glavaš, Osnove lijevanje metala, nastavni tekst predavanja postavljen na Internet stranicu Metalurškog fakulteta, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014.
- [3] ..., A Modern Casting Staff Report, 49<sup>th</sup> Census of World Casting Production, Modest Growth in Worldwide Casting Market, *Modern Casting* 105(2015) 12, 26 – 31.
- [4] M. Gagné, *The Sorelmetal Book of Ductile Iron*, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 2004.
- [5] I. C. H. Hughes, Ductile Iron, in *Metals Handbook*, Ninth Edition, Volume 15, Casting, ASM International, Metals Park Ohio, 1988., 647 - 666.
- [6] ..., *Ductile Iron Data for Design Engineers*, Rio Tinto Iron & Titanium, Montreal, Canada, 1998.
- [7] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, Performance of heavy ductile iron castings for windmills, *China Foundry* 7(2010) 2, 163 - 170.
- [8] I. Riposan, M. Chisamera, A. Stan, Control of surface graphite degeneration in ductile iron for windmill applications, *International Journal of Metalcasting*, 7(2013) 1, 9 – 20.
- [9] ..., HRN EN 1560:2011, Ljevarstvo – Sustav označivanja željeznih ljevova, Hrvatski zavod za norme.
- [10] ..., EN ISO 945-1:2012, Microstructure of cast irons – Part 1: Graphite classification by visual analysis, the International Organization for Standardization (ISO).
- [11] ..., European standard EN 1563:2011, Founding - Spheroidal graphite cast iron, European Committee for standardization, 2011.
- [12] 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.
- [13] J. Zhou, Spheroidal Graphite Cast Iron (II), *China Foundry*, 7(2010) 2, 183 – 198.
- [14] J. Zhou, W. Schmitz, S. Engler, Formation of Austenite Shell around Nodular Graphite and its Effects on Deterioration of Graphite, *AFS Transactions* 98(1990), 783 – 786.
- [15] P. Ferro, A. Fabrizi, R. Cervo, C. Carollo, Effect of Inoculants 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) 9, 1601 – 1608.
- [16] J. Zhou, Spheroidal Graphite Cast Iron (III), *China Foundry*, 7(2010) 3, 292 – 307.
- [17] ..., *Cast Irons*, ed. J. R. Davis, ASM Specialty Handbook, ASM International, Materials Park, Ohio, 1996.
- [18] Z. Glavaš, Analiza grešaka na odljencima, nastavni tekst predavanja postavljen na Internet stranicu Metalurškog fakulteta, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2010.
- [19] S. Hasse, Pogrješke na odljencima, prijevod: D. Palijan, M. Galić, Hrvatsko udruženje za ljevarstvo, Zagreb, 2003. (naslov originala: Guß- und Gefügefehler - Erkennung, Deutung und Vermeidung von Guß- und Gefügefehler bei der Erzeugung von Gegossenen Komponenten, Schiele & Schön, Berlin).



- [20] M. Shirani, G. Härkegård, A review on fatigue design of heavy section EN-GJS-400-18-LT ductile iron wind turbine castings, *Energy Equipment and Systems* 2(2014), 5 – 24.
- [21] Elkem Foundry Products, Poor Nodularity in Ductile Iron, Technical Information 25 (<http://www.elkem.com/en/Foundry/Technical-services/Technical-information-sheets/TIS-25/>).
- [22] H. Roedter, M. Gagné, Ductile Iron for Heavy Section Wind Mill Castings: A European Experience, The Ductile Iron Society's 2003 Keith D. Millis World Symposium on Ductile Iron, Cosponsored by AFS/Modern Casting, Crowne Plaza Resort, Hilton Head, South Carolina, October 20 - 23, 2003, 176 – 183.
- [23] E. N. Pan, C. Y. Chen, Effects of Bi and Sb on graphite structure of heavy-section ductile cast iron, *ASF Transaction* 104(1996), 845 – 858.
- [24] L. Zhe, C. Weiping, D. Yu, Influence of cooling rate and antimony addition content on graphite morphology and mechanical properties of a ductile iron, *China Foundry* 9(2012) 2, 114 – 118.
- [25] H. Nakae, M. Fukami, T. Kitazawa, Y. Zou, Influence of Si, Ce, Sb and Sn on chunky graphite formation, *China Foundry* 8(2011) 1, 96 – 100.
- [26] B. C. Liu, T. X. Li, Z. J. Rue, X. Y. Yang, E. Q. Huo, C. R. Loper, Jr., The Role of Antimony in Heavy-Section Ductile Iron, *AFS Transaction* 98(1990), 753 – 757.
- [27] P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suárez, 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) 1-4, 192 – 195.
- [28] P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suárez, I. Ferrer, J. Lacaze, Effect of Antimony and Cerium on the Formation of Chunky Graphite during Solidification of Heavy-Section castings of Near-Eutectic Spheroidal Graphite Irons, *Metallurgical and Materials Transactions A* 40A(2009) 3, 654 – 661.
- [29] J. Lacaze, I. Asenjo, S. Méndez, J. Sertucha, P. Larrañaga, R. Suárez, Experimental Evidence for Metallurgical Modification Associated to Chunky Graphite in Heavy-Section Ductile Iron Castings, *International Journal of Metalcasting* 6(2012) 1, 35 – 42).
- [30] H. Nakae, S. Junk, H. C. Shin, Formation mechanism of chunky graphite and its preventive measures, *Journal of Material Science and Technology* 24(2008) 3, 289 – 295.
- [31] M. Gagné, D. Argo, Heavy section ductile iron castings, part I and part II, Proceedings of an International Conference on Advanced Casting Technology, Kalamazoo, Michigan, USA, November 12 – 14, ASM International, 231 – 256.
- [32] Z. Zhang, H. M. Flower, Y. Niu, Classification of degenerate graphite and its formation processes in heavy section ductile iron, *Material Science Technology* 5(1989) 7, 657 – 664.
- [33] R. Källbom, K. hamberg, M. Wessén, L. E. Björkegren, On the solidification sequence of ductile iron castings containing chunky graphite, *Materials Science and Engineering A*, 413-414(2005), 346 – 351.
- [34] M. Wessén, I. L. Svensson, R. Aagaard, Influence of antimony on microstructure and mechanical properties in thick-walled ductile iron castings, *International Journal of Cast Metals Research* 16(2003) 1-3, 119 – 124.
- [35] J. Sertucha, R. Suárez, I. Asenjo, P. Larrañaga, J. Lacaze, I. Ferrer, S. Armendariz, Thermal analysis of the formation of Chunky Graphite during solidification of Heavy-section Spheroidal Graphite Iron Perts, *ISIJ International* 49(2009) 2, 220 – 228.
- [36] K. Hartung, O. Knustad, K. Wardenaer, Chunky graphite in ductile iron castings - Theories and examples, *Indian Foundry Journal* 55(2009), 25 - 28.

- [37] I. Riposan, M. Chisamera, V. Uta, S. Stan, The Importance of Rare Earth Contribution From Nodulizing Alloys and Their Subsequent Effect on the Inoculation of Ductile Iron, *International Journal of Metalcasting* 8(2014) 2, 65 – 80.
- [38] J. Lacaze S. Armendariz, P. Larrañaga, I. Asenjo, J. Sertucha, R. Suárez, Effect of carbon equivalent on graphite formation in heavy-section ductile iron parts, *Material Science Forum* 636-637(2010), 523 - 530.
- [39] H. W. Hoover, Jr., A Literature Survey on Degenerate Graphite in Heavy Section Ductile Iron, *AFS Transaction* 94(1986), 601 – 608.
- [40] A. Javaid, C. R. Loper, Jr., Production of Heavy-Section Ductile Cast Iron, *AFS Transactions* 103(1995), 135 – 150.
- [41] J. Zhou, Solidification morphology of heavy section ductile iron castings, *Foundry* 45(1996) 1, 1 – 7.
- [42] M. Gagné, C. Labrecque, Microstructural Defects in Heavy Section Ductile Iron Castings: Formation and Effect on Properties, *AFS Transactions* 117(2009), 561 – 570.
- [43] X. G. Diao, Z. L. Ning, F. Y. Cao, S. Z. Ren, J. F. Sun, Effects of Antimony Addition and Section Size on Formation of Chunky Graphite in Ductile Iron, *Materials Science and Technology* 27(2011) 4, 834 – 838.
- [44] J. Zhou, Colour Metallography of Cast Iron, Chapter 3, Spheroidal Graphite Cast Iron (I), *China Foundry* 7(2010) 1, 76 - 88.
- [45] J. Jorstad, M. B. Krusiak, J. O. Serra, V. L. Fay, Aggregates and Binders for Expendable Molds, chapter in *ASM Handbook, Volume 15, Casting*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2008., 528 - 548.
- [46] ..., No-Bake Sand Molding, chapter in *ASM Handbook, Volume 15, Casting*, ASM International, Materials Park, Ohio, 2008., 567 - 580.
- [47] Z. Glavaš, F. Unkić, D. Lisjak, The Prediction of the Microstructure Constituents of Spheroidal Graphite Cast Iron By Using Thermal Analysis and Artificial Neural Networks, *Archives of Metallurgy and Materials* 55(2010) 1, 247–253.
- [48] X. Guo, D. M. Stefanescu, Solid Phase Transformation in Ductile Iron – A Benchmark for Computational Simulation of Microstructure, *AFS Transactions* 105(1997), 533 - 543.
- [49] T. Skaland, Ø. Grong, Nodule Distribution in Ductile Cast Iron, *AFS Transactions* 99(1991), 153 - 157.
- [50] M. J. Lulich, C. R. Loper, Effects of Pearlite-Promoting Elements on the Kinetics of the Eutectoid Transformation in Ductile Cast Iron, *AFS Transactions* 81(1973), 217 - 228.
- [51] R. B. Gundlach, E. P. Whelan, Critical Temperatures in Ferritic Ductile Irons, *AFS Transactions* 100(1992), 713 - 718.
- [52] D. Venugopalan, Prediction of Matrix Microstructure in Ductile Iron, *AFS Transactions* 98(1990), 465 - 469.
- [53] I. Riposan, M. Chisamera, S. Stan, Influencing factors on as-cast and heat treated 400-18 ductile iron grade characteristics, *China Foundry* 4(2007) 4, 300 - 303.
- [54] J. Zhou, Spheroidal Graphite Cast Iron (IV), *China Foundry*, 7(2010) 4, 470 – 478.

# ŽIVOTOPIS

## OSOBNI PODATCI:

Ime i prezime: Ivana Bunjan  
Datum i mjesto rođenja: 9. ožujak 1994., Sisak  
Adresa: Zagrebačka ulica 37, 44000 Sisak  
Telefon: 091/439-5555  
E-mali: [ivana.bunjan@yahoo.com](mailto:ivana.bunjan@yahoo.com)

## OBRAZOVANJE:

2000. - 2008. Osnovna škola „Braća Ribar“, Sisak  
2008. - 2012. Gimnazija Sisak, jezična gimnazija  
2013. - Sveučilište u Zagrebu Metalurški fakultet

## VJEŠTINE:

Znanje svjetskih jezika: engleski (odlično) i njemački (osnovno)  
Poznavanje rada na računalu: Windows operativni sustav, MS Office, osnove HTML-a

## NAGRADE I PRIZNANJA:

3. mjesto na državnom natjecanju „Govorite li europski?“ (*Do you speak european?*)  
2010. godine  
Dekanova nagrada za akademsku godinu 2014./2015. na Metalurškom fakultetu,  
Sisak  
Stipendija za izvrsnost Sveučilišta u Zagrebu za akademsku godinu 2014./2015.

## AKTIVNOSTI:

Fotografiranje, čitanje, slušanje glazbe, koncerti