

La presenza dell'ossido di ferro (FeO) nei bagni di ghisa e le sue ricadute sulla metallurgia, sul comportamento e sulla formazione dei difetti in queste leghe

Non è raro in fonderia trovarsi nella situazione di un imprevisto problema di risucchi particolarmente gravi sebbene passeggeri nei getti in ghisa sferoidale. Un controllo mediante Analisi termica (AT) denota tuttavia in questi casi la presenza di austenite primaria anche quando la composizione è se non eutettica addirittura ipereutettica. Questo fenomeno rappresenta un rebus e ha meritato l'interesse soprattutto accademico che non ha mai valutato le ricadute sulla realtà della produzione di getti. Le spiegazioni avanzate in quanto teoriche non sono mai state abbastanza soddisfacenti.

Tuttavia un noto ricercatore USA (R.Heine) aveva già trovato nel 1973 che la presenza di ossido di ferro in un bagno di ghisa innalzava la temperatura del Liquidus anche di 10°C. In passato si era coniato il termine di "Ereditarietà" per giustificare certi comportamenti del materiale di carica (non solo della ghisa in pani) sia nel caso delle ghise grigie e delle

ghise sferoidali (gg -gs).

Il discorso non può che centrarsi come vedremo sul ruolo dell'ossigeno o meglio dell'ossido di ferro (FeO) nel comportamento come denucleante nei bagni di ghisa in genere e il modo in cui esso è associato agli aspetti strutturali così variegati delle ghise, alla loro tendenza alla formazione della cementite, ai risucchi per non parlare della sua influenza sui difetti superficiali si chiamino scorie fluide nelle gg e un dross molto aggressivo nelle gs. Appare così ridimensionato il ruolo del silicio ruolo spesso sopravvalutato. Quindi ci si va a toccare come vedremo le fondamenta stesse della metallurgia delle ghise.

Keywords: Austenite primaria - Ossido di ferro - Analisi termica - Precondizionamento - Inoculazione - Forni elettrici - Forni rotativi - Cubilotti - Risucchi - Cementite- Scorie fluide - Dross - Ossidazione e disossidazione.

Introduzione

Il comportamento delle ghise grafittiche (ghise grigie e sferoidali) è spesso considerato se non capriccioso quando meno bizzarro. Si fa ogni sforzo attraverso il rispetto delle pratiche

di produzione per assicurare la riproducibilità dei risultati ma malgrado ciò il metallo sembra a volte impazzire senza che di mezzo ci sia alcuna apparente ragione.

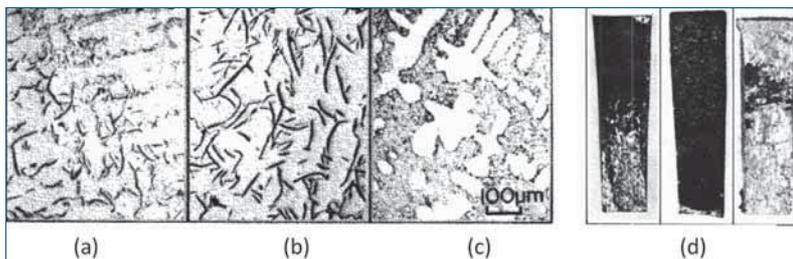
Di qui la diffidenza dei fonditori da sempre nel riguardo del

diagramma Fe-C anche quando esteso a quello Fe-C-Si. Attraverso un percorso si farà vedere che il "Convitato di pietra" in questo caso non è altro che l'ossigeno o meglio l'ossido di ferro (FeO) presente in eccesso nei bagni di ghisa grafittica.

Esperienze precedenti

Un interessante lavoro pratico italiano del 1953 [1] aveva trovato, adoperando la fusione elettrica ad arco, una relazione fra contenuto di FeO nella scoria e il tipo di macrostruttura in un particolare in gg. Certamente fu un lavoro pionieristico per l'epoca che non fu evidentemente abbastanza pubblicizzato. In questo lavoro si mostrava come variando il contenuto di FeO nelle scorie, i getti alla frattura presentavano strutture che andavano da quella bianca a quella grigia (Fig. 1). Naturalmente le microstrutture riflettevano l'andamento relativo. Il lavoro prese ispirazione da quello di Vennerholm et Al [2] (1949) orientato alle ghise malleabili. È da notare che, per via del refrattario basico, per disossidare l'autore ha impiegato della calce (CaO) + coke di petrolio. La disponibilità di inoculanti odierne evidentemente non c'era.

Un lavoro giapponese [3] del 1982 ha fatto uno studio comparativo per valutare l'effetto delle aggiunte sia di inoculante (CaSi) che di ossido di ferro in un bagno di ghisa ipoeutettica (CE:3,90-4,00%) (Fig. 2a). Con il CaSi ha riportato la struttura a quella



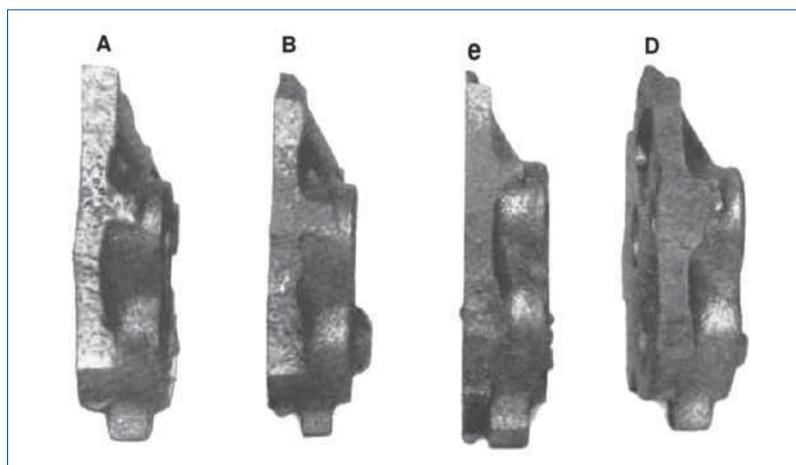
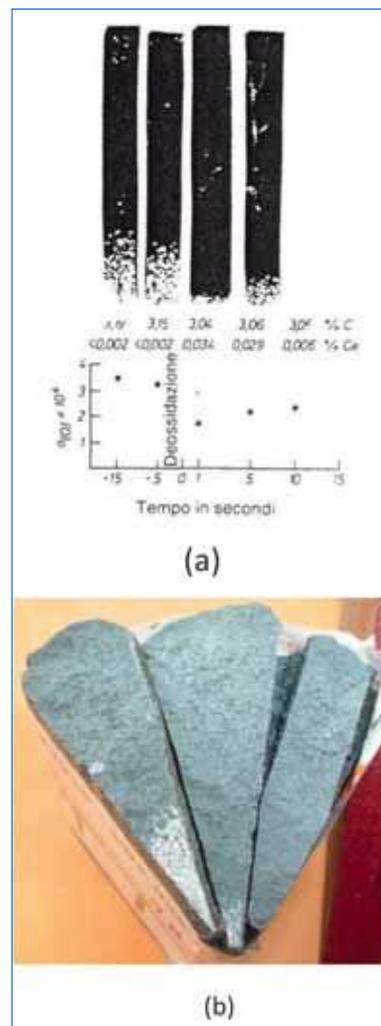
■ Fig. 2 - (a) ghisa base (b) dopo inoculazione con CaSi (c) dopo aggiunta di ossido di ferro (Fe₂O₃) (d) i provini di tempera nei 3 casi.

della grafite tipo A (Fig. 2b). Con l'ossido di ferro ha modificato la morfologia delle dendriti di austenite (Fig. 2c) e peggiorato il livello di nucleazione del bagno. Il relativo provino di tempera è risultato pressoché bianco (Fig. 2d-ultima posizione) confermando in toto i lavori di Barbero.

DISSOLIDAZIONE E INOCULAZIONE

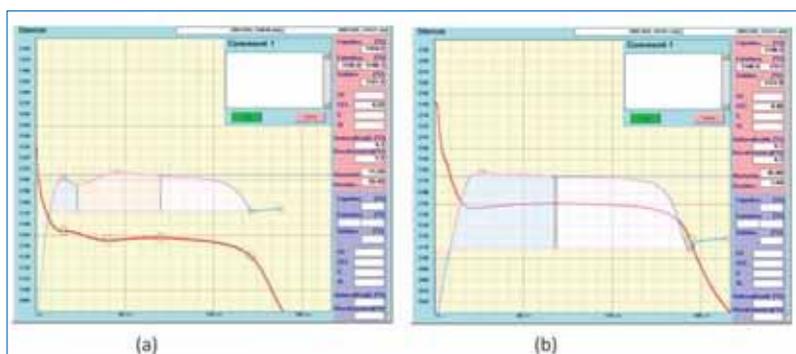
L'inoculazione, come sappiamo, non è altro che un'operazione di disossidazione controllata ad opera degli elementi attivi presenti negli inoculanti, a conferma del ruolo attivo di FeO come il denucleante per eccellenza. Ciò è stato provato da un lavoro tedesco [4] del 1980 che utilizzando le sonde per la misura dell'ossigeno in acciaieria ha di-

mostrato che l'inoculazione esercita un effetto di disossidazione e che l'evanescenza dell'effetto è conseguenza della riossidazione del metallo nei tempi successivi (Fig. 3a).



■ Fig. 1 - La struttura macrografica per una % di FeO del (a) 27,7% (b) 11% (c) 7% (d) 2,97%.

■ Fig 3 - (a) Inoculazione vuol dire disossidazione (b) in successione i provini di tempera dal forno, dopo preconditionamento e dopo trattamento e post inoculazione.



■ Fig. 4 - Curva di una ghisa ipereutettica con arresto austenitico (a) prima e (b) dopo precondizionamento con 0,1% grafite Desulco (Thermocheck).

Queste esperienze dimostrano come il FeO sia capace di contrastare completamente l'effetto del silicio, un effetto senz'altro sovrastimato. Di qui i problemi di strutture non soddisfacenti nelle gg e della presenza di cementite in genere.

OSSIDAZIONE E TEMPERATURA DEL LIQUIDUS NELLE GS

Nell'utilizzo dell'Analisi termica (AT) per il controllo la qualità dei bagni in ghisa sferoidale spesso passa inosservato un fenomeno qual è la presenza di austenite primaria anche quando la composizione chimica è eutettica se non ipereutettica (Fig. 4a).

I risultati possono essere disastrosi. La loro peculiarità è che il risucchio (che tra l'altro capita

occasionalmente e può essere anche passeggero si presenta eccessivo sia all'interno del pezzo sia sotto i montanti o minime e addirittura sugli attacchi di colata (Fig. 5). Una spiegazione era stata data del lavoro di Henschel et al [5] (1971). Essi dimostrarono che la presenza di ossido di ferro in un bagno ipoeutettico (3,9% CE) innalza la temperatura del Liquidus di 10°C favorendo così la formazione di austenite.

Nelle gg un'adeguata inoculazione può rivelarsi sufficiente a contrastare lo sviluppo dendritico (Fig. 6). Nelle gs la soluzione non è così semplice perché tale disossidazione deve avvenire sul bagno di partenza, giacché dopo trattamento e postinoculazione, la tendenza a generare ancora dell'austenite rimane a

dispetto dell'azione disossidante del magnesio (Fig. 4a). Ciò dimostra che l'ossido di ferro in eccesso porta nelle gs indirettamente alla formazione di macro e microrisucchi.

Ciò mostra anche che la disossidazione deve avvenire con prodotti a base silicio e/o grafite che hanno un effetto meno violento, cosa che sembra indispensabile per facilitare la nucleazione della grafite.

OSSIDAZIONE E PRECONDIZIONAMENTO

Il ruolo del precondizionamento è simile a quello dell'inoculazione: serve a ridurre i livelli di ossigeno del metallo base e a permettere la riduzione o eliminazione della tempera dopo trattamento e postinoculazione (Fig. 4b). Va operato sul bagno sia in forno che in siviera.

Il precondizionamento in siviera potrebbe non rivelarsi risolutivo, specie in condizioni di marcia ossidante (cubilotti e forni rotativi oppure elettrici). Come procedere sarà materia di questa relazione.

Interventi

Con le premesse precedenti bisogna accertarsi previamente mediante l'analisi termica, che il bagno effettivamente subisca il fenomeno descritto pur avendo un'analisi eutettica o ipereutettica. Se si parte con una composizione ipoeutettica con una componente di austenite primaria, potrebbe ben darsi che il fenomeno rimanga inosservato, sebbene il gradino austenitico vero non sia così marcato nel tempo per quella data temperatura di Liquidus (TI). Tuttavia, se esso si manifesta dopo trattamento e postinoculazione, certamente ci



■ Fig. 5 - Risucchi associati alla presenza di austenite primaria.

troviamo nel caso in esame (Fig. 4a).

L'intervento, per esperienza dell'autore, potrebbe risolversi con una semplice operazione di preconditionamento previo al trattamento al magnesio. Nel caso è bastato aggiungere lo 0,1% di grafite Desulco granello fine (0,2-0,8 mm) in copertura con la lega sferoidizzante. In questi casi l'arresto eutettico si tramuta in un sottoraffreddamento contenuto (3,7°C) (Fig. 4b). Si noti anche la contemporanea chiusura della curva a fine della solidificazione, importante per controllare la formazione di porosità [6], argomento già discusso in una relazione precedente

In altri casi potrebbe essere necessario ricorrere a una miscela grafite-ferrosilicio o grafite-carburo di silicio oppure a prodotti preconditionanti specifici (per esempio VICE2 dell'ASK). Ogni bagno reagisce in modo diverso ai vari prodotti o miscele e inevitabilmente bisogna trovare quello più confacente al caso. Qualora la semplice operazione si riveli di corta durata (alcuni minuti) e quindi non elimini la presenza dell'austenite primaria, bisogna pensare a un intervento sul forno. Vediamo i casi:

FORNO CUBILOTTO

Alcuni forni di questo tipo sono operati in condizioni ossidanti allo scopo di aumentare la portata di ghisa. Il rapporto coke/carica metallica sono deficitari in rapporto al tipo di carica, spesso contenente molto rottame di ferro (>40%). In questi casi il forno dà priorità all'assorbimento del carbonio dal coke per carburare sottraendo del coke necessario a mantenere un'atmosfera riducente adeguata.

La percentuale di coke occorrente per la sola carburazione è pari circa 3 volte l'assorbimento del carbonio della carica, ovvero il 3% in più di coke per ogni 1% di assorbimento di carbonio da parte della carica. Ciò è certamente più un problema nelle gs che non nelle gg, dati i livelli di carbonio richiesti. Infatti, una carica acciaiosa al 50% richiederà circa $3 \times 1,8 = 5,4\%$ in più di coke, per assicurare una marcia riducente con un carbonio alla spillata di almeno il 3,6%.

Un'altra situazione in cui in forno può andare in marcia ossidante è quando si fonde con tenori di silicio inferiori a 1 che si rendeva necessario nella produzione di cilindri oppure camice in ghise lamellare a **tempra netta** (Fig. 6b). Il livello di FeO nelle scorie costituiva un elemento di controllo e solitamente superava il 20% avendo lo zolfo anche un ruolo nel regolare lo strato di transizione. Un tale effetto è meno automatico nel caso della fusione elettrica.

FORNO ROTATIVO

In questo caso i problemi riguardano il rapporto ossigeno/combustibile nell'arco della fusione, specie nella fase più a rischio che è quella del surriscaldamento, dove non di rado

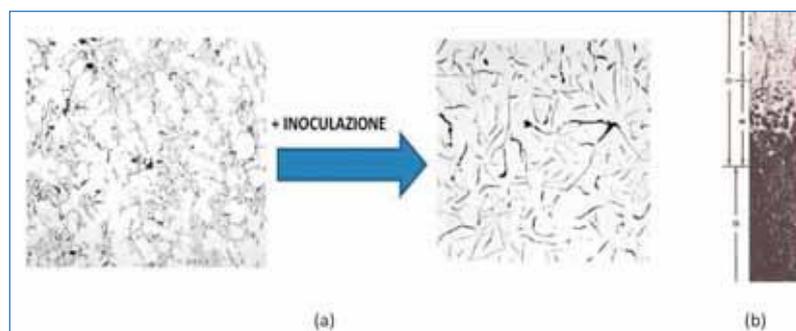
l'autore riscontra nella pratica rapporti anche di 3:1 se non di più. Questi rapporti sono più adatti nelle fasi di inizio di fusione con il coke di petrolio, che può assicurare un'atmosfera poco ossidante. La sabbia silicea ha invece il compito di assicurare comunque una scoria più alto fondente, mentre il carburo di silicio quello di dissodare.

Naturalmente anche un bruciatore sregolato può essere causa di problemi di altra natura, come usura irregolare del refrattario e/o accumulo di scorie all'interno del forno, che non consentendo un completo svuotamento del forno porta a un aumento del calo di fusione. Per questo è utile verificare almeno annualmente la calibratura dei bruciatori anche in modo autonomo, giacché spesso gli ossigenisti inviati dal fornitore, credendo fare cosa gradita, sono portati a esagerare con l'ossigeno.

FORNO ELETTRICO

La problematica della generazione di austenite primaria è più legata a questo tipo di forno per i motivi seguenti:

a. La fusione avviene in un ambiente ossidante (a contatto dell'aria).



■ Fig. 6 - (a) Lo sviluppo dendritico può essere modificato attraverso l'inoculazione (b) sezione attraverso la tavola di un cilindro a tempera netta (zona A).



■ Fig. 7 - (a) Aspetto di una scoria (a) basso fondente nel forno fusorio (b) basso fondente in un forno di attesa ricoprente il bagno.

b. L'utilizzo di rottame di ferro, specie quello sottile. Questo è più soggetto all'ossidazione superficiale in caso di fusione lenta come quella notturna o con forni di media frequenza [7].

c. Tendenza a mantenere i bagni di ghisa per tempi lunghi a temperature ben al di sotto di quella d'inversione (sotto gli 1.380°C) con il rischio di riossidazione. Ciò rende i bagni scarsamente ricettivi all'inoculazione, specie all'inizio della settimana. In questi casi è bene coprire il bagno con della grafite (0,1%), sigillando al meglio il forno elettrico. Questa pratica può essere estesa ai forni di attesa.

Queste situazioni rendono indispensabile una corretta disossidazione del bagno, sia direttamente in forno sia alla spillata. Tuttavia in casi estremi la seconda scelta può rivelarsi non sufficiente. La disossidazione in forno richiede alcune misure importanti.

Onde assicurare una costanza di risposta del bagno associate alle cadenze non regolari delle cariche, occorre avanzare delle correzioni di carbonio e silicio da operare nella fase di surriscaldamento. Qui parliamo di aggiunte dell'ordine dell'0,1% grafite+0,2% Fesi (o CaSi). Questa correzione può essere anche fatta alla spillata. La scoria va valutata a temperature non

inferiori a 1.450°, quando i processi di autodisossidazione del bagno hanno raggiunto il loro culmine.

IL FEO E LE SCORIE FLUIDE

Le scorie fluide hanno un basso punto di fusione, vicino a quella della ghisa. Per questo, fluidificando, tendono nei forni elettrici a coprire il bagno (Fig. 7a). In caso di soste prolungate (forni

di attesa) si presentano come un velo poco appariscente sopra lo specchio del metallo, il che induce a inganno (Fig. 7b). Infatti si ha l'impressione che non ci siano scorie ma il metallo appare meno brillante.

Nelle gg le scorie fluide sono spesso associate ad accumuli di ghisa fredda nelle siviere di colata. Durante il rabbocco si ridisciolgono e possono così essere trascinate nella cavità dei getti (Fig. 8a).

Nelle gs le scorie fluide rendono più reattivo il trattamento al magnesio e rimangono tali dopo (Fig. 9a). Contribuiscono alla formazione di un dross particolarmente aggressivo, argomento già trattato in una relazione precedente [8].

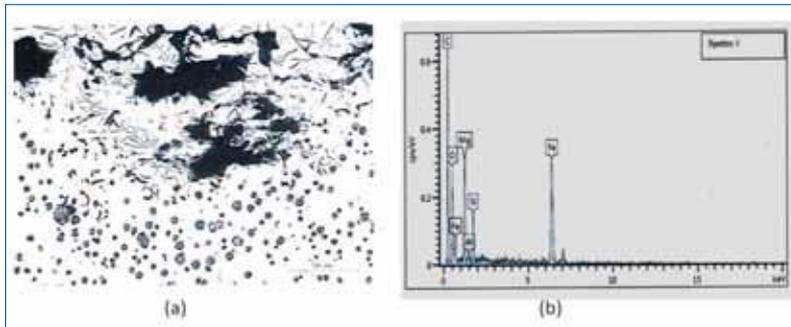
Per es., in una realtà che produce getti grossi era incappata



■ Fig. 8 - (a) Grumi di scoria fluida in un particolare in gg di 2 tonn. (b) dopo molatura superficiale.



■ Fig. 9 - (a) Scoria fluida dopo trattamento al Mg (b) macrografia del dross dopo lavorazione.



■ Fig. 10 (a) Micrografia nella zona difettosa (b) risultati analisi mediante sonda elettronica. Evidente la presenza del ferro.

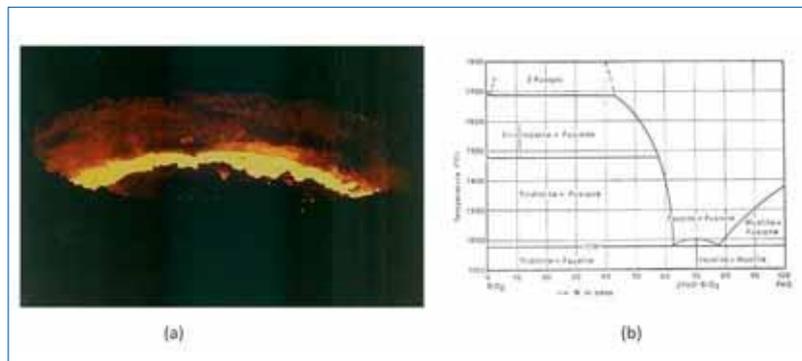
in un "problema di dross che continuava a presentarsi anche dopo le normali operazioni di sgrossatura. L'aspetto macrografico (Fig. 9b) e micrografico (Fig. 10a) denotavano la presenza di dross, mentre l'analisi con sonda elettronica metteva in evidenza la presenza della componente ferro (o ossido di ferro) (Fig. 10b).

Per eliminare il dross furono prese delle misure già elencate precedentemente.

Qualora la carica non consenta correzioni di silicio o che queste non siano risolutivi, è possibile - conoscendo il rapporto di simbiosi tra scoria e metallo - di eseguire aggiunte di sabbia silicea nuova con le cariche metalliche nel tasso dello 0,3-0,5% (Fig. 10a).

L'oggetto di queste aggiunte è di modificare la composizione della scoria portandola a un più favorevole rapporto SiO_2/FeO onde aumentare il suo punto di fusione come se desume dal diagramma di stato SiO_2-FeO (Fig. 10b) pratica regolare nei i forni rotativi. Indirettamente ha luogo un effetto di disossidazione. Questa pratica può apparire rischiosa ma non è così. L'autore l'ha applicato regolarmente in molte realtà.

Dopo queste correzioni vedre-



■ Fig. 11 - (a) Aspetto della scoria di Fig. 8a dopo l'aggiunta dello 0,5% di sabbia silicea (b) Diagramma SiO_2-FeO .

mo che il metallo si presta al precondizionamento.

BAGNI DI GHISA OSSIDATI E BAGNI DI GHISA DISSODATI

Esiste una confusione di termini quando si parla di un bagno di ghisa ossidato oppure disossidato. Il primo caso è stato appena trattato.

Il secondo caso si riferisce in genere ad un bagno che è stato sottoposto ad un regime di alta temperatura (+1.550°C) per tempi prolungati oppure ad un'operazione precedente di disossidazione con il Mg (caso di una carica a base di ritorni) oppure con alluminio (caso di ghise sintetiche prodotte in forni ad arco partendo da acciai

calmati) oppure dietro l'utilizzo di cariche a base prevalente di certe ghise d'affinazione non processate correttamente.

In queste situazioni la tendenza al risucchio è persistente e le opere di precondizionamento risolvono ben poco. I difetti appaiono anche eccessivi (Fig. 12). Le cavità di ritiro appaiono



■ Fig. 12 - Cavità di ritiro comparsa dietro impiego di una certa partita di ghisa d'affinazione.

piuttosto lisce da associare a un ritiro anomalo non compensato dell'austenite. Le strutture non si presentano omogenee bensì a bande. In questi casi non è possibile riportare a normalità il bagno attraverso un processo di riossidazione apposita. L'unica soluzione è quella di introdurre ghise nuove (di pri-

ma fusione) oppure lamierino di profondo stampaggio (acciai non calmati).

Conclusioni

La presente relazione ha lo scopo di richiamare l'attenzione su un aspetto metallurgico poco noto qual è la gestione dell'ossido di ferro nella corretta preparazione dei bagni di ogni tipo di ghisa compresa la malleabile a stare alle esperienze di Vennerholm et Al [5] (1949). È stato anche mostrato quale ruolo giochi questo composto nei fondamenti della metallurgia di queste leghe che fa sì che i fenomeni in questo campo appaiano spesso incomprensibili

se non bizzarri dovuto alla sua subdola presenza e del ruolo del silicio spesso sopravvalutato. Per non parlare di altre ricadute come la cementite e la generazione di scorie fluide e ciò che ne consegue, ovvero la formazione di un dross particolarmente aggressivo nelle gs.

Un diagramma di stato per queste leghe non dovrebbe quindi limitarsi al silicio ma anche considerare l'ossido di ferro come quarto componente. La sua evidenziazione va fatta avvalendosi sia dall'Analisi termica (AT), sia dell'osservazione diretta della consistenza delle scorie presenti nei forni, bypassando così analisi costose oltreché lente.

Un invito indiretto a familiarizzarsi con l'AT onde eseguire i giudizi in autonomia. Sono stati forniti dei suggerimenti per correggere le situazioni anomale attraverso interventi specifici per ogni tipologia di forno: cubilotto, rotativo ed elettrico.

J.Alva - Servizio tecnico Tesi SpA - Monza.

Memoria presentata al 34° Congresso Nazionale di Fonderia - Sessioni Tecniche, tenutosi il 18-19 novembre scorso presso il Museo Mille Miglia di Brescia.

SESSIONE METALLURGIA - METALLI FERROSI. ■

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.Barbero (Fiat Fonderie) "Le possibilità d'impiego della ghisa ottenuta al forno elettrico" - Atti e rassegna tecnica della Società d'ingegneri di Torino - A7- N.11 novembre 1953.
- [2] Vennerholm et Al "Effect of slag-types on the heat treatment of malleable iron" - Trans. AFS volume 57 (1949).
- [3] Koichi Murai et al "Effect of Inoculation and Oxidation on the Shape of Primary Austenite in Cast Iron" Volume 54 (1982) Issue 12 pp 809-814 - The Journal of The Japan Foundrymen's Society.
- [4] E.Hofmann e Orths "Deoxidation and Inoculation of Iron-Carbon Casting Alloys and the Deterioration of the Deoxidation Effect with Time" Giesserei, Vol. 67, p 620 1980). Giesserei 67 (1980) - pp 620-628.
- [5] C.Henschel and R.W.Heine, "Some Effects of Oxygen on the Solidification of Cast Irons" AFS Cast Metal Res. J. - September 1971.
- [6] J.Alva "I fattori che portano alla formazione di risucchi nelle ghise grigie e sferoidali - Una rivisitazione completa del problema" Congresso Assofond 2016.
- [7] J.Mullins - Sorelmetal Broadsheet N.94 (2006).
- [8] J.Alva "L'origine di gravi difetti di dross nei getti in ghisa sferoidale "Fonderia Pressofusione -marzo, 2010.