

Aspekty wytwarzania żeliwa wysokokrzemowego w warunkach przemysłowych

M. Stawarz

Katedra Odlewnictwa, Politechnika Śląska, ul. Towarowa 7, 44-100 Gliwice, Polska
Kontakt korespondencyjny: e-mail: marcin.stawarz@polsl.pl

Otrzymano 22.07.2011; zaakceptowano do druku 27.07.2011

Streszczenie

W artykule opisano prace związane z próbą wytworzenia odlewów z żeliwa wysokokrzemowego w warunkach przemysłowych. Zwrócono głównie uwagę na napotkane trudności w produkcji odlewów z tego materiału. Okazało się, że pomimo 100 letniej tradycji w produkcji odlewów z żeliwa wysokokrzemowego (pierwszy odlew wytworzony z tego materiału i zastosowany z powodzeniem w warunkach przemysłowych wykonano w 1907 roku przez francuza Jouve [1]), materiał ten nadal stwarza wiele trudności podczas procesu produkcyjnego. Należą do nich pęknięcie związane z wysoką kruchością lub tzw. efekt „rośnięcia” metalu związany z dużą zdolnością do absorpcji gazów przez kąpiel metalową podczas procesu metalurgicznego przygotowania stopu do odlewania [2].

Słowa kluczowe: Żeliwo wysokokrzemowe, Materiały kwasoodporne

1. Wprowadzenie

Pierwszy odlew z żeliwa wysokokrzemowego został wyprodukowany w roku 1907 przez francuza Jouveta [1]. Ze względu na niską cenę i bardzo dobrą odporność chemiczną (zwłaszcza na kwas siarkowy), żeliwo krzemowe o zawartości krzemu 14 - 17% pozostawało na rynku przez długi czas materiałem bezkonkurencyjnym. Obecnie materiał ten jest rzadziej stosowany (pojawienie się na rynku alternatywy dla tego materiału w postaci stali odpornych na korozję) oraz ze względu na problemy w produkcji. Szacuje się, że tylko kilka odlewni na świecie (USA, Niemcy) może wyprodukować odlewy z żeliwa wysokokrzemowego zgodnie z obowiązującymi normami. Oprócz tego, materiał ten wymaga od użytkownika specjalnych środków ostrożności, szczególnie ze względu na dużą kruchość [1].

Zaleca się aby na etapie opracowania technologii, produkcji i eksploatacji produktu uwzględnić następujące zasady:

- projektowane odlewy będą pracowały tylko w warunkach obciążenia ściskającego,
- unikanie gwałtownych zmian temperatury podczas eksploatacji odlewu,
- połączenia z innymi materiałami powinny być realizowane w ten sposób, aby zapewnić jednakowe obciążenie (połączenia śrubowe powinny być dokręcone jednakowym momentem),
- transport odlewu należy przeprowadzać w warunkach które eliminują wstrząsy,
- należy korzystać z elastycznych połączeń pomiędzy odlewem i resztą instalacji w której występują wibracje (np. w pompach),
- odlew powinien być zaprojektowany w ten sposób, aby nie występowały „ostre” krawędzie, a zmiany grubości ścianek powinny być realizowane w „płynny” sposób,
- metody produkcji odlewu muszą ograniczać obróbkę końcową odlewu przez szlifowanie do minimum,

- minimalna grubość ścianki odlewu wynosi 5 mm, a zalecana grubość ścianki, w zależności od długości przekroju to minimum 8 mm,
- dla grubości ścianki <10 mm możliwe są zabielenia mogące prowadzić do powstawania pęknięć,
- dla grubości ścianki > 38 mm, pojawia się problem z segregacją [1].

Topienie żeliwa wysokokrzemowego jest najistotniejszym ogniwem w technologii otrzymywania odlewów z tego materiału. Materiał ten posiada silną tendencję do nasycania się gazami podczas wytopu, a równocześnie podczas spadku temperatury wydziela się z metalu do atmosfery jedynie nieznaczna ilość gazów. Gaz, który nie został wydzielony do atmosfery znajduje się częściowo w roztworze, a częściowo w postaci drobiny w porach gazowych. Im więcej gazu pozostało w metalu tym większa będzie jego porowatość. Zjawisko to może prowadzić do likwidacji skłonności żeliwa do powstawania jam skurczowych, a nawet do tzw. „rośnięcia” krzepnącego odlewu, wskutek czego żeliwo, wkrótce po zalaniu formy, wylewa się poprzez przelewy i nadlewy. Materiały wsadowe muszą być suche ponieważ ciekły metal pochłania gazy z atmosfery pieca. Wilgoć, która znajduje się we wsadzie reaguje z żelazem i w wyniku tej reakcji wydziela się wodór, który jest pochłaniany przez ciekły metal i powoduje porowatość gazową. Porowatość ta jest tym większa, im więcej Al i Ca zawiera żelazokrzem. Wodór jest głównym składnikiem gazu powodującego wady w odlewach wysokokrzemowych, dlatego zagazowanie metalu w czasie topienia powinno być jak najmniejsze a przed zalaniem formy metal powinien być rafinowany. Wsad metalowy jest głównym źródłem zagazowania i dlatego powinno stosować się surówki hematytowe po uprzednim badaniu na zawartość w nich gazów. Innymi źródłami zagazowania są zbyt wilgotne wyłożenia kadzi, rynnny spustowej itp. Porowatość w odlewach z żeliwa wysokokrzemowego mogą wywołać również wtrącenia niemetaliczne takie jak związki wapnia, aluminium i magnezu, które mogą być wprowadzane razem z żelazokrzemem. Zjawisko to można zaobserwować na powierzchni odlewów i układów wlewowych przez widoczne pory, wtrącenia i zażużlenia. Sposób prowadzenia wytopu jest równie ważny. Nie należy przegrzewać żeliwa ponad temperaturę 1450°C, a czas topienia ograniczyć do minimum [3-5].

Odlewy wysokokrzemowe poddaje się powolnemu studzeniu poprzez stosowanie wyżarzaków lub przy większych wymiarach gabarytowych zasypywanie rozżarzonego koksem pod którym powoli stygną [5].

Do produkcji odlewów wysokokrzemowych potrzebna jest wyspecjalizowana załoga ponieważ jest to jeden z najtrudniejszych materiałów do odlewania. Żeliwo wysokokrzemowe jest materiałem trudnoobrabialnym, dlatego części, które muszą być obrabiane, należy wykonać ze stali i zalewać je w formie żeliwem wysokokrzemowym po uprzednim specjalnym przygotowaniu [5].

Najbardziej znane metody wytwarzania żeliwa wysokokrzemowego to:

- przynajmniej dwukrotne przetapianie składników wysokokrzemowych wsadu w celu zmniejszenia zagazowania metalu,
- niezależne wytopienie złomu stalowego i dodanie do kąpieli odpowiedniej ilości żelazokrzemu w stanie

stałym lub ciekłym, co powoduje efekt modyfikacji zwiększające własności mechaniczne stopu,

- „topienie wahadłowe” polegające na przegrzaniu kąpieli do temperatury ok. 1470°C, powolnym studzeniu kąpieli w piecu do temperatury około 1200°C dla jej odgazowania, następnie szybkie podgrzanie jej do 1400°C i zalanie form odlewniczych,
- rafinacja żeliwa gazami,
- zalewanie wyżarzonego żelazokrzemu stałą w kadzi podgrzanej do temperatury 1600°C [5].

Z żeliwa wysokokrzemowego produkuje się głównie anody używane do ochrony przed korozją, pompy, wkładki w zaworach do transportu cieczy agresywnych, systemy kanalizacji stosowane w laboratoriach, szpitalach i przemyśle chemicznym [1].

2. Badania eksperymentalne

Celem przeprowadzonych doświadczeń było wytworzenie odlewu z żeliwa wysokokrzemowego z pominięciem dwuetapowej obróbki metalurgicznej materiału, co poprawia efektywność ekonomiczną całego procesu.

Wytypy eksperymentalne przeprowadzono w warunkach przemysłowych z zastosowaniem pieca łukowego. Wsad do eksperymentu 1 składał się z surówki odlewniczej i złomu stalowego. Po roztopieniu wprowadzono do kąpieli metalowej wygrzany żelazokrzem, który był wprowadzany stopniowo i mieszany. Temperatura zalewania form odlewniczych mieściła się w granicach 1330-1350°C. Z uwagi na specyfikę prowadzenia eksperymentu oraz dalsze prace prowadzone w tym kierunku szczegóły całego procesu zostaną ujawnione po zakończeniu procesu badawczego. Skład chemiczny otrzymanego żeliwa zbadany na spektrometrze przedstawia się następująco: 0,6% C, 15,75% Si, 0,29% Mn, 0,05% P, 0,014% S, 0,546% Cr, 0,06% Ni, 0,005% Mo, 0,07% Cu, 0,003% Al, 0,032% Ti. Zawartość węgla została zweryfikowana przy użyciu analizatora Leco.

Otrzymany skład chemiczny pozwala z pewnym przybliżeniem sklasyfikować ten materiał jako żeliwo gatunku 1 (*ang. Grade 1*) zgodnie z normą [6] (dla omawianego materiału zawartość węgla i krzemu nieznacznie odbiegała od ustalonego przedziału odpowiednio dla C 0,65÷1,1% i Si 14,2÷14,75%).

Na rys.1 przedstawiono odlew, który wytworzono w ramach realizacji badań. Uległ on pęknięciu w formie odlewniczej podczas procesu stygnięcia.



Rys. 1. Uszkodzony odlew z żeliwa wysokokrzemowego z widocznym „zabieleniem” na przelomie uszkodzonej ścianki

Na kolejnym rysunku (rys. 2) przedstawiono fragment uszkodzonej ścianki odlewu z wyraźnie widocznym zabieleniem. Przełom analizowanej ścianki odlewu ujawnił dodatkowo porowatość gazową.



Rys. 2. Zabieleny przełom uszkodzonej ścianki odlewu z widoczną porowatością gazową

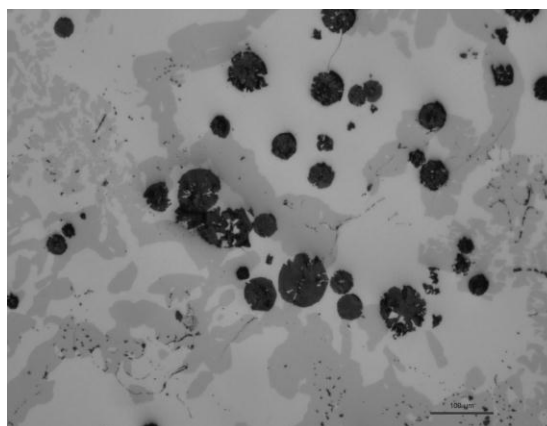
Kolejny eksperyment przeprowadzono w analogiczny sposób, używając do sporządzenia namiaru surówkę odlewniczą, złom stalowy oraz żelazokrzem, z tą jednak różnicą, że zdecydowano się na podwyższenie zawartości węgla. Skład chemiczny żeliwa został podobnie jak w poprzednim przypadku zbadany na spektrometrze i przedstawia się następująco: 0,83% C, 16,65% Si, 0,3% Mn, 0,052% P, 0,004% S, 0,546% Cr, 0,06% Ni, 0,004% Mo, 0,069% Cu, 0,003% Al, 0,007% Ti. Analogicznie jak w poprzednim przypadku zawartość węgla została zweryfikowana przy użyciu analizatora firmy Leco.

Otrzymany skład chemiczny pozwala w przybliżeniu sklasyfikować ten materiał jako żeliwo gatunku 1 (*ang. Grade 1*) zgodnie z normą [6], przy czym zawartość krzemu również nieznacznie odbiegała od ustalonego przez normę przedziału 14,2÷14,75%.

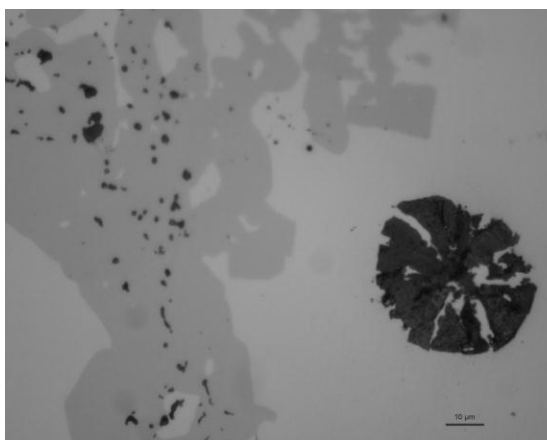
Temperatura zalewania form odlewniczych mieściła się w przedziale 1350-1390°C.

Wstępna analiza wyników drugiego etapu badań pozwala na stwierdzenie poprawy jakości otrzymanego odlewu. Uniknięto zabielen mikrostruktury. Pojawiła się niestety niekorzystna tendencja do tzw. „rośnięcia”.

Kolejnym etapem badań była analiza metalograficzna, którą przeprowadzono dla wybranego odlewu wykonanego w drugiej serii badań. Analiza ujawniła wydzielenia grafitu sferoidalnego (zarówno regularnego jak i „rozerwanego”) który przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

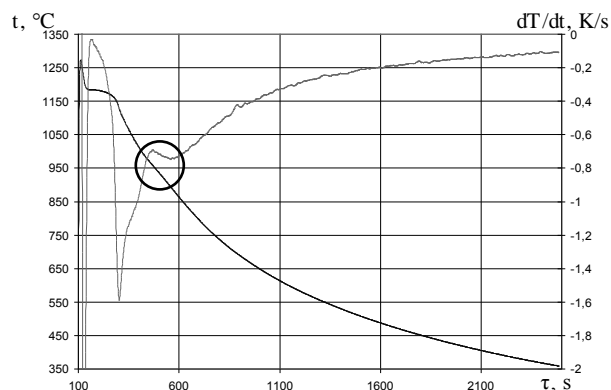


Rys. 3. Mikrostruktura żeliwa wysokokrzemowego z widocznymi wydzieleniami grafitu sferoidalnego



Rys. 4. Mikrostruktura żeliwa wysokokrzemowego, grafit sferoidalny „rozerwany”

Następnie przystąpiono do identyfikacji składników osnowy. W tym celu posłużono się przebiegiem zmian temperatury po czasie zarejestrowanym podczas prowadzonych w drugiej serii badań (rys. 5).

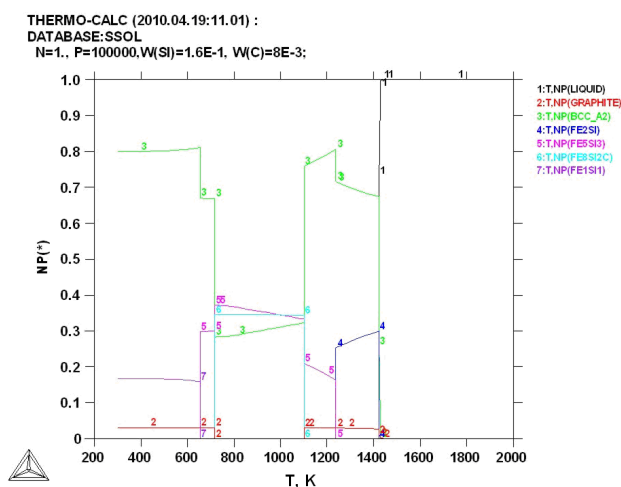


Rys. 5. Przebieg zmian temperatury po czasie wraz z pierwszą pochodną temperatury po czasie dla żeliwa wysokokrzemowego

Charakterystyczne punkty zarejestrowane na krzywej ATD (rys. 5) pozwoliły na identyfikację faz występujących w określonych temperaturach dla badanego materiału. Analizę przeprowadzono w oparciu o program Thermo – Calc, a otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 6.

W stanie stałym zidentyfikowano w mikrostrukturze odlewu trzy podstawowe składniki (analiza została przeprowadzona dla temperatury 600K). Ujawniono udział grafitu na poziomie 3%, fazy FeSi na poziomie 16% oraz ferrytu krzemowego stanowiącego resztę. Charakterystyczne miejsce (zarejestrowane na wykresie ATD (rys. 5) – temperatura 958°C → 1231K) odpowiada efektowi od przemiany fazy Fe₂Si w fazę Fe₅Si₃.

Podsumowując można stwierdzić, że w osnowie badanego materiału występują dwa składniki ferryt krzemowy (jasny obszar widoczny na mikrostrukturach) i faza Fe₅Si₃ (obszar ciemny).



Rys. 6. Wyniki analizy przemian zachodzących w żeliwie wysokokrzemowym

Faza Fe₅Si₃ jest szczególnie niepożądana ze względu na jej twardość. Przeprowadzona analiza mikrotwardości składników osnowy (dla każdej z faz zmierzono mikrotwardość dla 25 pól pomiarowych) wykazała, że średnie wartości dla ferrytu krzemowego są na poziomie 581,85 μHV, natomiast dla fazy Fe₅Si₃ na poziomie 794,54 μHV. Badania mikrotwardości

przeprowadzono przy użyciu mikrotwardościomierza MICROHARDNESS TESTER FM-700.

3. Podsumowanie

Próba wytworzenia odlewów z żeliwa wysokokrzemowego gatunku 1 (*ang. Grade 1*) [6] nie powiodła się. Odlewy pękały już na etapie stygnięcia w formach lub podczas procesu usuwania ich z skrzynek formierskich. Należy zaznaczyć, że obsługa na wydziale oczyszczalni stosowała specjalne środki ostrożności przy wybijaniu z formy i oczyszczaniu powierzchni odlewu. Można przypuszczać, że topienie materiału w piecu łukowym powodowało występowanie lokalnych stref silnego przegrzania ciekłej kąpieli metalowej (na styku łuk elektryczny – ciecz), które powodowało korzystne warunki do absorpcji gazów z otoczenia. Prawdopodobnie pewna ilość gazu „wchłoniętego” przez ciekły metal ujawniła się w postaci porowatości gazowej.

Podczas analizy metalograficznej stwierdzono niekorzystną (twardą) fazę Fe₅Si₃ zwiększającą kruchość odlewów.

Zrealizowane eksperymenty wykazały, że jednoetapowy proces wytwarzania odlewów (wolnych od wad typowych dla tego materiału) szczególnie z zastosowaniem pieca łukowego jest bardzo trudny do przeprowadzenia. Obecnie prowadzone są prace nad produkcją odlewów z żeliwa wysokokrzemowego w układzie dwuetapowym z zastosowaniem pieca łukowego (topienie wstępne) oraz pieca indukcyjnego (wtórne przetapianie metalu).

Literatura

- [1] G.D. Henderieckx: Silicon Cast Iron. Gietech BV, 2009.
- [2] C. Podrzucki, C. Kalata: Metalurgia i odlewnictwo żeliwa. Wydawnictwo „Śląsk” Katowice 1971.
- [3] A. Kosowski., C. Podrzucki: Żeliwo stopowe. AGH, Kraków, Skrypty uczelniane 1981.
- [4] Z. Fałęcki: Zarys metalurgii i odlewnictwa żeliwa, część II żeliwo stopowe. AGH, Kraków, Skrypty uczelniane 1972.
- [5] W. Skawa: Żeliwo. Wydawnictwo „Śląsk”, 1974.
- [6] ASTM A 518/A 518M Standard Specification for Corrosion-Resistant High-Silicon Iron. 2003.

Aspects of silicon cast iron production in industrial conditions

Abstract

The article describes the work associated with the attempt to manufacture silicon cast iron in industrial conditions. Most attention has been paid to the difficulties encountered in the production of castings from this material. It turned out that despite 100 years of tradition in the production of silicon cast iron (first castings produced from this material and used successfully in industrial conditions were made in 1907 by Frenchman Jouve [1]), this material still poses many difficulties during the manufacturing process such as: cracking associated with high fragility or so called "grow" effect of the metal associated with large capacity to absorb gases through the metal bath during the process of preparing an alloy for casting [2].