



An attempt to estimate by thermodynamic method the probability of chemical reactions flowing in contact zone of metal-casting mold at production of castings of iron-carbon alloys is undertaken.

Д. М. КУКУЙ, Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, БНТУ,
Л. В. СУДНИК, ГНПО ПМ

УДК 621.74

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В КОНТАКТНОЙ ЗОНЕ МЕТАЛЛ – ПРОТИВОПРИГАРНОЕ ПОКРЫТИЕ

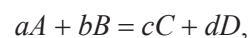
Известно, что одним из эффективных средств профилактики дефектов поверхности отливок являются противопригарные покрытия. Однако их применение даже при широком разнообразии не всегда обеспечивает высокое качество отливок. Возможно, это связано с тем, что выбор противопригарного покрытия осуществляется в конкретных производственных условиях методом проб и ошибок. Такие физико-механические свойства, как вязкость, плотность, седиментационная устойчивость и другие, устанавливают в первую очередь технологическую возможность применения того или иного покрытия, но лишь частично определяют эффективность их противопригарного действия.

В готовом к применению виде покрытия литейных форм представляют собой жидкие композиции (суспензии) – дисперсные гетерогенные структуры, включающие наполнитель, связующее, растворитель и функциональные составляющие, которые позволяют получать системы с заданными технологическими свойствами. Как считают многие исследователи [1, 2], наполнитель – основной компонент противопригарных покрытий, поэтому в большинстве случаев доминирующим критерием выбора покрытия является огнеупорность наполнителя. Существующие факты образования пригара на отливках говорят о том, что определяющим фактором при выборе покрытия должна быть химическая природа наполнителя, которая определяет его основные функциональные свойства, такие, как огнеупорность, термостойкость и принципиальная возможность взаимодействия с оксидами расплава. Известно [3], что энергетической характеристикой, по величине которой можно судить о вероятности взаимодействия (энерге-

тической возможности, направлении химической реакции и устойчивости образующихся соединений), является изобарно-изотермический потенциал ΔG_T^0 (энергия Гиббса). При $\Delta G_T^0 < 0$ химическое взаимодействие может протекать, при $\Delta G_T^0 > 0$ – нет. Если же $\Delta G_T^0 = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

В настоящей работе предпринята попытка оценить термодинамическим способом вероятность протекания химических реакций в контактной зоне металл – литейная форма при изготовлении отливок из железоуглеродистых сплавов.

Возможность такого взаимодействия оценивали по изменению изобарно-изотермического потенциала ΔG_T^0 и константы равновесия K_p химической реакции типа



где A, B – исходные вещества, вступающие в реакцию; C, D – продукты реакции; a, b, c, d – стехиометрические коэффициенты реакции. В случае рассмотрения реакции типа $aA + bB = cC$ стехиометрический коэффициент d равен нулю.

Расчет энергии Гиббса проводили по уравнению [4]

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

где ΔG_T^0 – изменение энергии Гиббса, Дж; ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии исходных веществ и продуктов реакции в стандартном состоянии, Дж; ΔS_T^0 – изменение энтропии исходных веществ и продуктов реакции в стандартном состоянии, Дж/(моль·К); T – температура процесса, К.

В качестве стандартного состояния принята система при температуре 298 К, давлении 0,1 МПа и отсутствии растворов, т. е. в свободном состоянии [5]. Изменение энтальпии и энтропии для изучаемой химической реакции находили по следствию из закона Гесса, согласно которому изменение термодинамической функции равно разности сумм этих функций у конечных и начальных продуктов реакции [4]:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_{i=1}^k \Delta H_i - \sum_{j=1}^n \Delta H_j,$$

где ΔH_{298}^0 – изменение энтальпии реакции веществ в стандартном состоянии, Дж; ΔH_i – функция энтальпии продуктов реакции, Дж; ΔH_j – функция энтальпии начальных компонентов реакции, Дж; k, j – количество продуктов и исходных веществ соответственно;

$$\Delta S_{298}^0 = \sum_{i=1}^k \Delta S_i - \sum_{j=1}^n \Delta S_j,$$

где ΔS_{298}^0 – изменение энтальпии реакции веществ в стандартном состоянии, Дж; ΔS_i – функция эн-

тальпии продуктов реакции, Дж/(моль·К); ΔS_j – функция энтальпии начальных компонентов реакции, Дж/(моль·К); k, j – количество продуктов и исходных веществ соответственно.

Функцию теплоемкости системы представляли в виде полинома [6]:

$$C_p(T) = a + b \cdot 10^{-3}T + c \cdot 10^5 T^{-3}.$$

Значение константы равновесия изучаемой химической реакции вычисляли по уравнению изотермы Вант-Гоффа [4]:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_T^0}{RT},$$

где K_p – константа равновесия реакции; ΔG_T^0 – изменение энергии Гиббса, Дж; T – температура процесса, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); $R = 8,31441$ Дж/(моль·К).

Для выполнения расчетов использовали программу «Microsoft Excel», в которой вычислительные операции осуществляли в соответствии с алгоритмом, представленном на рис. 1. Данные стандартных термодинамических функций находили

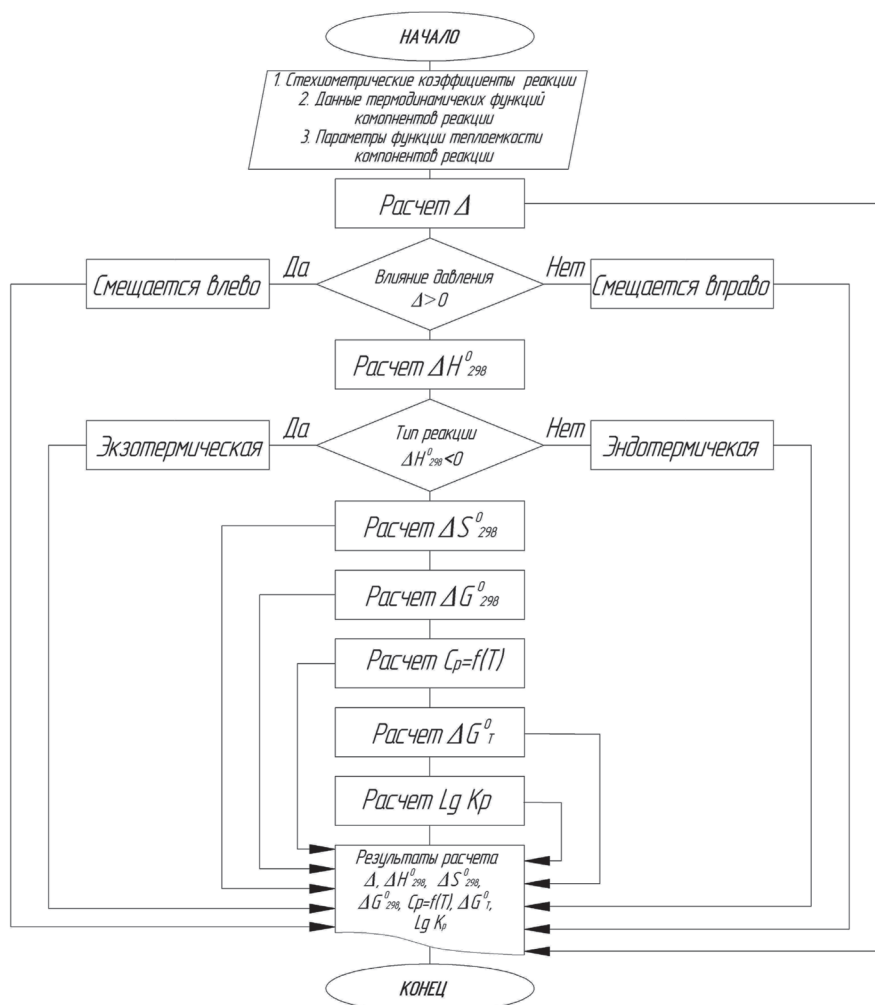
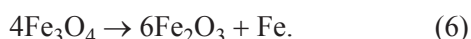


Рис. 1. Алгоритм расчета химических реакций

из [4, 11]. Штриховыми линиями на рис. 2, 3, 5 показаны значения энергии Гиббса химических реакций, полученные без учета изменения теплоемкости веществ при их переходе в другое агрегатное состояние. Такие построения зависимостей связаны с отсутствием термодинамических данных для участников рассматриваемых реакций в соответствующих интервалах температур.

С химической точки зрения образование пригара на отливках из стали и чугуна состоит из этапов окисления поверхности металла и взаимодействия оксидов железа с материалом литейной формы. Продуктами таких взаимодействий являются легкоплавкие силикаты, которые при затвердевании прочно связывают поверхность отливки с литейной формой, тем самым, вызывают образование пригара. Таким образом, очевидно, что в процессе изучения химических взаимодействий в контактных зонах металл-литейная форма и металл – противоположное покрытие необходимо рассмотреть реакции окисления железа, реакции образования силикатов и возможные реакции при контакте металла с противоположным покрытием.

По данным работ [6, 7], окисление железа при высоких температурах происходит настолько быстро, что за 1 с образуется 1 мкм оксидной пленки. Согласно диаграмме состояния Fe – O [8], в системе могут существовать три оксида железа: FeO (оксид железа II, $T_{пл} = 1643$ К), Fe₂O₃ (оксид железа III, $T_{пл} = 1870$ К) и комплексное соединение Fe₃O₄ ($T_{пл} > 1873$ К). Протекание окислительных процессов в расплаве может быть описано реакциями [9]:



Результаты расчета показывают, что с термодинамической точки зрения высокую химическую устойчивость во всем исследуемом интервале температур имеет FeO (оксид железа II), о чем свидетельствуют стабильно-отрицательные значения ΔG_T^0 окисления железа с выделением FeO (реакция (1)). Энергия Гиббса этой реакции в интервале температур 500–2000 К принимает значения от –468,5 до –457,5 КДж (рис. 2). Окисление железа по реакции (2) с образование Fe₃O₄ термодинамически возможно, однако наиболее выгодные усло-

вия для протекания такого взаимодействия смещены в область более низких температур, о чем свидетельствуют максимально отрицательные значения $\Delta G_T^0 = [-936,1, -442,3$ КДж] в интервале температур 500–1550 К (кривая 2).

Установлено, что при охлаждении отливки до температуры ниже 1150 К и наличии окислительной атмосферы FeO может переходить в Fe₃O₄ по реакции (3). Кроме того, при температурах ниже 550 К теоретически возможным становится разложение FeO с выделением Fe₃O₄ и Fe по реакции (5). При температуре 550 К энергия Гиббса этой реакции принимает отрицательные значения ($\Delta G_{550}^0 = -11,44$ КДж). Необходимо отметить, что указанные превращения (реакции (3), (5)), по данным работы [8], происходят лишь частично, поэтому FeO всегда можно обнаружить под слоем других оксидов.

При температурах выше 800 К термодинамически возможно образование Fe₂O₃ по реакции (6). Энергия Гиббса этого взаимодействия в интервале температур 800–2000 К изменяется от –0,073 до –653,0 КДж (кривая 6). В соответствии с реакцией (6) возможно образование оксида Fe₂O₃, но, как показывают результаты исследований [9], этот оксид на поверхности отливки весьма химически неустойчив, что приводит к более активному прохождению реакции (4) с образованием FeO (ΔG_T^0 во всем исследуемом интервале температур реакции (4) существенно меньше ΔG_T^0 реакции (6)).

Гипотетический анализ реакций взаимодействия Fe₂O₃ с SiO₂ показывает, что с термодинамической точки зрения образование силикатов железа невозможно. В дополнение можно сказать, что Fe₂O₃ лишь в частичной области может образовывать твердые растворы с SiO₂ [10], поэтому именно оксиды FeO и Fe₃O₄ играют основную роль в протекании химических реакций взаимодействия

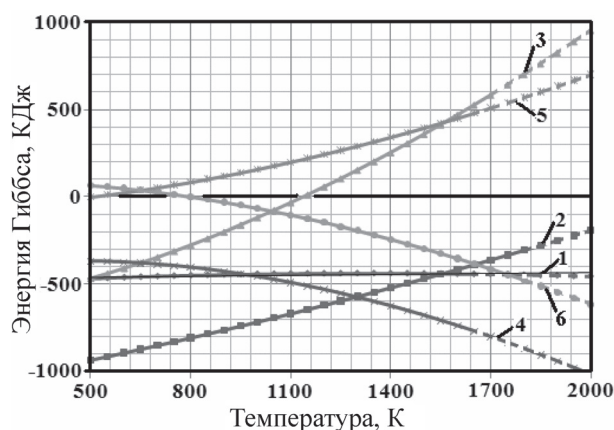
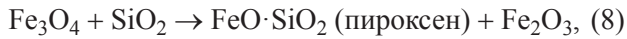


Рис. 2. Изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакций окисления железа: 1–6 – номера реакций

с оксидом кремния SiO_2 – наполнителем литейной формы.

Химическое взаимодействие SiO_2 с оксидами железа FeO и Fe_3O_4 может быть описано уравнениями:



Анализ расчетных данных реакций (7)–(10) (рис. 3) показывает, что во всем исследуемом интервале температур ΔG_T^0 принимает отрицательные значения. Это свидетельствует о том, что протекание таких взаимодействий теоретически возможно.

В результате соединения FeO с SiO_2 по реакции (7) при стехиометрическом соотношении 1:1 образуется метасиликат железа $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ (пироксен). Химическое равновесие этой реакции смещено в область более высоких температур, о чем сви-

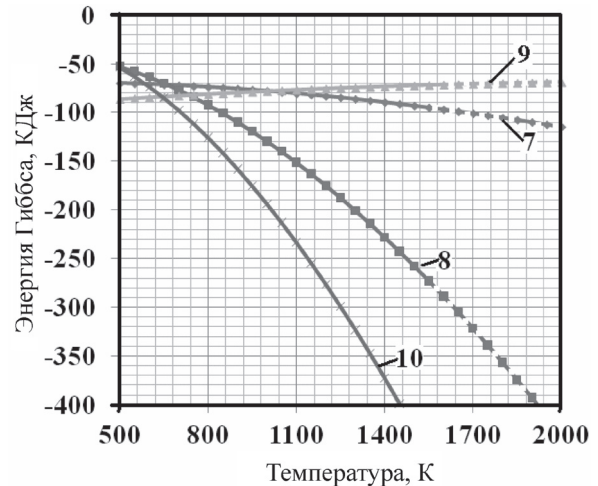


Рис. 3. Изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакций образования силикатов железа: 7–10 – номера реакций

детельствует снижение энергии Гиббса от $-67,99$ до $-114,75$ КДж в интервале температур 500 – 2000 К. При стехиометрическом соотношении FeO и SiO_2 2:1 энергетически выгодно образование ортосиликата железа (фаялита), но химическое равновесие

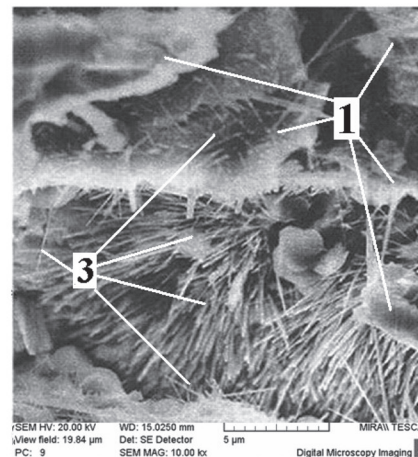
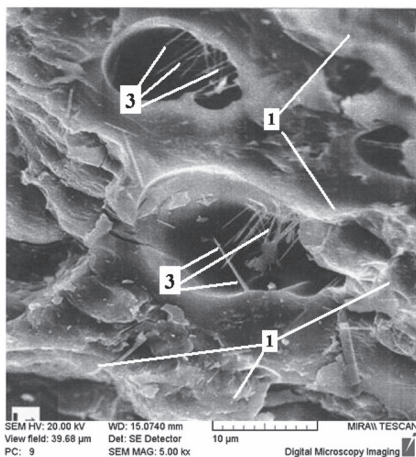
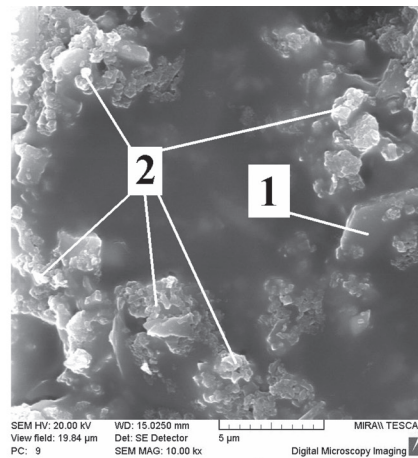
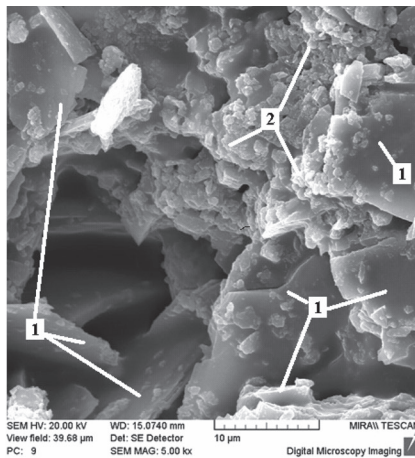


Рис. 4. Микроструктура противопригарного покрытия: 1 – зерно алумосиликатного наполнителя; 2 – активный Al_2O_3 ; 3 – муллит игольчатого строения; а, б – до взаимодействия с расплавом; в, з – после взаимодействия. а, в – $\times 5000$; б, з – $\times 10000$

реакции (9) смещается в область более низких температур. При повышении температуры от 500 до 2000 К энергия Гиббса реакции (9) увеличивается от $-86,06$ до $-58,33$ КДж. Максимально отрицательные значения ΔG_T^0 (кривые 8, 10 рис. 3) свидетельствуют о возможности образования фаялита и пироксена при взаимодействии материала литейной формы с Fe_3O_4 по реакциям (8), (10). Образование фаялита по реакции (10) энергетически более выгодно, потому что в исследуемом интервале температур кривая 10 имеет больший угол наклона к оси абсцисс. Например, при температуре 1420 К $\Delta G_T^0 = -400$ КДж, а реакция (8) имеет значения $\Delta G_{1420}^0 = -238,5$ КДж.

Необходимо отметить, что образующиеся орто- и метасиликаты железа имеют низкие температуры плавления ($T_{пл FeO \cdot SiO_2} = 1493$ К, $T_{пл 2FeO \cdot SiO_2} = 1490$ К), обуславливающие их подвижность в контактной зоне, фильтрацию в поры литейной формы, что при охлаждении отливки приводит к образованию пригара. Очевидно, что для получения отливок с чистой поверхностью необходимо создать в контактной зоне металл-литейная форма условия для отсутствия взаимодействий оксидов FeO и Fe_3O_4 с оксидом кремния.

Такие условия могут быть созданы при использовании противопригарных покрытий, огнеупорная основа которых химически инертна к указанным оксидам железа. На кафедре «Машины и технология литейного производства» БНТУ разработан состав противопригарного покрытия, обеспечивающий получение отливок из стали и чугуна без пригара и с высоким качеством поверхности [12–14]. Наполнитель покрытия представляет собой композитную смесь алюмосиликатов ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$) и активного наноструктурированного Al_2O_3 . В результате проведенных нами экспериментов установлено, что механизм противопригарного действия покрытия заключается в том, что под воздействием температуры расплава благодаря наличию активного Al_2O_3 покрытие спекается с образованием новой фазы $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ – муллита игольчатого строения (рис. 4), который химически инертен к оксидам железа (реакции (14), (15)) (рис. 5).

Процесс новообразования в противопригарном покрытии может быть описан реакциями (11), (12), (13), а его химическая устойчивость отражена термодинамической невозможностью протекания реакций (14), (15) (рис. 5):

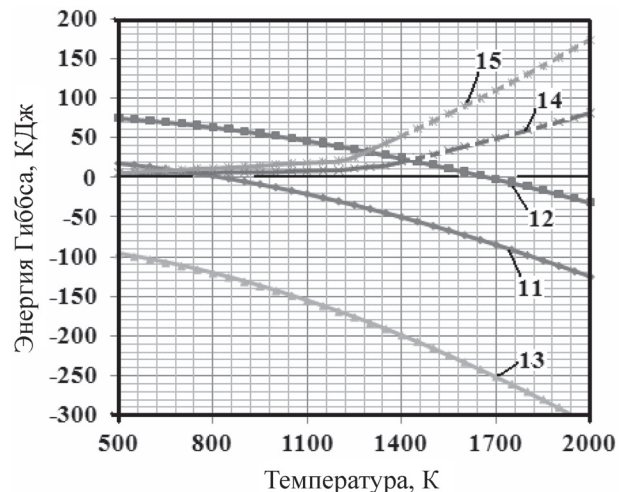
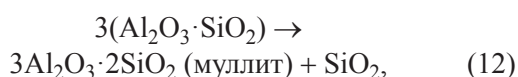
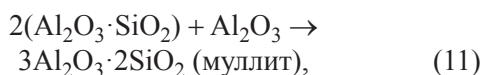
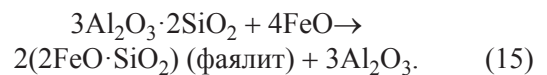
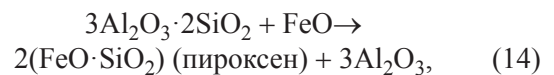
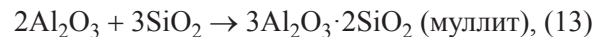


Рис. 5. Изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) реакций в противопригарном покрытии: 11–15 – номера реакций



Образование муллита по реакции (11) является первичным. Химическое равновесие данной реакции смещено вправо, т. е. в сторону образования термодинамически устойчивого соединения. Взаимодействия реакций (12), (13) являются вторичными. Установлено, что распад алюмосиликата по реакции (13) с выделением муллита ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и оксида кремния (SiO_2) возможен при температурах выше 1650 К (рис. 5, кривая 13). Высвобождаемый в результате реакции (13) SiO_2 обладает высокой химической активностью и в первую очередь взаимодействует с Al_2O_3 , образуя $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ по реакции (13). Эта реакция является вторичной по причине образования муллита из продуктов предыдущих взаимодействий.

Значения энергии Гиббса реакций (11), (12), (13) показывают энергетическую выгодность мулитообразования перед реакциями взаимодействия с оксидами железа (рис. 5, кривые 14, 15).

Выводы

Таким образом, проведением термодинамического анализа химических реакций взаимодействия оксидов расплава с наполнителем противопригарного покрытия можно с большой вероятностью прогнозировать эффективность работы того или иного покрытия и уже на стадии технологического процесса изготовления ответственных отливок из железоуглеродистых сплавов синтезировать необходимые составы противопригарных покрытий.

Литература

1. В а л и с о в с к и й И. В. Пригар на отливках. М.: Машиностроение, 1983.
2. Ж у к о в с к и й С. С. Формовочные материалы и технология литейной формы. М.: Машиностроение, 1993.
3. Г о р ш к о в В. И., К у з н е ц о в И. А. Физическая химия. М.: Изд-во Московского университета, 1986.
4. Б а б у ш к и н В. И., М а т в е е в Г. М., М ч е д л о в – П е т р о с я н О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986.
5. В а с и л ь е в В. А. Физико-химические основы литейного производства. М.: Изд-во МГТУ, 1994.
6. А р х а р о в В. И. Окисление металлов при высоких температурах. Свердловск, М.: Металургиздат, 1945.
7. В а с и н Ю. П., И т к и с З. Я. Окислительные смеси в конвейерном производстве стального литья. Челябинск: Южно-Уральское кн. изд-во, 1973.
8. Б а н н ы х О. А., Б у д б е р г П. Б., А л и с о в а С. П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986.
9. Д о р о ш е н к о С. П., Д р о б я з к о В. Н., В а щ е н к о К. И. Получение отливок без пригара в песчаных формах. М.: Машиностроение, 1978.
10. М а е р ч а к Ш. Производство окатышей. М.: Металлургия, 1982.
11. Р я б и н и н В. А., О с т р о у м о в М. А., С в и т Т. А. Термодинамические свойства веществ: Справ. Л.: Химия, 1977.
12. К у к у й Д. М., Н и к о л а й ч и к Ю. А., С к в о р ц о в В. А., Р о в и н С. Л., Р о м а н о в а Н. В. Противопрigarное покрытие для изготовления отливок из стали и чугуна // Литье и металлургия. 2008. № 3. С. 162–165.
13. В и т я з ь П. А., И л ь ю щ е н к о А. Ф., С у д н и к Л. В., Н и к о л а й ч и к Ю. А. Эффективность модифицирования материалов наноструктурированными порошками оксидов и гидрооксидов алюминия // Порошковая металлургия. 2009. Вып. 32.
14. Противопрigarное покрытие для литейных форм и стержней: Заявка о выдаче пат. РФ № 2010136065 / П. А. Витязь, Д. М. Кукуй, Л. Ф. Ильющенко и др.