

## Prevenzione del difetto white film con l'impiego dell'innovativo impregnante Durosol® Hüttenes-Albertus

a cura di: Dr. Paolo A. Feltrin, Dr. Matteo Pesci

Le fonderie devono quotidianamente affrontare sfide qualitative sempre più pressanti, come ad esempio l'accuratezza dimensionale o la finitura superficiale estrema. Per molti anni i tecnici hanno combattuto con il difetto white film, tipico delle superfici di getti in ghisa sferoidale con grossi spessori. Le superfici si presentano butterate e ricoperte di un film bianco, che può essere rimosso tramite granigliatura, lasciando comunque un'irregolarità superficiale; inoltre sottopelle si verifica spesso la degenerazione della grafite. In letteratura le principali azioni di miglioramento consigliate sono: ridurre la temperatura di colata, aumentare la permeabilità della terra di formatura, minimizzare gli elementi affini all'ossigeno. Sfortunatamente queste misure sono spesso insufficienti o di difficile implementazione all'interno dei processi produttivi. Il team R&D e Product Manager della Hüttenes-Albertus ha indagato dettagliatamente le cause di questa difettosità e, grazie ad una stretta collaborazione tra clienti e partner selezionati, è stato realizzato un innovativo impregnante a prevenzione della formazione del difetto. Le prove condotte nelle fonderie tedesche hanno dato ottimi risultati, dimostrando l'efficacia della prevenzione data dall'applicazione di questo tipo di prodotto.

### Introduzione

Le richieste sempre più spinte sulla qualità e l'interesse sempre più orientato verso il comportamento a fatica dei getti, ha portato alla ricerca di getti dalle superfici prive di difetti anche solo estetici. Tra i vari difetti superficiali ha destato molto interesse il cosiddetto white film defect. Questo si presenta nelle zone termicamente sollecitate dei getti in ghisa, perciò specialmente in presenza dei grossi spessori, sottoforma di strati o depositi bianchi (Fig. 1 e Fig. 2) [1-5]. Questi sono a loro volta il risultato della reazione di riduzione del biossido di silicio  $\text{SiO}_2$ , che si verifica all'interfaccia metallo/rivestimento/forma.

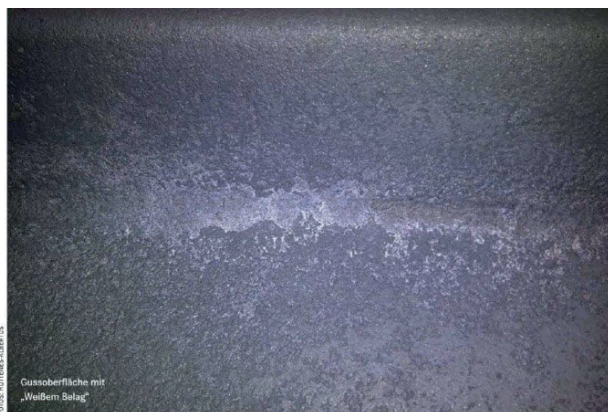


Fig. 1 - Formazione del film bianco sulla superficie del getto [1].

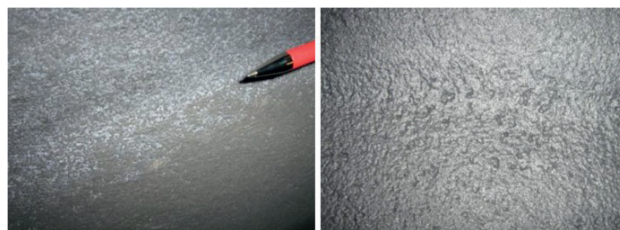


Fig. 2 - Superficie dopo sterratura (sinistra) e dopo granigliatura (destra) [2].

Diversi studi hanno dimostrato che i prodotti di reazione comprendono una fase fibrosa di silicio e ossigeno con inclusioni di carbonio ed ossido di silicio amorfo  $\text{SiO}_x$  [1-4].

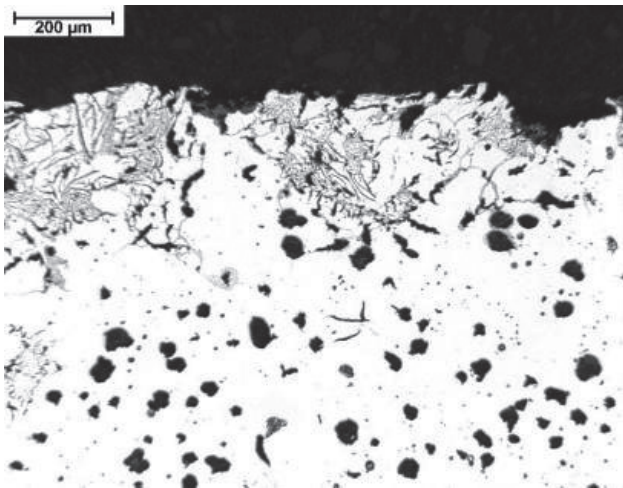
Tale difetto è stato riscontrato sia nei getti dove forme e anime sono state preventivamente rivestite con intonaci refrattari, sia dove non è stata presa alcuna precauzione.

I depositi bianchi risultano fragili, porosi e facili da rimuovere tramite granigliatura [3]. Il difetto risulta perciò ancora più subdolo in quanto, una volta pulito il getto, la superficie appare butterata, aprendo così difficili ipotesi sul tipo e l'origine dello stesso; implicando comunque ulteriori lavorazioni di molatura, aumentando così i tempi ed i costi di lavorazione.



**Fig. 3** - Superficie di un getto butterato riconducibile al difetto denominato white film [2].

Oltre al danno estetico è stato riscontrato come il difetto influenzi negativamente anche la struttura grafica del materiale. In particolare in getti con grafite sferoidale è stata osservata una degenerazione della grafite in profondità compresa tra 0.5 e 1mm (Fig. 4) [1].

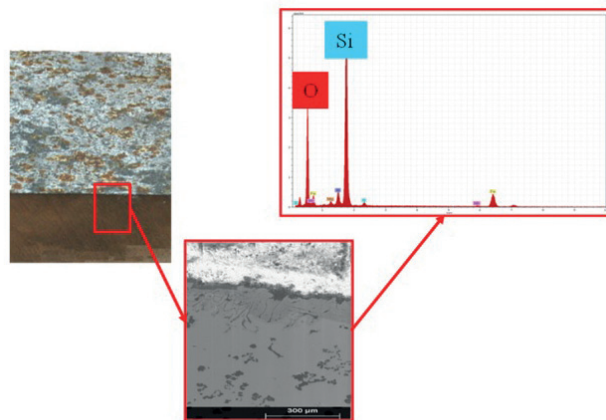


**Fig. 4** - Sotto la superficie butterata spesso la grafite è degenerata [1-2].

In ultima analisi è necessario sottolineare che il difetto è spesso riscontrato nella produzione di getti con tecnologia di formatura chimica (furanica e fenolica), indipendentemente dal tipo di ghisa prodotta (GJS e GJL) [5]. Infatti nelle prove condotte sostituendo i leganti organici con quelli inorganici (Cordis®), il difetto scompare. Purtroppo però questo tipo di tecnologia non è ancora economicamente vantaggiosa nelle applicazioni con getti di grandi dimensioni.

La resina legante organica si decompone per effetto dell'enorme calore durante la fusione. A quella temperatura il carbonio libero reagisce immediatamente con l'ossigeno, formando monossido di carbonio C=O. Essendo l'ossigeno in difetto, rimane molto carbonio disponibile alla riduzione del biossido di silicio.

Analisi dettagliate al SEM (Fig. 5) hanno dimostrato che il difetto white film è composto essenzialmente da: silicio, ossigeno e carbonio colloidale [2]. Inoltre è stato possibile stabilire che il difetto si origina dalla forma propagandosi nella direzione del metallo [3].

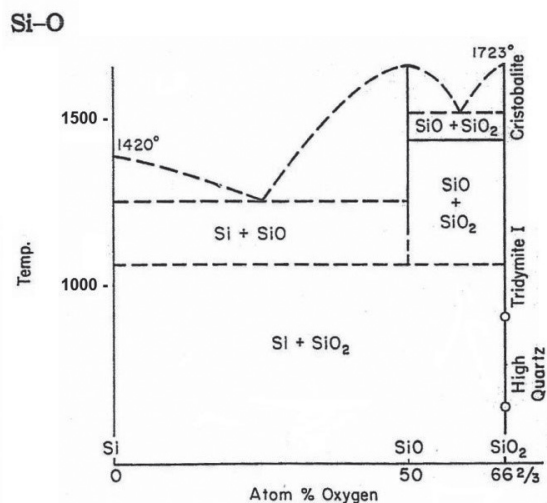


**Fig. 5** - Analisi SEM del difetto [2].

## CHIMICA DEL DIFETTO

Secondo sperimentazioni condotte in laboratorio, il SiO amorfo può formarsi dalla condensazione sulla superficie dopo la vaporizzazione di silicio e biossido di silicio in condizioni di vuoto a circa 1400 °C. Il SiO<sub>(g)</sub> gassoso consiste in molecole biatomiche con un doppio legame Si=O [3].

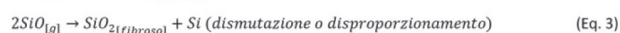
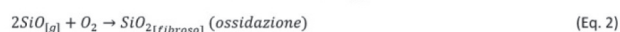
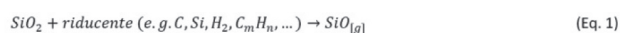
Secondo la letteratura, si possono individuare cinque modifiche del SiO solido, in funzione della velocità di raffreddamento o la temperatura di condensazione successiva alla vaporizzazione [3]. Per esempio a temperature superiori ad 800 °C, si forma una polvere giallo-bruna; a temperature superiori a 1000 °C, si forma un vetro di colore giallo. Entrambe le sostanze contengono Si e SiO<sub>2</sub>. Sotto agli 800 °C invece, si forma una sostanza vetrosa di colore nero. A temperature ancora più basse, si forma il solido SiO dal tipico colore nero carbone. Attraverso un rapido raffreddamento in acqua si raggiunge la modifica fibrosa del solido nero. Ulteriori studi hanno dimostrato che la comparsa di SiO<sub>x</sub> dipende dalla velocità di condensazione, dalla pressione di O<sub>2</sub> ed altri fattori [3].



**Fig. 6** - Diagramma di fase binario del sistema Si-O [6].

Seguendo il diagramma di fase in Fig. 6, una fase SiO ipotetica si forma a temperature comprese tra 1180 °C e 1720 °C. Analisi successive hanno confermato l'esistenza della fase SiO attraverso la reazione di Si con eccesso di SiO<sub>2</sub>, al punto di fusione del silicio (circa 1417 °C) [7]; successivamente attraverso un confronto della misura solubilità/concentrazione di ossigeno nel silicio con calcoli teorici [8].

Sulla base della teoria, le reazioni coinvolte nella formazione del difetto white film possono essere così riassunte [5]:



## Potenziali rimedi

A fronte di quanto appena descritto i rimedi tipicamente consigliati per ridurre l'insorgere del difetto sono [4]:

- ridurre la temperatura di colata;
- aumentare la permeabilità della forma;
- aumentare l'aggiunta di sabbia nuova;
- minimizzare gli elementi affini all'ossigeno (zolfo, carbonio, silicio, fosforo, azoto, ecc.)
- mantenere la sabbia di riciclo con una perdita alla calcinazione <1%, conducibilità <200µS/cm, azoto <0.02%, fosfati <0.5%;
- utilizzare alimentatori esotermici con composizione priva di fluoro (per evitarne l'accumulo nella sabbia rigenerata);
- ridurre il contenuto di silicio (<3%);
- minimizzare l'apporto nella formatura dei residui delle anime scarte dopo sterratura;
- ridurre la resina/catalizzatore, preferendo un PTS rispetto a quelli con acido fosforico;
- utilizzare un intonaco altamente refrattario.

Sfortunatamente queste misure sono spesso insufficienti o di difficile implementazione nei processi produttivi.

Il team R&D della Hüttenes-Albertus ha indagato dettagliatamente le cause di questa difettosità. Al termine di una stretta collaborazione tra clienti e partner selezionati è stato realizzato un innovativo impregnante, Durosol® 9125 W20, a prevenzione della formazione del difetto [2].

Con lo scopo di trovare una soluzione orientata al cliente per la prevenzione o soppressione di questo difetto è stato costituito un team di studio con i seguenti obiettivi:

- formulare un impregnante risolutivo adatto per la produzione;
- evitare l'aggiunta di una maggiore quantità di sabbia nuova;
- mantenere inalterato il sistema legante.

Le prove condotte con Durosol® 9125 W20 nelle fonderie tedesche hanno dato ottimi risultati, in molti casi sorprendenti. È stato risolto definitivamente il problema, dimostrando l'efficacia della prevenzione dopo l'applicazione di questo tipo di prodotto [2].

## Parte sperimentale

Presso le fonderie tedesche, Kolbus. GmbH & Co.KG, Rahden; Eisengiesserei Torgelow GmbH, Torgelow; Heidenreich & Harbeck GmbH, Mölln, sono stati realizzati sia i primi test di studio che la messa a punto finale del prodotto. Per ciascuna è stato preso in considerazione un caso differente in funzione delle specifiche applicazioni [2].

### Caso 1

Il getto preso in esame è il raccordo in Fig. 7.

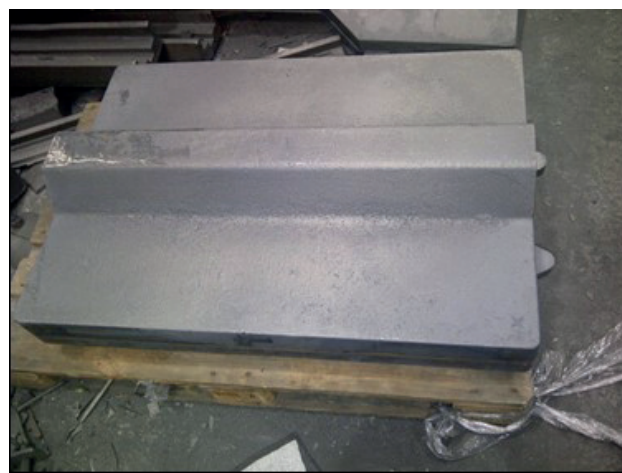


Fig. 7 - Esempio di raccordo colato nella sperimentazione [2].

La fusione da 900 kg in ghisa EN-GJS-400-15 è solitamente prodotta con il 100% di sabbia rigenerata meccanicamente, utilizzando resina furanica e catalizzatore PTS. In condizioni standard le vernici utilizzate sono: Arkofluid® 7232 (come impregnante) e Arkofluid® 7879 (come intonaco).

In questa sperimentazione nulla è stato modificato nella realizzazione della forma, ma si è proceduto a verniciare zone diverse con prodotti differenti applicati, come si può osservare in Fig. 8.

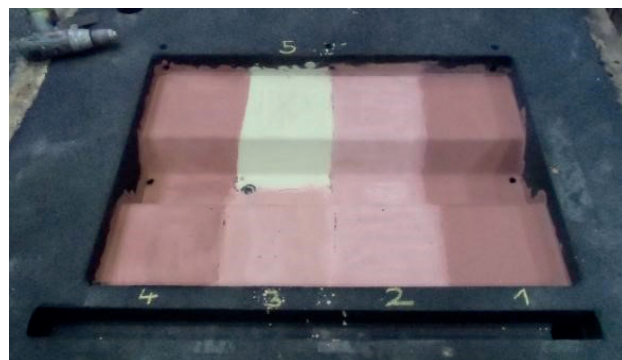


Fig. 8 - Particolare della verniciatura. In particolare si notino le cinque aree identificate [2].

Tab. 1 sono riportate le tipologie di vernici o impregnanti utilizzati.

**Tab. 1** - Prodotti utilizzati per ciascun settore della forma.

SETTORE	IMPREGNANTE
1	Lab sample Durosol®
2	Lab sample 2
3	Arkofluid® 7232 (STD)
4	Lab sample 3
5	Lab sample 4

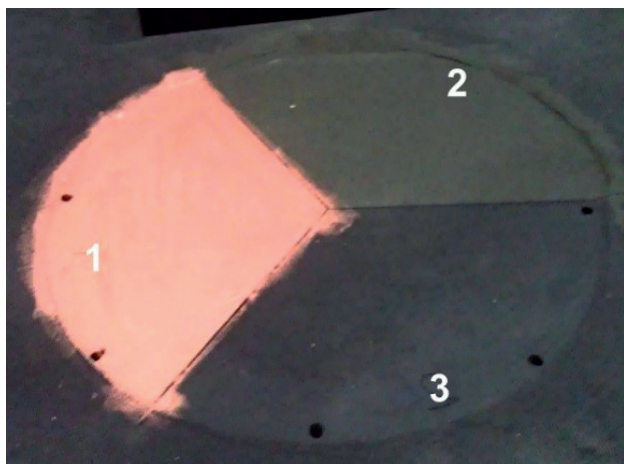
## Caso 2

Per questo secondo caso il team di lavoro ha scelto come getto di prova una tavola rotante (Fig. 9). Il getto dal peso di 1625 kg è stato realizzato in ghisa sferoidale EN-GJS-400-15, utilizzando principalmente sabbia rigenerata dal processo di formatura con resina furanica.



**Fig. 9** - Tavola rotante (per cortesia Fonderia di Kolbus, Rahden – DE) [1].

La porzione superiore della fusione è stata suddivisa in tre settori (Fig. 10): nel settore 1 è stato applicato l'impregnante Durosol® 9125 W20; nel settore 2 un intonaco tradizionale a base di grafite; mentre nel settore 3 non è stato applicato alcun prodotto.



**Fig. 10** - I tre settori della piastra rotante [1].

Oltre a variare la tipologia di vernice, è stato deciso di variare la quantità di sabbia nuova utilizzata per la formatura dei settori. In Tab. 2 sono riportati i parametri della sperimentazione per ciascun settore.

**Tab. 2** - Parametri di processo nella fase di formatura del getto di prova.

SETTORE	MIX SABBIA	LEGANTE	IMPREGNANTE	INTONACO
1	10% nuova	0,8% - 0,23% Akt	Durosol® 9125 W20	Arkofluid® 7879
2	25% nuova	1,0% - 0,50% Akt	Arkofluid® 7232	Arkofluid® 7879
3	10% nuova	0,8% - 0,23% Akt	Arkofluid® 7232	Arkofluid® 7879

## Caso 3

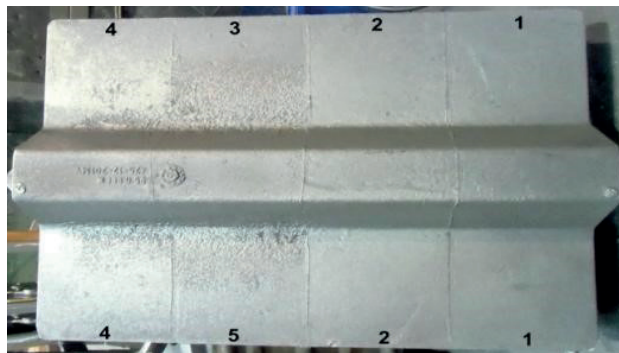
Nel terzo caso è stato applicato l'impregnante Durosol® 9125 W20 solo su metà forma nella realizzazione di un componente eolico da 20.000 kg in ghisa sferoidale.

## Risultati

### Le prove nelle fonderie tedesche

#### Caso 1

In Fig. 11 si possono osservare i risultati fusori ottenuti nei cinque settori.



**Fig. 11** - Risultati fusori del getto raccordo [2].

Il settore 1 e 2 confermano l'ottimo risultato fusorio e la riproducibilità del campione di laboratorio con quello di produzione. Nel settore 3 è stata utilizzata una vernice standard; il difetto è molto evidente. Il settore 4 e 5 sono campioni prove di laboratorio.

#### Caso 2

In Fig. 12, Fig. 13 e Fig. 14 sono riportati i risultati fusori dei tre settori della tavola rotante.



**Fig. 12** - Risultato fusorio del primo settore, l'unico con l'applicazione del Durosol® 9125 W20 (cfr.

Tab. 2) [1-2].



**Fig. 13** - Risultato fusorio del secondo settore (cfr.

Tab. 2) [1].



**Fig. 14** - Risultato fusorio del terzo settore (cfr.

Tab. 2) [1-2].

La porzione 1, trattata con il nuovo impregnante Durosol® 9125 W20, presenta una superficie liscia ed esente da qualsiasi tipo di difetto, senza modifiche sostanziali sulla miscela di sabbia o sul tipo di resina/catalizzatore. Nella porzione 2, dove è stata aumentata la quota di sabbia nuova, si nota una superficie ancora rugosa, seppur con un miglioramento come previsto dalla teoria. La porzione 3, utilizzata come controllo di riferimento secondo il

processo tipico della fonderia, mostra invece una superficie molto rovinata.

### Caso 3

Il risultato fusorio di questo terzo caso su un getto per impianto eolico è visibile in Fig. 15. Come si può notare la zona di demarcazione è molto netta già ad occhio nudo.



**Fig. 15** - Zona di demarcazione di un getto impianto eolico [1-2].

### L'esperienza italiana

Anche in Italia è stato possibile verificare il funzionamento del nuovo impregnante Durosol® 9125 W20. La fusione, realizzata con l'intonaco tradizionale e secondo le usuali condizioni della fonderia, mostrava il difetto riportato in Fig. 16.



**Fig. 16** - Superficie del grezzo realizzato in una fonderia italiana: grezzo dopo granigliatura (in alto) e dopo lavorazione meccanica (in basso).

La superficie del getto ottenuta dopo l'applicazione dell'impregnante Durosol® 9125 W20 appare perfettamente pulita e priva del difetto white film (Fig. 17).



**Fig. 17** - Superficie dello stesso grezzo di Fig. 16 dopo l'applicazione dell'impregnante Durosol® 9125 W20.

## Conclusioni e prospettive

Per molti anni i tecnici hanno combattuto con il difetto white film, tipico delle superfici di getti in ghisa sferoidale con grossi spessori. Le superfici si presentano butterate e ricoperte di un film bianco. Questo può essere rimosso tramite granigliatura, lasciando comunque un'irregolarità superficiale; inoltre sottopelle si verifica spesso la degenerazione della grafite.

In conclusione tale difetto si ripercuote sul:

- mancato raggiungimento della qualità superficiale;
- aumento dei costi per rilavorazione;
- aumento dei costi di collaudo;
- riduzione delle proprietà meccaniche;
- scarti occasionali.

Non è un problema rimuovere il film bianco di silice, ma se la butterazione è molto profonda, oltre lo spessore di sovrmetal, aumentano i costi di pulizia o addirittura il getto diventa scarto. L'utilizzo del nuovo prodotto impregnante Durosol® 9125 W20 ha portato, in tutte le fusioni testate finora, ad una completa scomparsa del difetto da white film anche su getti di grosse dimensioni, come ad esempio supporti per turbine eoliche da 20.000 kg.

In sintesi i vantaggi possibili sono:

- scarto azzerato;
- nessun aumento dei costi per aumento della quantità di sabbia nuova da aggiungere a quella rigenerata;
- nessuna modifica al sistema legante/catalizzatore;
- superfici di elevata qualità;
- miglioramento delle proprietà meccaniche del getto;

- prevenzione della degenerazione grafite associata al difetto;
- riduzione se non azzeramento dei costi per rilavorazioni;
- aumento della produttività con eccellente qualità;
- nessun costo di acquisto attrezzatura impiantistica particolare o personale aggiuntivo.

Il team di ricerca e sviluppo HÜTTENES ALBERTUS è in continuo lavoro per estendere tale successo ad un numero sempre maggiore di casi in tutto il mondo. L'industria della fonderia italiana può offrire nuovi spunti di sviluppo per una nuova generazione di prodotti. Anche in questo caso è emerso come la partnership tra una realtà globale come la HÜTTENES ALBERTUS e la FONDERIA abbia portato alla definitiva risoluzione di un difetto subdolo e all'aumento della qualità dei getti.

## Ringraziamenti

Si ringrazia il gruppo di studio Hüttenes-Albertus Chemische Werke GmbH, Dr. Klaus Seeger, Ing. Martin Vorrath, Dr. Christian Fourberg, Claus Joachim.

Un ringraziamento speciale va alla Dr.-Ing. Ekaterina Potaturina per il supporto tecnico, l'impegno e l'ottimo lavoro svolto sul tema del difetto da white film.

## Bibliografia

- [1] Herausforderung angenommen: Die Lösung gegen weiße oder narbige Oberflächen; Von Claus Joachim, Martin Vorrath, Klaus Seeger, Christian Fourberg, Düsseldorf, und Oliver Buchmann, Rahden – GIESSEREI 102 04/2015
- [2] Vermeidung des Gussfehlers „Weißer Belag“ durch Penetrationsschichten; Dr. Klaus Seeger, Martin Vorrath, Christian Fourberg, Claus Joachim – GIFA 2015
- [3] Untersuchungen zum Gussfehler weißer Belag an schweren Eisengussteilen; Dr.-Ing. Ekaterina Potaturina – Giesserei-Praxis 9/2014
- [4] Innovative coating to prevent white film defects; Dipl.-Ing. Martin Vorrath, HA Düsseldorf 2015
- [5] White coating – Foundry Lexicon
- [6] Phase diagrams for ceramist; M. Levin, C. Robbins, H. McMurdie
- [7] Differential thermal analysis of the Si-SiO<sub>2</sub> system; L. Brewer und F.T. Greene – J. Phys. Chem. Solids 2, 1957
- [8] Oxygen Solubility in Liquid Silicon in Equilibrium with SiO<sub>2</sub>; U. Ekhult und T. Carlberg – J. Electrochem. Soc. 136, 1989