

Физико-химические процессы на поверхности стальных отливок при литье в керамизированные формы

Выполнены расчёты, показывающие условия окисления и обезуглероживания поверхности отливок, получаемых литьём в керамизированные формы. Даны рекомендации по предотвращению видоизмененного поверхностного слоя отливок.

Ключевые слова: пресс-формы ЛПД, вставки пресс-форм, окисление, обезуглероживание

Актуальность проблемы. Оснастка для литья под давлением (ЛПД) выполняется, как правило, механической обработкой проката хромовольфрамонадиевых (30X2B8Ф, 40X5BCФ, др.), хромомолибденованадиевых (30X5MFC, 40X5BCФ, др.) и других легированных сталей. Это длительная и дорогостоящая операция, сопровождающаяся большим объёмом стружки легированных сталей. Стойкость пресс-форм и формообразующих деталей, соприкасающихся с жидким металлом, низкая. Это препятствует широкому развитию производства отливок методом ЛПД. Особенно это ощутимо при литье отливок из сплавов на основе меди и железа. В связи с этим возникает необходимость применения литейной технологии получения пресс-форм [1]. В качестве шихтовых материалов целесообразно использовать лом пресс-форм, сохраняя при выплавке стали физико-механические свойства, сопоставимые со свойствами проката.

С этой целью при использовании керамизированных форм (основа – жидкостекольная смесь, облицовка – холодноогливаемая керамика) необходимо переплавлять лом пресс-форм с минимальным количеством неметаллических включений и газов; оптимизировать параметры литниково-питающей системы; проводить кристаллизацию металла под внешним давлением [2].

Постановка задачи. Литьё вставок пресс-форм ЛПД в керамизированные формы позволяет получить тонкорельефную рабочую поверхность (гравюру) с неровностями выше 6-го класса, что улучшает механические свойства отливок, уменьшает термонапряжения, коррозию. Этот метод позволяет также повысить геометрическую точность отливок, включающую в себя, кроме качества поверхности, размерную точность, пространственные отклонения, точность конфигурации. Рабочая полость отливки не нуждается в механической обработке резанием. В то же время поверхность жидкого металла, взаимодействуя с Шоу-керамикой, подвергается окислению и обезуглероживанию, что может существенно повлиять на стойкость оснастки при её эксплуатации.

В данной работе рассматривается механизм поверхностного окисления и обезуглероживания отливок, а также мероприятия, препятствующие этому.

Сущность и методы исследования. Воздух из атмосферы поступает к поверхности отливки за счёт свободной конвекции. Если в форму не вводят специальные добавки, то других источников поступления газа в реакционную зону нет (принимается, что газотворные вещества в керамике и опорном слое отсутствуют). В связи с тем, что парциальное давление влаги в воздухе на один-два порядка ниже парциального давления кислорода, реакции в пограничном слое с участием таких газов, как H_2O , H_2 и CH_4 ощутимого влияния на процессы высокотемпературного окисления отливок не оказывают. Практически можно считать, что в случае отсутствия добавок активная часть газовой атмосферы у поверхности отливок включает в себя CO , CO_2 и O_2 . Непрерывное поступление кислорода и отвод продуктов реакций с конвективными токами обуславливают постоянную неуравновешенность системы газ-отливка при окислительном характере газовой фазы.

Низкая концентрация постоянных примесей в стали – марганца и кремния, а также их незначительная в сравнении с углеродом диффузионная подвижность позволяют в теоретических расчётах принять допущение, что форму заливают двухкомпонентным сплавом железо-углерод.

Температурные зависимости приращений изобарных потенциалов реакций (ΔZ) образования оксидов железа и углерода при окислении чистых реагентов кислородом представлены на рис. 1. Их сравнение указывает на предпочтительность окисления углерода при температурах, превышающих $700^\circ C$, причём устойчивым оксидом является CO . ΔZ образования CO при окислении сплава железо-углерод зависит от термодинамической активности растворенного углерода. Исходные данные для расчёта взяты из работы [3]. Результаты расчётов (рис. 2) позволяют заключить, что при окислении аустенита любого состава во всем температурном интервале его существования ΔZ образования FeO превышает ΔZ образования CO . Следовательно, для развития процесса окисления при охлаждении отливок вплоть до температуры эвтектичного превращения требуется, чтобы кислород поступал к их поверхности в избытке сверх количества, расходуемого на взаимодействие с растворенным углеродом.

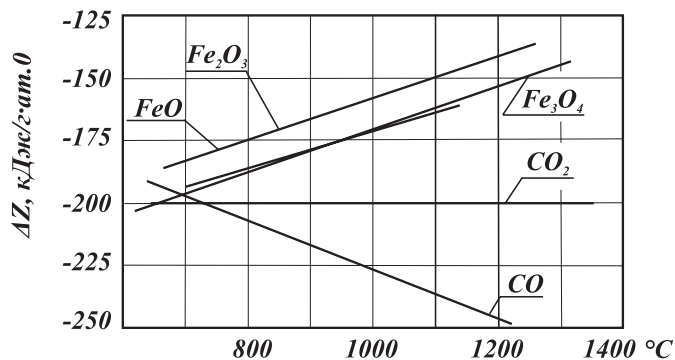


Рис. 1. Изобарные потенциалы реакций образования оксидов железа и углерода

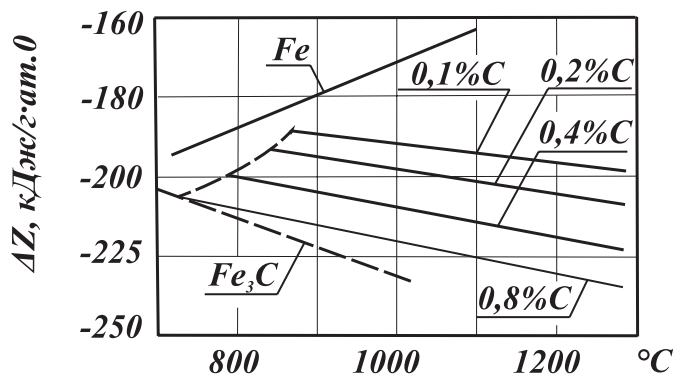


Рис. 2. Изобарные потенциалы реакций окисления аустенита в керамической форме

Так как углерод в стали обладает высокой диффузионной подвижностью, то его окисление на поверхности и удаление в составе газообразных продуктов компенсируется доставкой из глубинных слоёв отливки в диффузионном потоке. Теоретически при постоянном поступлении к поверхности отливок малых количеств окислителя процесс обезуглероживания становится непрерывным, в то время как окалинообразование может даже отсутствовать.

В случае поступления окислителя в избытке по отношению к стехиометрии реакций образования оксидов углерода кинетическая картина должна существенно измениться. С образованием оксидной пленки концентрация кислорода у металлической поверхности может понизиться до нуля. Следовательно, с момента начала окисления железа процесс обезуглероживания газовой фазой должен затормаживаться. В то же время росту оксидного слоя ничто не препятствует: он обеспечивается диффузией катионов железа к внешней поверхности.

По данным термодинамических расчётов (рис. 3) оксид железа может окислять углерод при температурах выше 700-750 °C, но при отсутствии кислорода в реакционной зоне. Таким образом, окалина, препятствуя поступлению воздуха к поверхности отливки, сама становится вторичной причиной обезуглероживания. Вероятный механизм обезуглероживания окалиной можно представить следующим образом: восстановленное на границе окалина-сталь железо выкристаллизовывается на металлической поверхности, что позволяет одному из реагентов – углероду –

непрерывно поступать к сдвигающейся межфазной поверхности диффузионным путём. Однако обезуглероживание исключительно окалиной маловероятно. Дело в том, что развитие реакции взаимодействия оксида железа с углеродом возможно при условии, что газообразный продукт находит для себя выход из реакционной зоны; если в окалине имеются или образуются пути для удаления газообразного продукта обезуглероживания, то этими же путями к металлической поверхности могут поступать газообразные окислители. Этого достаточно для непосредственного их участия в реакциях обезуглероживания.

Вероятность окисления углерода диоксидом кремния оценивали, анализируя реакции с участием геля SiO_2 – наиболее активной из присутствующих на рабочей поверхности керамики модификаций SiO_2 . Рассчитанные приращения изобарных потенциалов реакций геля SiO_2 с углеродом представлены на рис. 3. Видно, что протекание реакций возможно при высоких температурах и при отсутствии активных компонентов в газовой фазе. Вероятность их ниже, чем реакции с участием оксида железа. Наиболее предпочтителен процесс с образованием карбида кремния. Известно, что для развития твёрдофазных реакций при благоприятных прочих условиях необходим достаточный контакт реагентов. Практически это достигается за счёт смешивания материалов в дисперсном виде и последующего (при необходимости) прессования. Поверхность контакта углерода стали с кремнеземом формы ничтожна по сравнению с межфазной поверхностью в дисперсной смеси. С появлением оксидного слоя SiO_2 формы почти не соприкасается с металлом. Во всяком случае, предполагаемый рядом авторов эффект обезуглероживания стальных отливок материалом формы нуждается в объяснении с точки зрения кинетики реакций и дополнительных исследованиях. В пользу этого свидетельствует обезуглероживание поверхности металла отливок при литье по выплавляемым моделям.

При термодинамической оценке эффективности газотворных и окисляющихся добавок [4] достаточно рассмотреть следующие случаи:

– в форму вводят материалы, содержащие углерод в свободном виде (графит, кокс, древесный уголь и т. п.) либо содержащие углерод в составе неорганических соединений (карбиды: добавки должны свя-

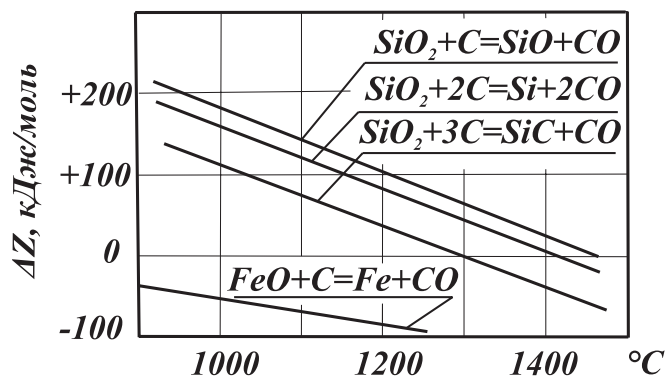


Рис. 3. Изобарные потенциалы реакций окисления углерода твердыми оксидами

зывать свободный кислород; в этом случае активная часть газовой атмосферы образует систему CO-CO₂;

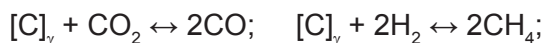
- форму, нагретую до температуры 800-1000 °С, перед заливкой продувают углеводородным газом; в процессе его пиролиза в порах осаждается сажа, а газообразные продукты и неразложившаяся часть удаляются, поэтому компоненты газовой фазы в заливочной форме те же, что и в предыдущем случае;

- форму продувают углеводородным газом после её заливки металлом; в период продувки углеводороды и газообразные продукты пиролиза вытесняют из реакционной зоны все прочие газы; в порах оболочки и у поверхностей отливок осаждается пиролизный углерод; после продувки в форме устанавливается атмосфера, не отличающаяся по составу от первого и второго случаев, за счёт свободной конвекции;

- в форму вводят органические соединения в твёрдом или в жидком виде; если материалы добавляют до термической обработки литейных форм, то они при прокаливании разлагаются и частично сгорают с удалением газообразных продуктов и осаждением твёрдых продуктов пиролиза в керамике и опорном слое, поэтому после заливки форм металлом активная часть газовой фазы в реакционной зоне практически не содержит новых компонентов; в случае, когда материалы добавляют после заливки формы, в реакционную зону поступают газообразные продукты разложения, поэтому реакции с участием углеводородов, воды и водорода могут оказывать заметное влияние на процессы формирования отливка, по крайней мере в начальный период.

Таким образом, для количественной оценки всех рассмотренных случаев достаточно рассчитать равновесие с двумя газовыми смесями: CO-CO₂ и CO-CO₂-CH₄-H₂O. Вторую из них можно представить двучастными системами: CO-CO₂ и CH₄-H₂O, взаимное равновесие которых определяется равновесным соотношением участников реакции водяного газа. Кроме газов, в химических реакциях участвуют железо, углерод стали (для упрощения расчетов мы рассматриваем сталь как двойной сплав железо-углерод, не содержащий примесей) и оксиды железа.

Применительно к рассматриваемым системам для анализа достаточны следующие уравнения независимых реакций:



где [C]_γ – углерод аустенита.

Значения термодинамических функций образования аустенита в атмосферах CO-CO₂ заимствованы из работы [3]. Прямые, выражающие зависимость $\lg K = f(1/T)$ для различных составов аустенита, параллельны между собой. Следовательно, приращение энтальпии, входящее в коэффициент пропорциональности, постоянно для всех содержаний углерода. Энтропия образования аустенита зависит от его состава. Исследования [3, 5] позволили получить вы-

ражение для её переменной части S' и уравнение, связывающее S' с константой равновесия:

$$S' = R \ln \frac{1 - (m + 1)C}{mC}, \quad (2)$$

$$33,47 - S' = R \ln K_{1,1\gamma} + \frac{29100}{T}, \quad (3)$$

где C – атомная доля углерода в аустените, m = 5,8.

В последнем уравнении величина 29100 – это приращение энтальпии в калориях, отнесённых к 1 молю гипотетического соединения Fe_mC, изоморфного аустениту. Выражение в левой части – приращение энтропии. Рабочая формула для вычисления константы равновесия реакции (1) имеет вид:

$$\ln K_{1,1\gamma} = -\frac{6361}{T} - 7,34 - \lg \frac{1 - 0,28[C]}{0,27[C]}, \quad (4)$$

где [C] – массовая доля углерода, %.

При расчёте равновесия с газовыми смесями CH₄-H₂ использовали выражение для активности углерода:

$$a_c = \frac{K_{1,1\gamma}}{K_{1,1\Gamma}} = \frac{K_{1,2\gamma}}{K_{1,2\Gamma}}, \quad (5)$$

K_{1,1}, K_{1,2} – константы равновесия соответственно для смесей CO-CO₂ и CH₄-H₂O, а индексы γ и Γ обозначают равновесие газовой фазы соответственно с аустенитом и чистым графитом. Логарифмируя выражение (5), получаем:

$$\lg K_{1,2\gamma} = \lg K_{1,1\gamma} + \lg K_{1,2\Gamma} - \lg K_{1,1\Gamma} \quad (6)$$

Приведённые формулы позволяют найти температурные зависимости констант равновесия для различных смесей газов. Составы атмосфер, находящихся в равновесии со сплавом, теоретически определяются концентрацией углерода в сплаве и температурой поверхности образца. Характерные температурные кривые поверхности формирующихся отливок снимали в производственных условиях. Спаи термопар монтировали у поверхности керамики и у поверхности кокиля.

Выводы

Проведённые исследования позволили наметить и осуществить методы предотвращения окисления и обезуглероживания рабочей поверхности вставок пресс-форм.

Холодноогеливаемая керамика (Шоу-керамика) в виде суспензии состоит из дисперсной фазы (огнеупорный порошок) и дисперсионной среды – связующего в виде гидролизованного раствора этилсиликата (эфир ортокремниевой кислоты (C₂H₅O₄Si)). При гидролизе осуществляется процесс замещения этоксильных групп C₂H₅O на гидроксильные OH по упрощенной реакции (C₂H₅O)₄Si + 4H₂O = 4C₂H₅OH + Si(OH)₄. Продуктом гидролиза является органический коллоидный раствор

кремниевой кислоты, который и является связующим, при высыхании превращающимся в твердый стекловидный материал. Для уменьшения вероятности обезуглероживания поверхности отливки рекомендуется заменять кварцевый порошок электрокорундом Al_2O_3 , который химически стоек, не вступает во взаимодействие с углеродом расплава, обеспечивает качественную поверхность отливок из высоколегированных сталей.

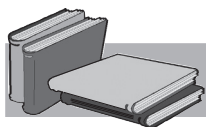
Уменьшение толщины слоя керамики, наносимой на опорный слой формы, также приводит к положительным результатам.

Защита поверхности от окисления и обезуглероживания может достигаться обработкой залитой формы углеводородными газами, которые диффундируют к поверхности отливок, разлагаются с отложением пиролитического углерода в порах керамики и на границе с металлом. Пироуглерод блокирует взаимодействие металла с материалом формы, с кислородом воздуха и препятствует образованию

видоизмененного слоя отливки. Использование этого метода позволяет увеличить чистоту поверхности гравюры на 1-2 класса, до 6-7 класса ГОСТ 2789-95.

Ускоренное охлаждение жидкого металла при кристаллизации позволяет резко снизить скорость процесса окисления и обезуглероживания поверхностного слоя отливок. Поэтому в ряде случаев целесообразно использовать постоянные литейные формы – керамизированные кокили.

Для повышения содержания углерода в поверхностном слое отливки может быть также использована химико-термическая обработка. Хорошие результаты дает одновременное насыщение поверхности стали углеродом и азотом (нитроцементация). Известно, что азот способствует диффузии углерода, что позволяет снизить температуру диффузионного насыщения до 1123 К. В этом случае уменьшается рост зерна аустенита, в диффузионной зоне образуются карбонитриды. Такой слой хорошо сопротивляется термическим напряжениям, износу, коррозии.



ЛИТЕРАТУРА

1. *Оболенцев Ф. Д.* Технологические методы повышения эксплуатационной надежности отливок / Ф. Д. Оболенцев // Новые высокопроизводительные технологические процессы, машины и оборудование в литейном производстве. – Киев – 1983. – С. 82-86.
2. *Лысенко Т. В.* Применение внешнего воздействия для улучшения свойств отливок. / Т. В. Лысенко, В. В. Ясюков // Материалы XVI семинара «Моделирование в прикладных научных исследованиях», Одесса – 2008. – С. 66-67.
3. *Scheil E.* Ermittlung der Gleichgewichte von Kohlenoxid – Kohlensäure – Gemischen mit dem Mischkristall, mit Zementit und mit Graphit / E. Scheil, T. Schmidt, J. Wunnig // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1961. – 32, H. 4. – P. 251-260.
4. *Жарков В. Ф.* Термодинамическая оценка эффективности добавок, определяющих состав атмосферы в формах при литье по выплавляемым моделям. / В. Ф. Жарков, Ю. Л. Первозкин // Литейное производство. – 1979. – № 8. – С. 2-3.
5. *Scheil E.* Zur Thermodynamik der Eisen – Kohlenstoff – Legierungen. / E. Scheil // Archiv für das Eisenhüttenwesen. – 1959. – 30, H. 5. – P. 315-319.

Анотація

Лысенко Т. В., Ясюков В. В., Гладаренко Д. О.

Фізико-хімічні процеси на поверхні сталевих виливків при литті у керамізовані форми

Виконано розрахунки, що показують умови окислення і знеуглецювання поверхні виливків, які одержують литтям у керамізовані форми. Наводяться рекомендації щодо запобігання видозміненого поверхневого шару виливків.

Ключові слова

прес-форми ЛПТ, вставки прес-форм, окислення, знеуглецювання

Summary

Lysenko T., Yasiukov V., Gladarenko D.

Physics-chemical processes on surface of steel casts during casting into ceramized molds

The calculations showing conditions of oxidation and decarburization of casts surface, that are received by casting into ceramized molds are executed. Recommendations about the prevention of modified surface layer of casts are made.

Keywords

compression moulds for die casting, compression moulds inserts, oxidation, decarburization

Поступила 08.07.2015