

УДК 621.744.079

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОТИВОПРИГАРНОГО КОРУНДОВОГО ПОКРЫТИЯ С ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫМИ РАСПЛАВАМИ В УСЛОВИЯХ ЛИТЬЯ ПО ГАЗИФИЦИРУЕМЫМ МОДЕЛЯМ

© 2019 г. П. Г. Овчаренко<sup>a</sup>,\*, Е. В. Кузьминых<sup>a</sup>, В. И. Ладьянов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Удмуртский Федеральный исследовательский центр УрО РАН, Ижевск, Россия

\*e-mail: ovcp@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.10.2018 г.

После доработки 17.01.2019 г.

Принята к публикации 26.01.2019 г.

В работе представлены результаты термодинамических расчетов взаимодействия железоуглеродистых расплавов с противопригарным покрытием на основе корунда при температурах сталеплавильных процессов (1600–1700°C) с учетом особенностей технологии литья по газифицируемым моделям (ЛГМ). В качестве объектов исследования выбраны расплавы сталей Ст10, У8 и серого чугуна СЧ15 с содержанием кислорода и алюминия  $[O] = 0.001$ ,  $[Al] = 0.02\%$  соответственно. При оценке взаимодействия корунда с железоуглеродистыми расплавами рассматривали процессы растворения покрытия в металле, его восстановления компонентами расплава (углерод, кремний) и взаимодействие с растворенным кислородом. В результате расчетов определена граничная концентрация алюминия  $[Al]$  в расплаве, выше которой возможно растворение и восстановление корунда. Показано, что при высокой окисленности расплава ( $[O] > 0.05\%$  при 1600°C) возможен переход кислорода в виде FeO из металла в противопригарный слой с образованием герцинита и жидких шлаков системы FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В процессе изготовления отливок методом ЛГМ модели из пенополистирола (литейные формы) подвергаются деструкции от тепловой энергии расплава, вследствие чего образуется парогазовая фаза, отводящаяся через поры противопригарного покрытия в опорный материал. Для оценки влияния данной составляющей на противопригарное покрытие рассмотрены реакции взаимодействия корунда с компонентами парогазовой среды.

*Ключевые слова:* противопригарное покрытие, корунд, железоуглеродистые расплавы, термодинамические расчеты, литье по газифицируемым моделям.

DOI: 10.1134/S0235010619050074

### ВВЕДЕНИЕ

В металлургической промышленности, и в частности, литейном производстве, противопригарные покрытия (ПП) нашли широкое применение в качестве защитных облицовок, препятствующих воздействию жидкого сплава на литейные формы и узлы плавильных и разливочных агрегатов, контактирующих с расплавом.

Состав ПП представляет собой смесь порошкообразного огнеупорного наполнителя (обычно на основе оксидов кремния, алюминия, магнезия, циркония) с клеевым связующим (растворы жидкого стекла, поливинилового спирта и др.) [1]. Данные покрытия непосредственно контактируют с расплавом при формообразовании отливок, испытывая на себе термическое воздействие. Высокая температура процесса может привести непосредственно к химическому взаимодействию с расплавом. Выбор огнеупорной составляющей ПП в зависимости от состава и температуры расплава позволяет предотвратить процессы их взаимодействия, что в свою очередь обеспечивает по-

Коэффициенты активности  $f_i$  компонентов железоуглеродистых расплавов

$f_i$	Марка железоуглеродистого сплава		
	сталь Ст10	сталь У8	чугун СЧ15
$f_O$	0.688	0.333	0.020
$f_{Al}$	1.01	1.16	1.73
$f_C$	1.08	1.37	4.42
$f_{Si}$	1.13	1.51	5.67
$f_{Mn}$	0.984	0.879	0.617

лучение качественных отливок, не содержащих поверхностных дефектов (пригар, прижоги и др.).

Литье по газифицируемым моделям (ЛГМ), как технология формообразования отливок, заключается в применении разовых моделей из пенополистирола в качестве литейных форм [2]. При ЛГМ модели подвергаются термодеструкции под действием тепловой энергии заливаемого расплава, в результате чего образуются газообразные, жидкие и твердые продукты: низшие углеводороды, оксид углерода (СО), азот, водород, сажистый углерод [3]. В литейной форме летучие продукты удаляются из зоны взаимодействия модели и расплава, а процесс термодеструкции пенополистирола протекает в небольшом зазоре между ними. Высокая температура процесса может привести к участию продуктов термодеструкции модели в физико-химических взаимодействиях при формировании отливок.

В данной работе представлены результаты термодинамических расчетов процесса взаимодействия ПП на основе корунда с железоуглеродистыми расплавами, имеющими различное содержание углерода, с учетом активности взаимодействующих компонентов и особенностей технологии ЛГМ, с целью установления основных параметров, определяющих защитные свойства корундосодержащих облицовок литейных форм.

#### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В качестве объектов исследования рассматривали расплавы стали Ст10 (0.1% С, 0.4% Мн, 0.3% Si), стали У8 (0.8% С, 0.4% Мн, 0.3% Si) и серого чугуна СЧ15 (3.0% С, 0.4% Мн, 2.0% Si). Содержание кислорода и алюминия в расплаве принимали равными  $[O] = 0.001\%$ ,  $[Al] = 0.02\%$ , что соответствует хорошо раскисленному металлу. Расчеты проводили для температур 1600 и 1700°С, в ряде случаев учитывали давление газовой фазы. Константы равновесия реакций взаимодействия ПП с металлическим расплавом определяли методом комбинирования простых химических реакций. Коэффициенты активности данных элементов  $f_i$  в металлическом расплаве вычисляли с использованием массовых параметров взаимодействия 1-го и 2-го порядков [4]. Результаты вычислений  $f_i$  приведены в табл. 1.

Согласно [2] состав (мас. %) парогазовой фазы образующейся при заливке моделей, плотностью 25 кг/м<sup>3</sup>, железоуглеродистым расплавом с температурой 1550°С содержит: СО ~ 5%,  $C_nH_m$  ~ 13%, Н<sub>2</sub> ~ 3%, N<sub>2</sub> ~ 7%, С ~ 72%. Термодинамическую вероятность взаимодействия корунда с парогазовой фазой оценивали по изменению стандартной свободной энергии  $\Delta G^\circ$  при 1600 и 1700°С для соответствующих реакций. Стандартную свободную энергию равновесий, в которых участвуют четыре и более веществ, вычисляли методом комбинирования стандартных реакций образования.

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРУНДА С ЖЕЛЕЗОУГЛЕРОДИСТЫМ РАСПЛАВОМ

Взаимодействие покрытия с железоуглеродистым расплавом можно свести к двум процессам – растворению  $Al_2O_3$  в расплаве и к восстановлению его компонентами расплава.

#### 1. Растворение корунда в металлическом расплаве

Растворение корунда в расплаве протекает по схеме



Если бы исходный расплав представлял собой абсолютно чистое железо, то после приведения его в контакт с корундом за счет растворения  $Al_2O_3$  произошло бы увеличение концентрации  $[Al]$  и  $[O]$  до установления равновесия, с отношением молярных концентраций обоих компонентов в равновесном расплаве  $[Al]/[O] = 2/3$ . Если в такой расплав добавить алюминий и/или кислород, то реакция пойдет в обратном направлении – выделение оксида алюминия из расплава.

Константа равновесия реакции (1) равна [5]:

$$\lg K_{Al_2O_3} = \lg \frac{[Al]^2 f_{Al}^2 [O]^3 f_O^3}{a_{Al_2O_3}} = -\frac{63790}{T} + 20.586. \quad (2)$$

Здесь  $[Al]$  и  $[O]$  – концентрации алюминия и кислорода в металлическом расплаве, мас. %,  $f_{Al}$  и  $f_O$  – их коэффициенты активности,  $a_{Al_2O_3}$  – активность корунда. Принимая для оксидных фаз стандартное состояние “чистый твердый оксид”, имеем  $a_{Al_2O_3} = 1$ .

Из уравнения (2) константы равновесия реакции (1) можно получить граничную концентрацию алюминия в металле, ниже которой становится термодинамически возможным растворение  $Al_2O_3$  в расплаве металла:

$$[Al] = f_{Al}^{-1} \left( \frac{K_{Al_2O_3}}{f_O^3 [O]^3} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Значение константы равновесия реакции (1) при  $1600^\circ C$  составляет  $3.38 \cdot 10^{-14}$ , а при  $1700^\circ C$   $1.80 \cdot 10^{-12}$ . Используя значение  $f_i$  (табл. 1) и задаваясь  $[O] = 0.001\%$ , найдем предельные концентрации алюминия (табл. 2). Из приведенных в табл. 2 данных следует, что растворению ПП в расплаве способствует увеличение содержания углерода и повышение температуры, причем, при  $1700^\circ C$  пороговые значения концентрации алюминия  $[Al]$  заметно превышают исходную концентрацию алюминия во всех исходных расплавах (0.02%), то есть появляются термодинамические условия для растворения в них противоположного покрытия. Для температуры  $1600^\circ C$  растворение корунда может иметь место только в случае взаимодействия с расплавами с высоким содержанием углерода (У8 и СЧ15).

#### 2. Восстановление корунда углеродом расплава

В предыдущем анализе учитывалось лишь косвенное, через активности влияние углерода на растворение оксида алюминия в железоуглеродистом расплаве. Но углерод может выступать и в качестве непосредственного восстановителя оксида алюминия по реакции:

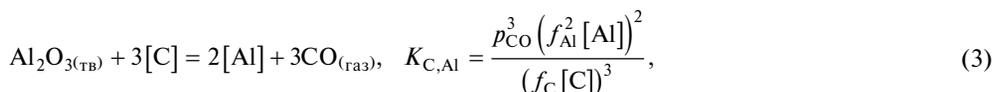


Таблица 2

**Граничная концентрация алюминия [Al] в расплаве,  
выше которой возможно растворение и восстановление корунда**

Реакция	Граничная концентрация алюминия [Al] в расплаве		
	сталь 10	сталь У8	чугун СЧ15
(1)	$\frac{0.010}{0.074}$	$\frac{0.026}{0.191}$	$\frac{1.09}{8.50}$
(3) ( $p_{CO} = 0.05$ МПа)	$\frac{2.06 \cdot 10^{-4}}{1.36 \cdot 10^{-3}}$	$\frac{5.71 \cdot 10^{-3}}{3.77 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{0.12}{0.76}$
(3) ( $p_{CO} = 0.1$ МПа)	$\frac{7.18 \cdot 10^{-5}}{4.82 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{1.96 \cdot 10^{-3}}{1.29 \cdot 10^{-2}}$	$\frac{0.04}{0.30}$
(4)	$\frac{1.78 \cdot 10^{-4}}{3.07 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{1.94 \cdot 10^{-4}}{3.32 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{1.35 \cdot 10^{-3}}{2.31 \cdot 10^{-3}}$
(5)	$\frac{1.86 \cdot 10^{-4}}{3.12 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{2.01 \cdot 10^{-4}}{3.38 \cdot 10^{-4}}$	$\frac{1.51 \cdot 10^{-3}}{2.53 \cdot 10^{-3}}$
(6)	$\frac{4.52 \cdot 10^{-6}}{7.97 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{3.32 \cdot 10^{-6}}{5.86 \cdot 10^{-6}}$	$\frac{1.31 \cdot 10^{-6}}{2.31 \cdot 10^{-6}}$

В числителе приведены данные, рассчитанные для температуры 1600°C, в знаменателе – для 1700°C.

где  $p_{CO}$  – парциальное давление оксида углерода CO в газовой атмосфере в зоне взаимодействия.

Выражение для константы равновесия реакции (3) получим комбинированием констант реакции окисления углерода

$$[C] + [O] = CO_{(газ)}, \quad \lg K_{C,Al} = \frac{1043}{T} + 2.140 \quad [5]$$

и алюминия (1), в результате чего имеем:

$$\lg K_{C,Al} = 3 \lg K_C - \lg K_{Al} = -\frac{60661}{T} + 27.006.$$

При 1600°C –  $K_{Al,C} = 4.16 \cdot 10^{-6}$ , а при 1700°C –  $K_{Al,C} = 1.82 \cdot 10^{-4}$ .

Используя полученные данные, вычислим концентрацию алюминия [Al], способную остановить реакцию (3) восстановления оксида алюминия углеродом:

$$[Al] = f_{Al}^{-1} \sqrt{\frac{p_{CO}^3}{f_C [C] K_{C,Al}}}$$

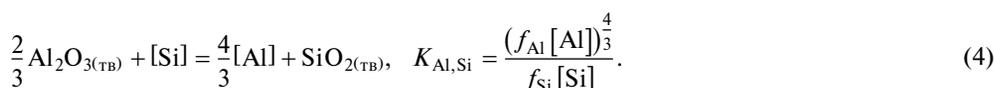
Расчеты выполняли для  $p_{CO} = 0.1$  МПа и  $p_{CO} = 0.05$  МПа, соответствующего пониженному общему давлению в литейной форме (табл. 2). Вероятность развития реакции восстановления оксида алюминия возрастает с увеличением содержания [C] в расплаве, температуры и понижении давления оксида углерода  $p_{CO}$ . При 1700°C и по-

ниженном давлении СО возможно протекание реакции (3), в силу того, что концентрация алюминия, находящегося в расплаве (0.02%) ниже, чем минимальная [Al], способная остановить процесс восстановления. В случае расплава чугуна имеют место условия для развития восстановления при всех исследованных температурах и давлениях.

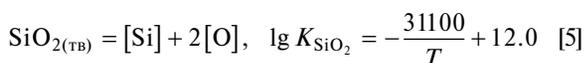
Сравнивая равновесные концентрации [Al] (табл. 2), создаваемые реакциями (1) и (3), можно видеть, что в исследованном интервале температур и давлений с термодинамической точки зрения вероятность разрушения ПП за счет растворения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выше, чем за счет восстановления этого соединения углеродом расплава.

### 3. Восстановление корунда кремнием железоуглеродистого расплава

В состав рассматриваемых железоуглеродистых сплавов входит кремний, обладающий сравнительно высоким средством к кислороду. Реакция восстановления:



Константу равновесия реакции (4) вычислим комбинированием реакций растворения оксида кремния



и алюминия (1):

$$\lg K_{\text{Al, Si}} = \frac{2}{3} \lg K_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \lg K_{\text{SiO}_2} = -\frac{11567}{T} + 1.653.$$

Вычисленная при помощи приведенных выше данных граничная концентрация алюминия (табл. 2)

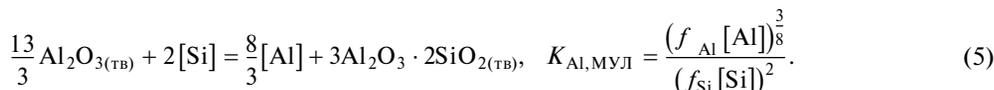
$$[\text{Al}] = f_{\text{Al}}^{-1} \left( \frac{f_{\text{Si}}[\text{Si}]}{K_{\text{Al, Si}}} \right)^{\frac{3}{4}},$$

свидетельствует об отсутствии восстановления корунда ПП кремнием железоуглеродистого расплава.

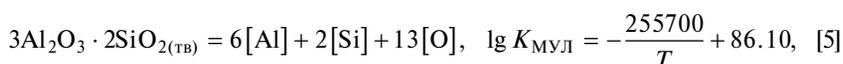
Условия для восстановления оксида алюминия кремнием могут стать более благоприятными, если выделяющийся в результате реакции окисления кремний связывается с избытком оксида алюминия в химическое соединение – муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ :



Комбинируя последние уравнения получим:



Константу равновесия реакции (5) найдем, комбинируя реакцию растворения корунда (1) и растворения муллита в железе:



в результате получим

$$\lg K_{\text{Al,МУЛ}} = \frac{13}{3} \lg K_{\text{Al}_2\text{O}_3} - \lg K_{\text{МУЛ}} = -\frac{21633}{T} + 2.647.$$

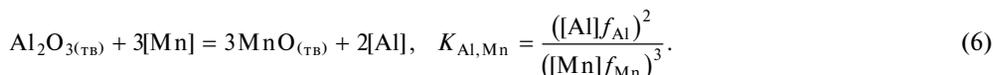
Вычисление равновесной концентрации алюминия [Al] в расплаве, содержащей кремний (табл. 2), проводили по формуле

$$[\text{Al}] = f_{\text{Al}}^{-1} \left( K_{\text{Al,МУЛ}} (f_{\text{Si}} [\text{Si}])^2 \right)^{\frac{3}{8}}.$$

Сравнивая эти данные с предыдущим, видим, что, действительно, восстановление оксида алюминия облегчается, однако равновесные концентрации [Al] по реакции (5) настолько малы, что содержащийся в заливаемом расплаве алюминий (0.02%) способен предотвратить восстановление.

#### 4. Восстановление корунда марганцем, растворенным в расплаве

Взаимодействие корунда с марганцем протекает по реакции



Константу равновесия реакции (6) находим комбинированием реакций растворения оксида марганца

$$\text{MnO}_{(\text{ТВ})} = [\text{Mn}] + [\text{O}], \quad \lg K_{\text{MnO}} = -\frac{15200}{T} + 6.78 \quad [5]$$

и алюминия (1):

$$\lg K_{\text{Al,Mn}} = -\frac{18190}{T} + 0.246.$$

Вычисленная граничная концентрация алюминия (табл. 2)

$$[\text{Al}] = f_{\text{Al}}^{-1} \sqrt{K_{\text{Al,Mn}} ([\text{Mn}]f_{\text{Mn}})^3},$$

показывает на отсутствие взаимодействия корунда с марганцем, растворенным в расплаве.

#### 5. Взаимодействие корунда с кислородом, растворенным в расплаве

Раствор кислорода в железе формально можно представить как раствор оксида железа FeO в железе. Если расплав Fe–[FeO] привести в соприкосновение с неметаллической фазой, например, оксидом алюминия, то в силу закона распределения часть [FeO] перейдет в эту фазу, образуя с ней раствор или химическое соединение. Этому процессу соответствует реакция  $[\text{FeO}] = (\text{FeO})$  с константой распределения:

$$K_{(\text{FeO})} = \frac{a_{(\text{FeO})}}{a_{[\text{FeO}]}}$$

(круглыми скобками обозначен компонент, растворенный в неметаллической фазе).

В системе FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6] существуют три однофазные области – узкая область α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (корунда) с незначительным (до 4% при 1600°C) содержанием FeO, железисто-алюминиевая шпинель FeO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (герцинит), содержащая около 59% FeO и область богатых (>75% (FeO) при 1600°C) жидких шлаков. Эти же фазы могут находиться в

равновесии с расплавом стали, содержащим кислород и алюминий. Анализ равновесий в системе Fe–Al–O проще всего провести с помощью диаграммы раскисления железа алюминием [7]. Из диаграммы следует, что при 1600°C и содержании  $[O] = 5 \cdot 10^{-2}\%$  происходит преобразование фазы  $Al_2O_3$  в герцинит  $FeO \cdot Al_2O_3$ . Этой концентрации кислорода в металле соответствует  $[Al] = 2.4 \cdot 10^{-5}\%$ . При дальнейшем увеличении содержания кислорода ( $[O] > 0.16\%$ ,  $[Al] < 2.4 \cdot 10^{-6}\%$ ) вместо  $FeO \cdot Al_2O_3$  образуются жидкие шлаки  $FeO-Al_2O_3$  переменного состава. В такой же последовательности происходит смена равновесных с расплавом Fe–O–Al фаз и при 1700°C, но окисленность металла оказывается еще выше (0.19%). Таким образом, преобразование оксида алюминия в богатые FeO фазы требует очень большой окисленности металла и возможно только при значительном поступлении в металл кислорода извне. При такой окисленности из металла должны практически полностью выгореть не только алюминий, но и кремний и, в значительной мере, углерод и марганец. Согласно данным [8] при  $p_{CO} = 0.1$  МПа произведение  $[C] \cdot [O]$  равно  $2 \cdot 10^{-3}$  при 1600°C и  $2.18 \cdot 10^{-3}$  при 1700°C. Отсюда следует, что если  $[O] = 0.05\%$ , то равновесное с ним содержание углерода при 1600°C будет равно 0.04%, а при переходе к жидким шлакам содержание  $[C]$  должно составить 0.013%. Более детально процессы взаимодействия в системе  $Al_2O_3-Fe_2O_3-FeO$  рассмотрены в работе [9].

Переход FeO в противопригарный слой имеет значительные практические последствия. Металл, контактирующий с оксидной фазой, богатой FeO, имеет низкие значения межфазного натяжения на границе с этой фазой и высокую адгезию к ней: при увеличении (FeO) от 0.1 до 95%, межфазное натяжение уменьшается с 1260 до 180 мДж/м<sup>2</sup> [6]. Это может привести к прочному прилипанию противопригарного покрытия к поверхности отливки. Более того, повышение окисленности металла вызывает сильное увеличение смачиваемости им оксидной фазы. Чистое железо практически не смачивает оксид алюминия (угол смачивания составляет 141° [10]), но при увеличении содержания кислорода в металле смачиваемость резко возрастает – при  $[O] > 0.07\%$  угол смачивания уменьшается до значений меньше 90° [10], что дает возможность самопроизвольного впитывания металлического расплава в поры противопригарного слоя даже без помощи гидростатического давления столба металла [10]. Этот процесс может вызывать появление дефекта поверхности отливок (пригара) – появление прочного оксидного слоя, пропитанного металлом и железистым шлаком [11]. Вероятность образования пригара возрастает с увеличением окисленности металла и температуры, что, в частности, связано с расширением области существования жидких шлаков, а также уменьшения вязкости жидких фаз, ускорения диффузии компонентов и общей интенсификации процессов взаимодействия.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОРУНДА С ПРОДУКТАМИ ДЕСТРУКЦИИ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ (МОДЕЛЕЙ ИЗ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА)

### 1. Взаимодействие корунда с газовой фазой

В табл. 3 представлены реакции взаимодействия корунда с основными компонентами газовой среды (азотом, водородом и метаном), образующейся при заливке моделей металлическими расплавами. Во всех рассмотренных реакциях изменение стандартной свободной энергии является положительной величиной, что указывает на невозможность их протекания в стандартных условиях, когда парциальные давления всех газообразных компонентов равны  $1.013 \cdot 10^5$  Па (1 атм). В реальных условиях парциальные давления заметно отличаются от стандартных [2], что может несколько изменить значение  $\Delta G^\circ$ . В этом случае выражения для  $\Delta G_T$  примут вид:

Таблица 3

**Изменение стандартной свободной энергии реакций взаимодействия  
в системе противопопригарное покрытие – продукты деструкции модели**

№ реакции	Реакция взаимодействия	Температурная зависимость $\Delta G_T^\circ$ , Дж/моль	$\Delta G_{1873\text{ К}}^\circ$ , кДж/моль	$\Delta G_{1973\text{ К}}^\circ$ , кДж/моль
(7)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + \text{N}_2(\text{газ}) =$ $= 2\text{AlN}(\text{ТВ}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{газ})$	$1033344 - 102.33T$	841.68	831.45
(8)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + 3\text{H}_2(\text{газ}) =$ $= 2\text{Al}(\text{Ж}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$	$949564 - 162.79T$	644.65	628.38
(9)	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + \text{CH}_4(\text{газ}) =$ $= 2\text{Al}(\text{Ж}) + \text{CO}(\text{газ}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$	$1167904 - 410.21T$	399.58	358.56
(10)	$2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ТВ}) + 3\text{CH}_4(\text{газ}) =$ $= \text{Al}_4\text{C}_3(\text{ТВ}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{газ})$	$1911803 - 557.17T$	868.22	812.51

для реакции (7)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{O}_2}^{3/2}}{p_{\text{N}_2}}, \quad (7)$$

для реакции (8)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + 3RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}, \quad (8)$$

для реакции (9)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2 p_{\text{CO}}}{p_{\text{CH}_4}}, \quad (9)$$

для реакции (10)

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\circ + 3RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{CH}_4}}, \quad (10)$$

где  $p_i$  – давление компонента  $i$  в газовой смеси.

Для вычислений по этим формулам необходимы данные о парциальных давлениях кислорода и паров воды в парогазовой смеси, которые в литературе [2, 3] отсутствуют, что делает невозможным уточнение  $\Delta G_T$ . Но учитывая, что сродство алюминия к кислороду значительно выше, чем к углероду и азоту, можно предположить, что взаимодействие противопопригарного покрытия на основе корунда с продуктами термодеструкции пенополистирола в условиях изготовления отливок из сталей ЛГМ протекать не будет.

## 2. Взаимодействие корунда с твердым углеродом

Восстановление оксида алюминия противоположного покрытия чистым углеродом до чистого алюминия протекает по реакции:



Комбинируя реакцию образования оксида углерода CO с реакцией образования корунда получим для процесса (11):

$$\Delta G_T^\circ = 1327000 - 576 T, \text{ Дж/моль.}$$

В результате реакции (11) образуется газообразный продукт CO, то возможность ее протекания будет зависеть от давления данного компонента в зоне реакции.

Поскольку:

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_{C,Al} = -3RT \ln p_{CO},$$

то

$$\lg p_{CO} = -\frac{23085}{T} + 10.20.$$

Оценка граничной величины парциального давления оксида углерода CO, ниже которой возможно протекание реакции восстановления оксида алюминия углеродом показала, что условия для восстановления оксида алюминия углеродом улучшаются с увеличением температуры, однако даже при 1700°C необходимое парциальное давление CO настолько мало, что протекание реакции (11) в реальных условиях заливки невозможно: при 1600°C  $p_{CO} = 4.95 \cdot 10^{-4}$  МПа, при 1700°C  $p_{CO} = 2.09 \cdot 10^{-3}$  МПа.

Рассмотрим возможность взаимодействия углерода с оксидом алюминия, когда выделяющийся алюминий соединяется с избытком углерода с образованием карбида алюминия  $\text{Al}_4\text{C}_3$ :



Комбинированием реакции образования карбида алюминия и процесса (11) для реакции (12) получим:

$$\Delta G_{T,C}^\circ = 2396000 - 1055 T, \text{ Дж/моль.}$$

Переходя к выражению для  $p_{CO}$  получим:

$$\lg p_{CO} = -\frac{20841}{T} + 9.177.$$

При 1700°C  $p_{CO} = 4.11 \cdot 10^{-3}$ . В реальных условиях заливки давление газовой фазы гораздо больше 0.004 МПа и развитие реакции восстановления невозможно и в этом случае.

### ВЫВОДЫ

1. Растворению ПП на основе корунда в железоуглеродистом расплаве способствуют увеличение содержания в нем углерода и температура. При принятых в расчетах предпосылках термодинамические условия растворения оксида алюминия при 1600°C имеет высокоуглеродистая сталь У8 и серый чугун СЧ15, а при 1700°C и низкоуглеродистая сталь Ст10. Остановить этот процесс можно увеличением концентрации алюминия в расплаве выше вычисленных значений.

2. Восстановление корунда углеродом стальных расплавов возможно только при высоком содержании углерода ( $>0.8\%$ ), высокой температуре ( $1700^\circ\text{C}$ ) и пониженном давлении газовой атмосферы. Восстановление корунда расплавом чугуна возможно уже при  $1600^\circ\text{C}$  и нормальном давлении.

3. В разрушении ПП на основе корунда при температурах  $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$  и давлении  $0.1\text{--}0.01$  МПа можно ожидать превалирование реакции растворения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в расплаве над восстановлением его углеродом расплава.

4. Восстановление корунда кремнием и марганцем расплава в области исследованных параметров плавки термодинамически невозможно.

5. При высокой окисленности расплава (содержание кислорода выше  $0.05\%$  при  $1600^\circ\text{C}$ ) возможен переход кислорода из металла в виде  $\text{FeO}$  в противоположный слой с образованием герцинита и жидких шлаков системы  $\text{FeO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

6. Взаимодействие противоположного покрытия на основе корунда с продуктами термодеструкции пенополистирола при заливке моделей железоуглеродистыми расплавами, согласно  $\Delta G_T^\circ$  соответствующих реакций, термодинамически невозможно.

7. Для борьбы с прилипанием ПП к поверхности отливок с образованием пригара заливать формы следует хорошо раскисленным металлом, регулируя его окисленность присадками раскислителей и не допускать его перегрева.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов В.А., Анисович Г.А., Бабич В.Н. Специальные способы литья: Справочник. М.: Машиностроение. 1991.
2. Шуляк В.С. Литье по газифицируемым моделям. СПб.: НПО Профессионал, 2007.
3. Состояние и перспективы применения литья по газифицируемым моделям / Строительное, дорожное и коммунальное машиностроение. Обзорная информация. М.: ЦНИИТЭстроймаш, 1984.
4. Григорян В.А., Стомахин А.Я., Паномаренко А.Г. Физико-химические расчеты электросталеплавильных процессов: Учебное пособие для вузов. М.: Metallurgia, 1989.
5. Куликов И.С. Раскисление металлов. М.: Metallurgia, 1975.
6. Атлас шлаков: Справ. изд. Пер. с нем. М.: Metallurgia, 1985.
7. Михайлов Г.Г., Поволоцкий Д.Я. Термодинамика раскисления стали. М.: Metallurgia, 1993.
8. Эллиот Д.Ф., Глейзер М., Рамакришна В. Термохимия сталеплавильных процессов: Справочник. М.: Metallurgia, 1969.
9. Dreval L., Zienerit T., Fabricznaya O. Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--FeO}$  system // J. Alloys and Compounds. 2016. **657**. P. 192–214.
10. Попель С.И. Поверхностные явления в расплавах. М.: Metallurgia, 1994.
11. Кунин Л.Л. Поверхностные явления в металлах. М.: Metallurgizdat, 1955.

#### Interaction of Corundum Non-Stick Coating with Iron-Carbon Melts in the Conditions of Lost Form Casting

*P. G. Ovcharenko<sup>1</sup>, E. V. Kuzminykh<sup>1</sup>, V. I. Ladyanov<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch of the RAS, Izhevsk, Russia*

The thermodynamic calculations results of interaction of iron-carbon melts with non-stick coating based on corundum at temperatures of steelmaking processes ( $1600\text{--}1700^\circ\text{C}$ ) are presented. The melts of construction steel (steel 10), tool steel (U8) and grey cast iron (SCh-15) with oxygen and aluminum content  $[\text{O}] = 0.001\%$ ,  $[\text{Al}] = 0.02\%$  respectively have been selected as objects of research. The processes of non-stick coating dissolution in metal, his deoxidation by melt components (carbon, silicon) and interaction with dissolved oxygen

were considered in assessing the interaction of corundum with iron-carbon melts. As a result of calculations boundary aluminum concentration [Al] in melt is determined. The dissolution and deoxidation of corundum is possible above this aluminum concentration in melt. Oxygen transfer in the form of FeO from metal in non-stick coating with formation of hercynite and liquid slags of the system FeO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is shown to be possible at high oxidation of the melt ([O] > 0.05% at 1600°C). In the process of manufacturing castings by lost form casting the models made of expanded polystyrene (casting molds) are destructed from melt heat energy with separation gas-vapor mixture (phase). The gas-vapor mixture (phase) is led in supporting material through the pores of non-stick coating. To estimate the effect of this component on non-stick coating the reactions of corundum interaction with the components of the gas-vapor medium are considered.

*Keywords:* non-stick coating; corundum; iron-carbon melts; thermodynamic calculations, lost-foam casting

#### REFERENCES

1. Efimov V.A., Anisovich G.A., Babich V.N. et al. Special Casting Methods. Ed. by V.A. Efimov. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1991. (in Russian).
2. Shulyak V.S. Lit'e po gazificiruemykh modelyakh [Lost-foam casting]. St. Petersburg: NPO Professional Publ., 2008. (in Russian).
3. Sostoyanie i perspektivy primeneniya lit'ya po gazificiruemykh modelyakh / Stroitel'noe, dorozhnoe i kommunal'noe mashinostroenie. Obzornaya informatsiya [State and prospects of casting on consumable pattern application / Building, Highway, and Municipal Machine Engineering: Review Information]. Moscow, TSNIIEstroimash Publ., 1984. (in Russian).
4. Grigoryan V.A., Stomahin A.Ya., Ponamorenko A.G., Belyanchikov L.N., Utochkin Yu.I., Kotelnikov G.I., Ostrovskoy O.I. Fiziko-himicheskie raschyoty elektrostaleplavil'nykh processov [Physico-chemical calculation of electric furnace steelmaking process]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1989. (in Russian).
5. Kulikov I.S. Raskislenie metallov [The killing of metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. (in Russian).
6. Russ. ed.: Atlas shlakov [Atlas of slags]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1985. (in Russian).
7. Mihajlov G.G., Povolockij D.Ya. Termodinamika raskisleniya stali [Thermodynamics of steel deoxidation]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1993. (in Russian).
8. Elliott J.F., Gleiser M., Ramakrishna V. Thermochemistry for Steelmaking, Reading, Mass., Addison-Wesley Publ. Co. 1969. (in Russian).
9. L. Dreval, T. Zienerit, O. Fabrichnaya. Calculated phase diagrams and thermodynamic properties of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO system // J. Alloys and Compounds. 2016. **657**. P. 192–214.
10. Popel' S.I. Poverhnostnyye yavleniya v rasplavakh [Surface phenomena in melts]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1994. (in Russian).
11. Kunin L.L. Poverhnostnyye yavleniya v metallakh [Surface phenomena in metals]. Moscow, Metallurgizdat Publ., 1955. (in Russian).