

Zygmunt Fałęcki
Aleksander Suchanek
Michał Chojnacki

NOWE KIERUNKI TECHNOLOGII ODLEWÓW ŻELIWNYCH NA APARATURĘ CHEMICZNĄ, POKRYWANĄ EMALIĄ KWASOODPORNĄ

Streszczenie

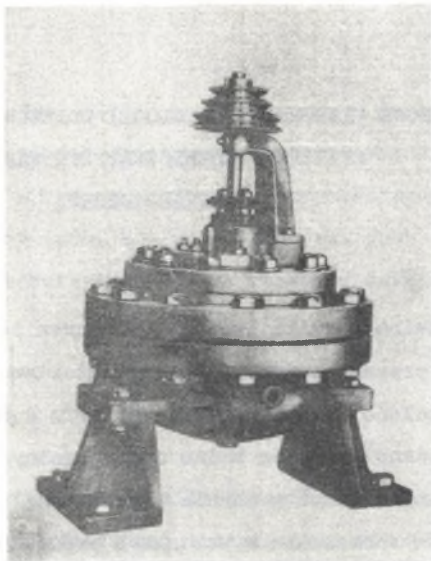
W artykule przedstawiono wyniki badań nad doбором żeliwa o optymalnym składzie chemicznym przeznaczonym na odlewy autoklawów pokrywanych emalią kwasoodporną. Ustalono w wyniku badań kryteria doboru żeliwa na aparaturę chemiczną. Zbadano przebieg zmian strukturalnych i własności mechanicznych żeliwa w autoklawach w czasie procesu emaliowania, a na podstawie uzyskanych wyników opracowano w warunkach produkcyjnych wytyczne technologiczne dla otrzymywania wysokojakościowych odlewów pokrywanych emalią kwasoodporną.

Wprowadzenie

Intensywnie rozwijający się przemysł chemiczny wymaga ciągłych dostaw aparatury, spośród której dużą rolę odgrywają autoklawy pokrywane emalią kwasoodporną. W skład każdego autoklawu, pokazanego na rysunku 1, wchodzi następujące odlewy pokrywane emalią: kocioł, pokrywa, mieszadło oraz oprawa termometru. Są to odlewy o przeciętnej grubości ścianek od 25 do 30 mm. Odlewy poddawane są w procesie emaliowania trzykrotnemu wyżarzaniu w temperaturze 850°C przez okres 30 minut. Pierwszy cykl wyżarzania dotyczy odlewów surowych, drugi po obróbce mechanicznej, trzeci natomiast związany jest z właściwym procesem emaliowania

Warunki techniczne odbioru odlewów żeliwnych autoklawów wymagają aby wykazywały one strukturę perlityczno-ferrytyczną, bez wydzielenia wolnego cementytu. Własności mechaniczne powinny odpowiadać klasie Z120 po trzykrotnym procesie wyżarzania. W procesie wyżarzania, na skutek rozkładu

perlitu, wzrasta ilość ferrytu oraz wydzieleni grafitu a tym samym obniżają się własności mechaniczne. Należy więc wykonać odlew o odpowiednio wyższych własnościach mechanicznych. Na przeszkodzie w stosowaniu żeliwa



Rys. 1 - Ogólny widok autoklawu żeliwnego

wyjściowego wyższych klas stoi propagowana głównie przez emalierników teoria, według której żeliwo pod emalię powinno mieć wysoki stopień nasycenia eutektycznego oraz strukturę z przewagą ferrytu. Taki pogląd, zdaniem autorów, nie jest uzasadniony i został jak się wydaje przeniesiony z praktyki emaliowania cienkościennych odlewów, głównie odlewów sanitarnych. Ponadto prowadzi do stosunkowo niskiej jakości odlewów, dużej ilości braków oraz niedotrzymania warunków technicznych, głównie w odniesieniu do własności mechanicznych. Dane literaturowe [1+12] podają składy chemiczne żeliwa przeznaczonego na aparaturę chemiczną pokrywanego emalią kwasoodporną. Wyznaczona wartość stopnia nasycenia eutektycznego S_c [18] tych żeliw waha się w zakresie od 0,90+1,14. Żeliwo o podanym stopniu nasycenia eutektycznego nie odpowiada klasie Z120 wymaganej przez warunki techniczne odbioru autoklawów.

Dobór żeliwa na odlewy aparatury chemicznej

O doborze żeliwa na odlewy pokrywane emalią kwasoodporną decyduje szereg czynników, z których można sformułować trzy kryteria.

1. Kryterium dotyczące własności mechanicznych. W wyniku przeprowadzonych badań ustalono, że wyżarzanie związane z procesem emaliowania powoduje spadek doraźnej wytrzymałości na rozciąganie o około 5 kg/mm^2 . Ponieważ zgodnie z warunkami technicznymi odbioru autoklawów minimalna wytrzymałość na rozciąganie winna wynosić 20 kg/mm^2 , a dla niektórych typów autoklawów 25 kg/mm^2 , należy wykonać surowy odlew z żeliwa klasy Z125 lub Z130. Kryterium to sugeruje zastosowanie żeliwa modyfikowanego.

2. Kryterium wypływające z postępu w konstrukcji autoklawów. Zmiany w konstrukcji autoklawów zmierzają do obniżenia ich ciężaru. Uzyskać to można poprzez zmniejszenie grubości ścianek przy równoczesnym stosowaniu żeliwa wyższej jakości. Kryterium to sugeruje również wykonywanie odlewów z żeliwa modyfikowanego.

3. Kryterium wynikające z warunków dobrej przyczepności emalii do powierzchni odlewów. Czynniki, które pogarszają przyczepność emalii są: wydzielanie grafitu, wolny cementyt lub inne węgliki oraz wtrącenia o charakterze żuźlowo-gazowym. Kryterium to sugeruje stosowanie do produkcji odlewów autoklawów żeliwa modyfikowanego. Wykazuje ono stosunkowo małą ilość węgla całkowitego przy maksymalnej ilości węgla związanego w eutektoïdzie i stosunkowo małej ilości wydzielenia grafitu. Równocześnie grafit występuje w korzystnej formie charakteryzującej się małą wielkością wydzielenia.

W badaniach przeprowadzonych w warunkach produkcyjnych starano się dobrać największy skład chemiczny żeliwa w celu uzyskania w odlewach w chwili ich emaliowania struktury zapewniającej odpowiednie własności mechaniczne przy równocześnie najlepszej, możliwej do osiągnięcia przyczepności emalii.

W badaniach, których wyniki przedstawiono w niniejszym artykule, żeliwo otrzymywano z żeliwiaków o średnicy 700 mm ze stałymi zbiornikami. Ilość dmuchu wynosiła $110\text{--}115 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{min}$, temperatura dmuchu 150°C , rozchód koks w sadowego 16-18%.

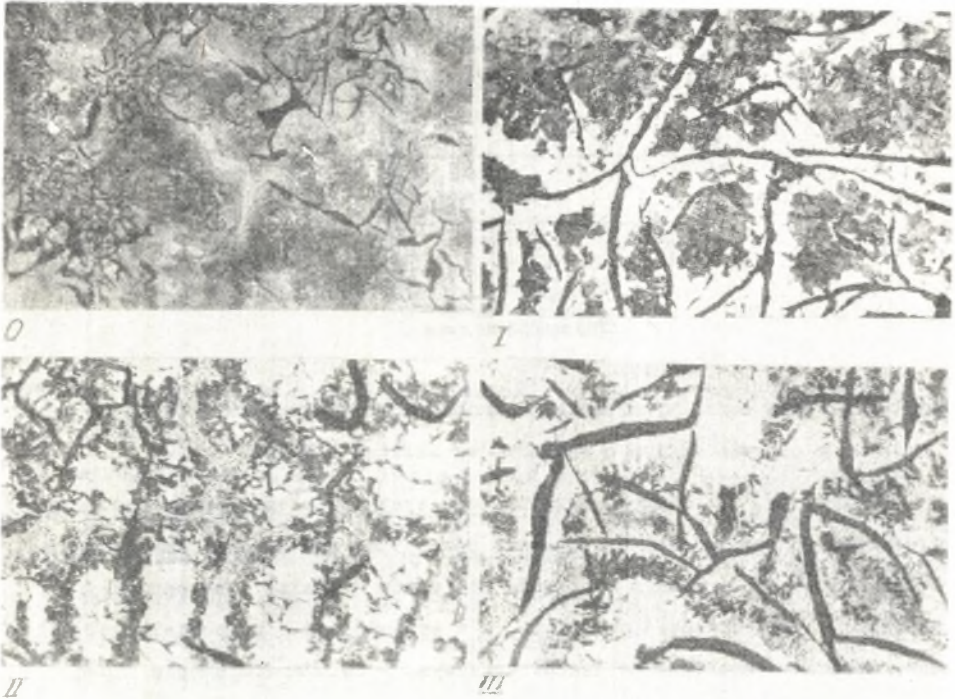
Na odlewy pokrywane emalią kwasoodporną przeznaczone było żeliwo o składzie chemicznym zalecanym przez Komisję maszynową R.W.P.G. [7]. Zawierał on : C = 3,30±3,70%, Si = 2,10±2,50%, Mn = 0,50±0,70%, P = 0,30±0,60%, S_{max} = 0,10%. Własności wytrzymałościowe tego żeliwa były bardzo niskie i wahały się w stanie lanym od 12±16 kG/mm². W wyniku wyżarzania związanego z procesem emaliowania doraźna wytrzymałość na rozciąganie spadała poniżej 10 kG/mm². Własności wytrzymałościowe były więc zaniżone o ponad 100% w stosunku do wymagań warunków technicznych odbioru autoklawów. Wyniki pomiarów zmiany wartości wytrzymałości na rozciąganie w procesie wyżarzania przedstawiono na rysunku 2.



Rys. 2 - Zmiana wytrzymałości na rozciąganie w procesie wyżarzania żeliwa stosowanego wg zaleceń R.W.P.G. na odlewy autoklawów

Na rysunku 3 pokazano typowe przykłady mikrostruktur żeliwa przeznaczonego na autoklawy.

Jak to wynika z przedstawionych mikrostruktur, grafit występuje w niekorzystnej formie. Ma on postać dużych wydzielen. Wydzielenia te pogarszają znacznie przyczepność emalii. Struktura osnowy metalowej jest



Rys. 3 - Zmiany osnowy metalowej żeliwa o składzie wg zaleceń R.W.P.G. w czasie procesu wyżarzania przed emaliowaniem

0 - żeliwo nieżarzone

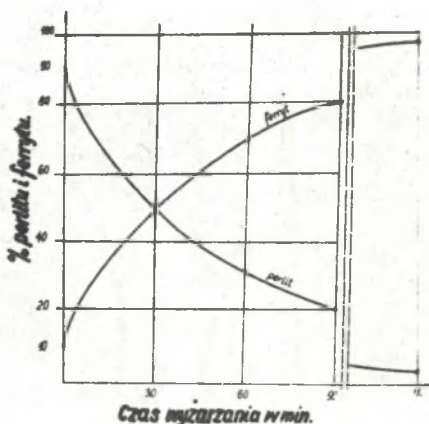
I - żeliwo po pierwszym cyklu wyżarzania

II - żeliwo po drugim cyklu wyżarzania

III - żeliwo po trzecim cyklu wyżarzania

pełityczno-ferrytyczna. Ilość ferrytu nie przekracza 10% powierzchni zglądu. W czasie wyżarzania maleje ilość perlitu przy równoczesnym odpowiednim wzroście ilości ferrytu. Przebieg tych zmian z czasem wyżarzania pokazano na rysunku 4. Po zakończonym procesie wyżarzania otrzymuje się

żeliwo ferrytyczne z małą ilością perlitu

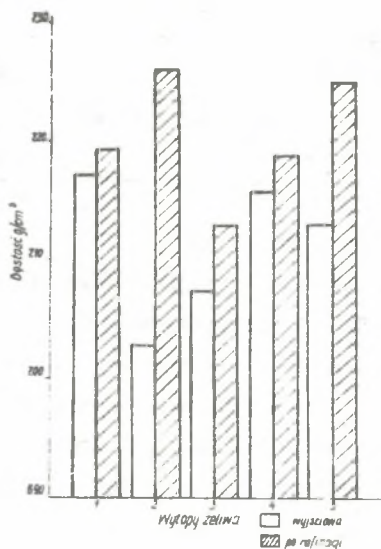


Rys. 4 - Wpływ czasu wyżarzania na zmianę udziału perlitu i ferrytu w osnowie żeliwa o składzie wg zaleceń R.W.P.G.

Żeliwo to [7], charakteryzowało się występowaniem szeregu wad, spośród których najczęściej występowała porowatość powierzchni emaliowanej. Jedną z głównych przyczyn tworzenia się porów w emalii kwasoodpornej autoklawów jest obecność w żeliwie, a w szczególności na powierzchni odlewów, wtrąceń o charakterze żużlowo-gazowym. W celu zmniejszenia ilości wtrąceń o charakterze żużlowo-gazowym zastosowano rafinację ciekłego żeliwa azotem [16,17]. Azot stosowany do rafinacji nie był oczyszczany i pobierano go z butli. W czasie rafinacji można było obserwować duże ilości wydzielanego żużla. Po rafinacji odlewy nie wykazywały jakichkolwiek wad powierzchniowych i uznane zostały za lepsze od dotychczas produkowanych. Wszystkie odlewy zostały prawidłowo emaliowane.

Pomiar wytrzymałości na rozciąganie nie wykazał wyraźnego wpływu rafinacji na wzrost tej własności. Wyraźną zmianę o tendencji zwykłej, wykazała gęstość badanego żeliwa, prawdopodobnie z powodu usunięcia wtrąceń żużlowo-gazowych.

Na rysunku 5 pokazano wpływ rafinacji żeliwa azotem na zmianę gęstości.



Rys. 5 - Wpływ rafinacji azotem na gęstość żeliwa w wytopach doświadczalnych

Ze względu na to, że rafinacja żeliwa azotem jest procesem kłopotliwym i wymaga dodatkowego oprzyrządowania, mimo uzyskania zadawalających wyników, w czasie prowadzenia prób zrezygnowano ze stosowania tego zabiegu technologicznego w produkcji odlewów autoklawów.

W celu osiągnięcia stabilizacji struktury w procesie wyżarzania, a tym samym uzyskania odpowiednich własności mechanicznych, przeprowadzono badania z dodawaniem do żeliwa niewielkich ilości cyny lub miedzi. Dodawano 0,1% cyny lub 1% miedzi oraz 0,05% cyny i 0,6% miedzi. Cynę i miedź dodawano na rynnę spustową zbiornika żeliwiaka. Do prób stosowano żeliwo o stopniu nasycenia eutektycznego $S_c = 0,91 \pm 0,94$. Próby dały jednak negatywne wyniki. Zgodnie z danymi literaturowymi [13,14,15] otrzymano perlityzację struktury wyjściowej. Jednak w procesie wyżarzania następował rozkład perlitu, co powodowało równoczesne obniżenie własności mechanicznych.

Przeprowadzono również próby modyfikowania przy zastosowaniu żelazokrzemu Si75T oraz wapniokrzemu FeSiCa30 z dodatkiem zaprawy FeSiMg10 w ilości do 30%. Również i ta seria prób dała negatywne wyniki.

Do dalszych badań wytypowano żeliwo modyfikowane żelazokrzemem Si75T o granulacji 1+3 mm. Wsad metalowy zestawiono z następujących składników:

surówka LH32	- 40 kg	20%
surówka LN22	- 40 kg	20%
złom żeliwny obiegowy	- 40 kg	20%
złom stalowy	- 80 kg	40%
	<hr/>	
	200 kg	100%

Do każdego naboju dodawano 2 kg FeMn65.

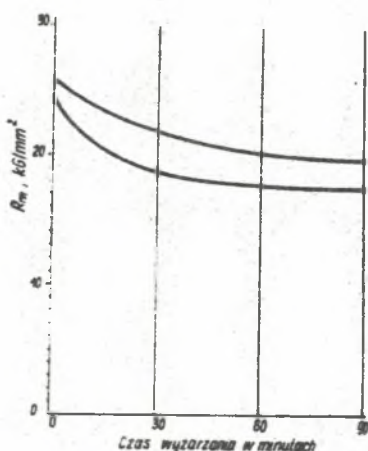
Żeliwo wyjściowe do modyfikowania posiadało następujący skład chemiczny: C = 3,04±3,26%, Si = 1,59±1,89%, Mn = 0,84±1,06%, P = 0,09±0,16%, S = 0,05±0,11%. Stopień nasycenia eutektycznego tego żeliwa wahał się od 0,83±0,90. Modyfikator w ilości 0,2±0,4% dozowano na rynnę spustową zbiornika. Temperatura żeliwa wynosiła 1350±1370°C /mierzona pirometrem optycznym bez poprawki/. Kontrolę skuteczności modyfikowania przeprowadzano przez określanie zdolności żeliwa do grafityzacji w próbie klinowej zgodnie z PN-61/H-04675. Zgodnie z tą normą żeliwo wyjściowe wykazywało numer klina 5+6. Po modyfikowaniu zdolność żeliwa do grafityzacji odpowiadała numerowi klina 8+9.

Zastosowany skład chemiczny zapewniał otrzymanie żeliwa o wytrzymałości na rozciąganie ponad 25 kG/mm², co pozwalało zakwalifikować go w stanie lanym do klasy Z125 lub do klasy Z130. Przeprowadzone badania zmiany wytrzymałości na rozciąganie w czasie poszczególnych etapów wyżarzania w procesie emaliowania wykazały spadek nie przekraczający 5 kG/mm². Przebieg tych zmian, określony na próbkach osobno lanych, pokazano na rysunku 6.

Badaniom strukturalnym po poszczególnych cyklach wyżarzania poddano żeliwo po modyfikowaniu 0,20% Si75T. Na rysunku 7 pokazano zmiany osnowy metalowej tego żeliwa po kolejnych etapach wyżarzania.

Korzystny wpływ modyfikowania wyraża się między innymi tym, że otrzymuje się odlewy o lepszej jakości powierzchni, bez wydzieleni wolnego cementytu w strukturze. Żeliwo modyfikowane przed wyżarzaniem wykazuje strukturę perlityczną, natomiast po wyżarzaniu w strukturze pojawia się ferryt nie przekraczający kilku procent powierzchni zglądu. Praktycznie, żeliwo o stopniu nasycenia eutektycznego $S_c = 0,83 \pm 0,90$, modyfikowane

Si75T, po trzykrotnym wyżarzaniu wykazuje strukturę perlityczną.



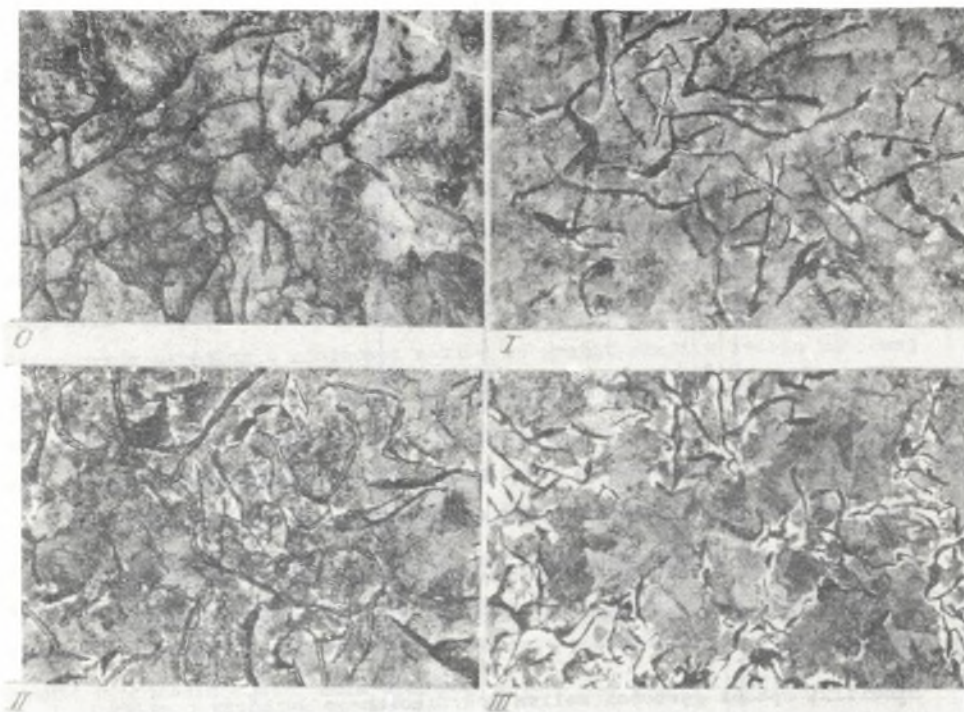
Rys. 6 - Zmiany wytrzymałości na rozciąganie żeliwa modyfikowanego stosowanego na odlewy żeliwne autoklawów

O stabilizacji struktury żeliwa modyfikowanego w procesie wyżarzania świadczą również przeprowadzone pomiary gęstości. Wyniki pomiarów pokazano na rysunku 8.

Niewielki spadek gęstości żeliwa modyfikowanego świadczy o małym stopniu zmian strukturalnych i wymiarowych, co jest zjawiskiem korzystnym z punktu widzenia procesu emaliowania.

Wykonane próby emaliowania żeliwa modyfikowanego żelazokrzemem Si75T emalią kwasoodporną dały zadawalające wyniki. Żeliwo bardzo łatwo pokrywało się emalią, po niewielkiej korekcie jej współczynnika rozszerzalności. Emalia wykazywała bardzo dobrą przyczepność. Nie stwierdzono również porowatości emalii, wady charakterystycznej w poprzednio stosowanym procesie.

Wobec uzyskania zadawalających wyników wprowadzono do produkcji żeliwo modyfikowane żelazokrzemem Si75T. Przeprowadzono 17 wytopów serii wdrożeniowej [19]. Odlano 48 odlewów kotłów i pokryw różnych wielkości.



Rys. 7 - Zmiany osnowy metalowej żeliwa modyfikowanego 0,20% Si175T w czasie procesu wyżarzania przed emaliowaniem

0 - żeliwo nieżarzone

I - żeliwo po pierwszym cyklu wyżarzania

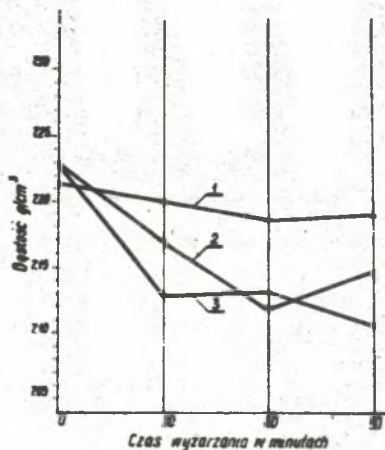
II - żeliwo po drugim cyklu wyżarzania

III - żeliwo po trzecim cyklu wyżarzania

Wszystkie wykonane odlewy były dobre, dobrze się emaliowały i nie było ani jednego przypadku powtórnego emaliowania.

Po analizie wytopów serii wdrożeniowej wprowadzono do produkcji że-

liwo modyfikowane klasy Z125 i Z130. Pozwoliło to w ostatnich trzech kwartałach 1977 roku obniżyć i ustabilizować braki odlewnicze na poziomie 4%. Ilość wad z winy emaliowania w analogicznym okresie obniżyła się z 76 na 19,3%.



Rys. 8 - Wpływ wyżarzania na gęstość żeliwa:

1 - żeliwo modyfikowane 0,20% Si175T

2,3 - żeliwo o składzie wg zaleceń R.W.P.G.

Wnioski

1. Modyfikowanie żeliwa zapewnia w stanie wyjściowym strukturę perlityczną bez wydzielenia wolnego cementytu.

2. Stosowanie żeliwa modyfikowanego zapewnia w gotowym odlewie, po procesie trzykrotnego wyżarzania przez okres 30 minut w temperaturze 850°C, strukturę perlityczną z zawartością feirytu nie przekraczającą kilku procent powierzchni zglądu. Struktura ta zapewnia pożądaną klasę żeliwa.

3. Przeprowadzone próby wykazały, że niesłuszne jest stosowanie na odlewy aparatury chemicznej pokrywanej emalią kwasoodporną żeliwa zalecanego przez Komisję Maszynową R.W.P.G.. Żeliwo to źle się emaliuje

a odlewy wykazują niskie własności mechaniczne. Żeliwo modyfikowane o strukturze perlitycznej jest wbrew obecnym poglądom najbardziej odpowiednim materiałem do produkcji aparatury chemicznej.

4. Zastosowanie żeliwa modyfikowanego wyższych klas pozwoli, poprzez zmniejszenie grubości ścianki, na obniżenie ciężaru odlewów i kosztów wytwarzania.

Literatura

1. Pöschmann H.: Schutzgasglühen von Emailierguss. Mitteilungen des Vereins Deutscher Emailfachleute, 1960, t.8, s. 39.
2. Wargin, Antonowa, Litwinowa: Technologieja emalii i emalirowanija metallekow, Gastroizdat, Moskwa 1958.
3. Łokszin W.I.: Technologieja emalirowanija metalicznych izdeli, 1955.
4. Biełoj K.A.: Emalirowanija chemiczeskaja aparatura. 1963.
5. Na podstawie danych zakładów "Zawod Krasnyj Oktabr"
6. GOST-2716-44.
7. Według danych RWPG. Stała Komisja Maszynowa. Sekcja Nr 12.
8. FN-69/M-71060. Aparatura emaliowana. Wymagania i badania.
9. Der Email Reporter - Bayer Aktiengeschaft, 1958, zeszyt 2.
10. Holm J. i inni: Emailliertes Gusseisen, Silitechnik, 1954, nr 5, s.13.
11. Szachow F.N., Matjasz A.J.: Emalirowannaja aparatura, Moskwa, Nichimmasz, 1958.
12. Jukałow J.N.: Otlivki iz chemiczeski stoiki spławow, Moskwa, 1964, Maszinostojenije.
13. Twaites C.J.: Considerazioni pratiche sulle ghise legate allo stagno, Fonderia, 1967, t. 16, nr 10, s. 399-408.
14. Twaites C.J.: Anwendung von zinnlegierten Gusseisen, Giesserei 1969, t.54, nr 1, s. 13-16.
15. De Sy A.: Verwendung von Kupferlegierten Gusseisen, Giesserei Praxis, 1968, nr 18, s. 373-391.
16. Praca naukowo-badawcza Nr 1/58/69 - Zakład Odlewnictwa Żeliwa Instytutu Odlewnictwa AGH, 1969 r.
17. Fałęcki Z., Suchanek A., Chojnacki M.: Badania nad wpływem rafinacji żeliwa azotem na tworzenie się porów emalii kwasoodpornej autoklawów Ochrona przed korozją 1972 r.

18. F. Neumann, H. Schenck, W. Patterson: Einfluss der Eisenbegleiter auf Kohlenstofflöslichkeit, Kohlenstoffaktivität und Sättigungsgrad im Gusseisen, Giesserei, 1960, nr 2, s. 25-32
19. Praca naukowo-badawcza Nr 1926, Zakład Odlewnictwa Żeliwa Instytutu Odlewnictwa AGH, 1971 r.

Новые направления в технологии чугунного литья
на химическую аппаратуру, покрываемую
кислотостойкой глазурью

Р е з ю м е

В статье представлены результаты исследований над подборкой чугуна с оптимальным химическим составом, предназначенным для отливки автоклавов, которые покрываются кислотостойкой глазурью.

В результате исследований определен критерий подбора чугуна для химической аппаратуры. Исследован тоже процесс структурных превращений и механических свойств чугуна в автоклавах во время эмалирования. На основе полученных результатов разработаны в производственных условиях технологические указания для получения высококачественных отливок, покрываемых кислотостойкой глазурью.

New trends in the technology of iron
casting for chemical apparatus coated
with acid-resisting enamel

S u m m a r y

The paper discusses the results of investigations concerning the

choice of cast iron with an optimal chemical composition for casting autoclaves coated with acid-resisting enamel. In result of these investigations criteria have been established for the proper choice of cast iron for chemical apparatus. There have been investigated both the structural changes and the mechanical properties of cast iron in autoclaves, occurring while the enamel is being put on.

Basing on the obtained results there have been developed, on the industrial scale, technological instructions for obtaining high-quality castings coated with acid-resisting enamel.