

Министерство высшего и среднего специального
образования СССР



ЧЕЛЯБИНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
имени ЛЕНИНСКОГО КОМСОМОЛА

На правах рукописи

КУЛАКОВ БОРИС АЛЕКСЕЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ
ПИРОУГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТЬ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ

Специальность 05.16.04 -
"Литейное производство"

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических
наук

Челябинск, 1975

Работа выполнена в отраслевой научно-исследовательской лаборатории технологии литейных процессов Челябинского политехнического института имени Ленинского комсомола.

Научные руководители:

профессор, доктор технических наук Ю.П.ВАСИН,
старший научный сотрудник,
кандидат технических наук В.М.АЛЕКСАНДРОВ.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук Ю.Ф.БОРОВСКИЙ
/Северо-Западный политехнический институт /,
доцент, кандидат технических наук Ю.Е.НЕБОГАТОВ
/ЧПИ имени Ленинского комсомола/.

Ведущее предприятие - Челябинский тракторный завод
имени В.И.Ленина.

Автореферат разослан " ____ " октября 1975 г.

Защита состоится " ____ " ноября 1975 г.

в " ____ " часов, в аудитории ____ на заседании Ученого

Совета Челябинского политехнического института
имени Ленинского комсомола.

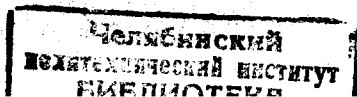
Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого Совета и прислать свой отзыв о работе в 2-х экземплярах, заверенных печатью, по адресу:

454044, г.Челябинск, 44,

проспект им. В.И.Ленина, 76, главный корпус,
телефон 39-39-64.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
института.

Ученый секретарь Совета
кандидат технических наук, доцент *В.Н.ГОНЧАР*/В.Н.ГОНЧАР/



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с бурным развитием ракетостроения, космической техники, кораблестроения, авиационной и химической промышленности в последние годы значительно возросла потребность в деталях из тугоплавких металлов и их сплавов, способных работать в агрессивных средах и выдерживать большие нагрузки при высоких температурах. Особое место в ряду тугоплавких металлов занимает титан, обладающий высокой удельной прочностью, коррозионной стойкостью, немагнитностью.

Одним из рациональных способов получения деталей из титана и его сплавов является литье.

Результаты многочисленных работ показали, что после заливки титан вступает во взаимодействие практически со всеми применяемыми для изготовления форм огнеупорными оксидами, которое приводит к поражению отливок газовыми раковинами, пористостью и образованию поверхностного слоя с видоизмененной структурой /альфированного слоя/ повышенной твердости и хрупкости. Поэтому в производстве отливок из титана широкое применение нашли графитовые формы, как наиболее устойчивые к заливаемому металлу. Однако графитовые формы отличает высокая трудоемкость изготовления, связанная со значительными энергетическими затратами, низкая размерная точность получаемых отливок и неудовлетворительные условия труда на производственных участках.

Поэтому усилия исследователей направлены на разработку прогрессивных технологических процессов, обеспечивающих повышение производительности труда и качества отливок.

Одним из принципиально новых направлений является использование для фасонного литья титана керамических форм, покрытых пиролизическим углеродом за счет термического разложения углеводородных газов. Однако их применение в промышленности сдерживается из-за отсутствия теоретических и экспериментальных работ по изучению процессов нанесения пироуглерода и физико-химического взаимодействия, протекающего в форме после заливки металла.

В нашей стране работы в данном направлении практически не проводились.

Цель работы. Целью диссертационной работы является исследование и разработка процесса нанесения пироуглерода на поверхность литейных форм.

В работе были поставлены следующие задачи:

- исследование кинетики отложения пироуглерода на поверхности литейных форм;
- изучение взаимодействия керамической формы с пиролитическим углеродом и поверхностью отливки;
- определение некоторых свойств керамической формы, покрытой пироуглеродом, и его структуры;
- применение результатов исследований в промышленности.

Научная новизна. Теоретически определена макроскопическая скорость процесса отложения пироуглерода на поверхности литейной формы с учетом совокупного влияния температуры, расхода, давления, концентрации углеводородного газа и геометрических характеристик пористой стенки формы.

Разработана методика экспериментального изучения кинетики отложения пироуглерода при термическом разложении углеводородных газов. Определены энергия активации, константа скорости и порядок реакции термического разложения пропана.

Установлено, что под действием тепла заливаемого титана термодинамически возможно взаимодействие керамической формы с пироуглеродом, а продуктов реакций с поверхностью отливки. Однако наряду с термодинамической вероятностью, возможность протекания реакций взаимодействия керамической формы с пироуглеродом и отливкой во многом зависит от толщины и характера пироуглеродного покрытия.

Показано положительное влияние пироуглеродного покрытия на хидкотекучесть титана, снижение адсорбционной способности форм и их пористости.

Определена структура пироуглерода в зависимости от параметров процесса осаждения.

Практическая ценность работы. Полученные результаты теоретических и экспериментальных исследований позволили разработать технологический процесс и промышленную установку для покрытия пироуглеродом поверхности керамических форм по выплавляемым моделям за счет продувки их внутренней полости углеводородным газом, а также показать возможность успешного применения данных форм для фасонного литья титана.

Реализация работы в промышленности. Промышленное освоение разработанного процесса проводили на ряде предприятий страны при изготовлении фасонных отливок из сплавов титана BT3-1, BT5 и BT9. Анализ титановых отливок, полученных в керамических электрокорундовых формах, покрытых пироуглеродом, показал, что их химсостав соответствует ОСТ 190013-71, а механические свойства ТУ 01-294. При исследовании макро- и микроструктур отливок дефектов металлургического характера обнаружено не было.

Экономическая эффективность работы. Внедрение результатов работы позволило повысить размерную и весовую точность отливок, уменьшить расходы на вспомогательные материалы и электроэнергию, снизить трудоемкость изготовления форм в 3,6 и отливок в 1,45 раза, улучшить условия труда. Экономический эффект от внедрения за счет снижения себестоимости изготовления форм и повышения производительности труда без учета экономии металла составил 56850 руб. С учетом экономии металла и снижения трудоемкости мехобработки отливок экономический эффект составит около 120 тыс.руб.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на 9 различных всесоюзных, республиканских, краевых и областных конференциях, совещаниях, семинарах.

Публикация. По теме диссертации выдано 7 авторских свидетельств, опубликовано 10 статей.

Объем работы. Работа состоит из введения, 5 глав, основных выводов, изложена на 146 страницах машинописного текста, включая 20 таблиц, содержит 55 рисунков, 151 литературный источник отечественных и зарубежных авторов и приложение.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТЛОЖЕНИЯ ПИРОУГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТЕЙНЫХ ФОРМ

Для нахождения оптимальных параметров процесса покрытия керамических литейных форм пироуглеродом необходимо определить микроскопическую скорость реакции и оценить совокупное влияние на нее основных факторов, обуславливающих

взаимосвязь между характеристиками пористой стенки формы, скоростью переноса газообразного реагента из объема формы к ее поверхности, а также скоростью самой химической реакции, протекающей с отложением пироуглерода в порах и на поверхности формы.

Процессы переноса углеводородного газа в форме можно разделить на внешнюю и внутреннюю массопередачи. Перенос углеводородного газа из объема к поверхности формы представляет собой внешнюю массопередачу, а от поверхности вглубь стенки формы внутреннюю.

Вначале был проведен расчет макроскопической скорости реакции в пористых материалах без учета внешней массопередачи. Расчет велся в предположении, что толщина стенки формы является бесконечно большой.

Чтобы не вводить в расчет линейных размеров пор, диффузию углеводородного газа внутрь пористой стенки формы описывали посредством эффективного коэффициента диффузии $/D'/$, определяющего диффузионный поток через площадь свободного сечения пор стенки формы:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D' \cdot \Delta \varphi - f'(\varphi), \quad /1/$$

где φ - концентрация углеводородного газа в некоторой точке стенки формы;

$f'(\varphi) = k' \cdot \varphi^n$ - эффективная скорость реакции, т.е. скорость, отнесенная к единице объема стенки формы, и определяющая количество углеводородного газа, расходуемого в результате реакции за единицу времени $/\tau/$;

k' - эффективная константа скорости реакции;

n - порядок реакции термического разложения углеводородного газа.

Диффузию углеводородного газа в направлении, перпендикулярном к поверхности формы, можно выразить уравнением

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = D' \cdot \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} - k' \cdot \varphi^n, \quad /2/$$

где x - расстояние до рассматриваемой точки от поверхности внутрь стенки формы.

После установления равновесия за счет стационарного распределения концентрации углеводородного газа в стенке

формы можно записать

$$D' \cdot \frac{d^2 \psi}{dx^2} = k' \cdot \psi^n \quad /3/$$

Путем ввода безразмерной концентрации $\psi' = \frac{\psi}{C}$ /4/, где C - концентрация углеводородного газа на поверхности формы, и безразмерной координаты $\psi = x \cdot \sqrt{\frac{k' \cdot C^{n-1}}{D'}}$ /5/ было получено уравнение:

$$\frac{d^2 \psi'}{d\psi'^2} = (\psi')^n \quad /6/$$

Данное дифференциальное уравнение показывает связь между размерной и безразмерной концентрациями. Граничными условиями уравнения будут $\psi' = 1$ при $\psi = 0$ и $\psi' = 0$ при $\psi \rightarrow \infty$.

Количество углеводородного газа, поступающее за единицу времени на единицу свободной поверхности формы $\frac{dm}{d\tau}$ выражается уравнением:

$$\frac{dm}{d\tau} = -D' \left(\frac{d\psi}{dx} \right)_{x=0} \quad /7/$$

Значение $\frac{d\psi}{dx}$ было найдено из решения уравнения /6/ с учетом выражений /4/ и /5/, что позволило определить макроскопическую скорость реакции:

$$\frac{dm}{d\tau} = \sqrt{\frac{2}{n+1}} D' \cdot k' \cdot C^{n+1} \quad /8/$$

Для реакции первого порядка уравнение /8/ примет вид:

$$\frac{dm}{d\tau} = C \cdot \sqrt{D' \cdot k'} \quad /9/$$

При введении в расчет линейных размеров пор имеем:

$$k' = \varepsilon \cdot N \cdot \pi \cdot \delta \cdot k \quad /10/ \quad \text{и} \quad D' = D \cdot \frac{N}{\varepsilon} \cdot \frac{\pi \delta^2}{4} \quad /11/$$

где k - константа истинной скорости гетерогенной реакции образования пироуглерода, определяемая экспериментально;

ε - коэффициент извилистости пор;

N - число пор на единицу поверхности формы;

δ - средний диаметр пор;

D - коэффициент диффузии.

С учетом геометрических характеристик пористой стенки

формы уравнение макроскопической скорости реакции для внутренней диффузионной области принимает вид

$$\frac{dm}{dt} = 2c\phi \cdot \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}, \quad /12/$$

где ϕ - пористость формы.

При определенных условиях макроскопическая скорость реакции в пористой стенке формы может стать настолько большой, что процесс в целом начнет лимитироваться массопереносом углеводородного газа из объема к поверхности формы /внешняя диффузионная область/.

Подвод газа к единице поверхности формы за счет диффузионного потока γ выражается через коэффициент массопередачи β по уравнению

$$\gamma = \beta (c_0 - c), \quad /13/$$

где c_0 - концентрация углеводородного газа в объеме формы.

Из условия стационарного распределения концентрации на поверхности формы можно записать

$$\beta (c_0 - c) = 2c\phi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}. \quad /14/$$

Согласно теории подобия из величин коэффициента теплоотдачи и коэффициента массопередачи можно построить только один безразмерный параметр, критерий Нуссельта Nu /:

$$Nu = \frac{\beta \cdot d}{D}, \quad /15/$$

где d - линейный размер.

Для внутренней задачи при турбулентном режиме критерий Nu имеет следующую зависимость от критериев Рейнольдса Re / и Прандтля Pr /:

$$Nu = 0.021 Re^{0.8} \cdot Pr^{0.43}. \quad /16/$$

Следовательно, коэффициент массопередачи можно описать уравнением:

$$\beta = \frac{Nu D}{d} = \frac{0.021 Re^{0.8} \cdot Pr^{0.43} \cdot D}{d}. \quad /17/$$

Тогда уравнение /13/ примет вид

$$\frac{Nu D}{d} (c_0 - c) = 2c\phi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}. \quad /18/$$

Отсюда значение концентрации углеводородного газа /С/ на поверхности формы определится зависимостью

$$C = \frac{\frac{NuD}{d}}{\frac{NuD}{d} + 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}} \cdot C_0 \quad /19/$$

Подставляя значение С в уравнение /11/, имеем

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{\frac{NuD}{d} \cdot 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}}{\frac{NuD}{d} + 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}} \cdot C_0 \quad /20/$$

Данное уравнение описывает макроскопическую скорость процесса в целом с учетом массопереноса углеводородного газа как в объеме формы, так и непосредственно в ее пористой стенке. С помощью данного уравнения можно определить, в какой области протекает процесс и что лимитирует отложение пироуглерода.

Если $\frac{NuD}{d} \ll 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$, то выражением $\frac{NuD}{d}$ в знаменателе можно пренебречь, и скорость реакции будет определяться массопереносом углеводородного газа из объема к поверхности формы.

Тогда уравнение макроскопической скорости примет вид:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{NuD}{d} \cdot C_0 \quad /21/$$

Процесс протекает во внешней диффузионной области и его скорость пропорциональна коэффициенту диффузии, концентрации углеводородного газа, а также скорости газового потока в степени 0,8.

При $\frac{NuD}{d} \approx 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$ реакция протекает в переходной области, и наблюдаемая скорость отложения пироуглерода будет одновременно зависеть как от процессов массопереноса в объеме, так и в пористой стенке формы. Процесс в данном случае описывается уравнением /20/.

Если $\frac{NuD}{d} \gg 2\Phi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$, то согласно уравнению /19/ концентрации углеводородного газа в объеме и на поверхности формы одинаковы, т.е. $C = C_0$. Это внутренняя диффузионная область. Скорость реакции определяется уравнением /12/ и зависит от пористости формы, диаметре пор, коэффициента диффузии и константы скорости. В данном случае расход газов на скорость реакции влияния не оказывает.

Следует также отметить, что в случае $\frac{NuD}{d} \gg 2\Phi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$ когда глубина эффективного проникновения реакции $\chi = \frac{1}{2E} \sqrt{\frac{D \cdot \delta}{k}}$ в стенку формы меньше отдельного зерна наполнителя, можно считать, что процесс протекает как бы на непористом материале и его скорость будет определяться чисто кинетическими закономерностями реакции /кинетическая область/.

С целью экспериментального нахождения основных кинетических закономерностей процесса отложения пироуглерода, установления возможности применения результатов теоретического анализа для практических расчетов, а также отработки оптимальных параметров процесса и определения возможности использования керамических форм, покрытых пироуглеродом, для фасонного литья титана была разработана специальная методика исследований.

Суть методики заключается в пропуске в определенных количествах и соотношениях углеводородного и инертного газов через нагретый до заданных температур /800-1200°C/ кварцевый реактор, в изотермическую зону которого устанавливают подложку из дисперсных огнеупорных материалов, например электрокорунда, маршалита и др.

В качестве углеводородного газа использовали пропан, который добывается в больших количествах, отличается высокой чистотой и относительно низкой термической устойчивостью, а в качестве инертного аргон марки А ГОСТ 10157-52.

С целью турбулизации газового потока, обеспечивающего наибольшую скорость массопереноса, впрыск газов в реактор производили через турбулизатор. Контроль за расходом газов осуществляли ротаметрами типа РС. Расход газовой смеси изменялся от $3,3 \cdot 10^{-5}$ до $60 \cdot 10^{-5}$ м³/с, весовая концентрация

пропана от $9,3 \cdot 10^{-3}$ до $74 \cdot 10^{-3}$ кг/м³, а его удельный расход на 1 м² поверхности раздела фаз от $0,15 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ м³/м²·с.

Влияние различных параметров на скорость процесса определяли по количеству осажденного на дисперсной подложке пироуглерода.

Для покрытия пироуглеродом опытных форм, изготовленных по выплавляемым моделям, их нагревали в печи до заданных температур и продували смесью углеводородного и инертного газов. Плавку и заливку форм сплавами титана ВТЗ-1, ВТ5, ВТ9 производили в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.

Наличие альфированного слоя на поверхности опытных отливок определяли методом замера микротвердости на приборе ПИТ-3 и путем травления.

В процессе исследований было установлено, что при термическом разложении углеводородных газов в реакционном пространстве наряду с пироуглеродом может образовываться сажа. Это связано с некоторым критическим значением концентрации углеводородного газа в смеси с инертным. Однако критическая концентрация не является физической константой данного углеводородного газа, а зависит от остальных параметров процесса: температуры, расхода и давления газов, величины реакционного пространства, его геометрической формы и др.

Особенно заметно сдвигает процесс термического разложения углеводородных газов в сторону сажеобразования повышение газового давления. В интервале температур 800-1200°C и избыточном давлении до 80 мм рт.ст. наиболее устойчивая область, в которой вероятность протекания процессов сажеобразования наименьшая, наблюдается при концентрации пропана не более 8% объемн.

Для определения чисто кинетических закономерностей /константы скорости, энергии активации, порядка реакции/ термического разложения пропана, протекающего с отложением пироуглерода, с целью исключения влияния диффузии в порах, процесс вели на непористой поверхности кварцевой трубки с внутренним диаметром 18-20 мм. При этом соблюдали условие, чтобы $\beta \gg k$, т.е. скорость реакции /V/ не зависела от расхода газовой смеси /кинетическая область/.

Экспериментально установлено /рис.1/, что реакция терм-

ческого разложения пропана в интервале температур 800 - 1200°C имеет первый порядок по концентрации углеводородного газа. При этом, энергия активации процесса E составляет 29,3 ккал/моль /рис.2/.

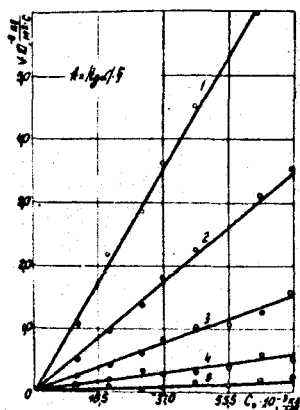


Рис.1. Зависимость скорости отложения пироуглерода от концентрации пропана: 1-1200°C; 2-1100°C; 3-1000°C; 4-900°C; 5-800°C

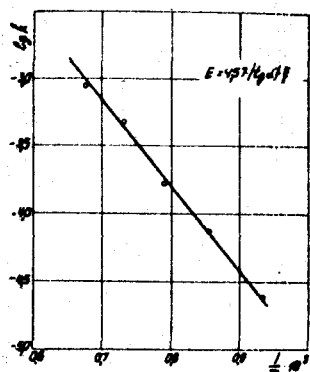


Рис.2. Зависимость $\lg k$ от обратной температуры $1/T$ - угол наклона прямой к оси абсцисс; F - масштабный коэффициент/

Проведенные исследования позволили также определить константу скорости реакции :

$$k = 192 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{29300}{RT}}, \quad /22/$$

где R - газовая постоянная,
 T - абсолютная температура.

Теоретический расчет коэффициента массопередачи по уравнению /17/ показал, что даже при температуре 1200°C его значения на порядок превышают константу скорости. Таким образом, полученные результаты подтверждают, что при поставленных условиях эксперимента реакция протекает в кинетической области.

При нанесении пироуглерода на пористую поверхность важно было определить влияние геометрических характеристик пористой подложки на скорость и области протекания реакции термического разложения пропана.

Установлено /рис.3/, что в интервале температур 800-1200°C на подложках с эффективным диаметром пор 16-64 мкм процесс может протекать во внешней диффузионной или переходной областях.

Экспериментально подтверждено, что во внешней диффузионной области скорость реакции отложения пироуглерода имеет нулевой порядок по общему давлению и пропорционально, как и критерий Nu , числу Re , а, следовательно, и скорости газового потока в степени 0,8.

С повышением расхода газов / Q / зависимость скорости отложения пироуглерода от расхода уменьшается и процесс начинает протекать в переходной области.

В данной области интенсификация процесса за счет увеличения расхода нецелесообразна, т.к. скорость реакции мало зависит от расхода и его повышение приводит к уменьшению выхода пироуглерода из единицы объема пропана.

Исследования показали, что чем ниже температура, тем при меньших расходах газа процесс начинает протекать в переходной области. Это объясняется тем, что температурная зависимость константы скорости значительно выше, чем коэффициента диффузии. Поэтому с понижением температуры величина $2\varphi\sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$ убывает быстрее, чем $\frac{NuD}{d}$ и их значения становятся соизмеримыми при более низких расходах газовой смеси.

При применении более дисперсной подложки внешняя диффузионная область сохраняется до больших расходов газовой смеси. Это вызвано тем, что при заданной температуре значительные величины $2\varphi\sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$ с уменьшением эффективного диаметра пор увеличивается. Поэтому значение коэффициента массопереноса становится соизмеримым с величиной $2\varphi\sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$ при

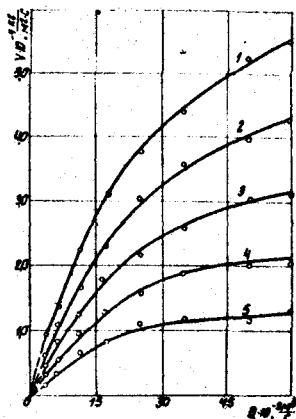


Рис.3. Зависимость скорости отложения пироуглерода от расхода газов на подложке с $\delta = 64 \text{ мкм}$: 1-1200°C; 2-1100°C; 3-1000°C; 4-900°C; 5-800°C

Больших расходах газовой смеси. С целью сопоставления теоретических результатов с опытными данными были экспериментально определены значения коэффициента массопередачи. Установлено, что во внешней диффузионной области экспериментальные значения коэффициента массопередачи соответствуют теоретическим. С повышением расхода газов, когда процесс начинает протекать в переходной области, константа наблюдаемой скорости k^* / начинает удовлетворительно совпадать с величиной $\frac{NuD}{d} \cdot 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}} / \frac{NuD}{d} + 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}}$. Расхождение между теоретическими и экспериментальными данными не превышало $\pm 12\%$.

В зависимости от области протекания процесса влияние температуры на ее скорость будет различным (рис. 4). Во внешней диффузионной области температурный коэффициент реакции в 1,7 раза ниже, чем в переходной. Из-за разных температурных зависимостей значения кажущейся энергии активации также различны и составляют для внешней диффузионной и переходной областей 7,1 и 12,0 ккал/моль соответственно.

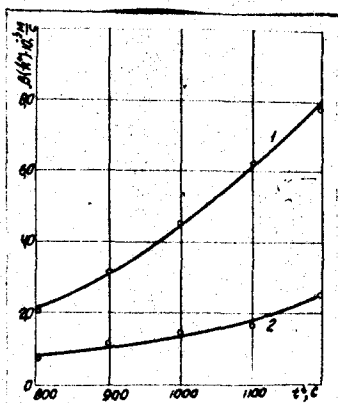


Рис. 4. Зависимость коэффициента массопередачи /2/ на наблюдаемой константы скорости реакции /1/ от температуры
 который для серийных электрокорундовых форм с приведенным диаметром 4 см составляет 1,2-2,0 см³/мин на 1 см² поверхности формы.

В процессе работы было установлено, что для получения качественного покрытия форм пироуглеродом требуется непрерывное и равномерное омывание всей внутренней поверхности форм газовым потоком, что достигается созданием в определенных местах формы специальных вентиляционных отверстий диаметром 4-5 мм.

Процесс покрытия литейных форм пироуглеродом целесообразно вести в переходной области при температурах 1050-1150°C и концентрации пропана 3-5% объемн.

Определение оптимального расхода газовой смеси производится исходя из удельного расхода пропана,

В зависимости от геометрических размеров форм корректировка удельного расхода пропана производится из условий сохранения постоянства коэффициента массопередачи.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры процесса и разработать технологию покрытия керамических литейных форм пироуглеродом.

Кроме того, проведенные исследования способствовали разработке процессов по нанесению пироуглерода на поверхность дисперсных частиц, набивных форм и стержней, показали возможность применения пироуглерода для покрытия металлопроводов и плавильных тиглей, а также защиты отливок от обезуглероживания.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КЕРАМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ С ПИРОЛИТИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ И ПОВЕРХНОСТЬЮ ОТЛИВКИ

Под действием тепла заливаемого металла пироуглерод может вступать во взаимодействие с материалом формы, а образующиеся продукты реакций с поверхностью отливки.

В настоящее время для производства литья по выплавляемым моделям наиболее широкое применение нашли формы, изготовленные из маршалита, электрокорунда и силлиманита. С целью изучения возможности применения данных керамических форм, покрытых пироуглеродом, для литья титана был проведен термодинамический анализ 44 химических реакций, которые могут протекать в формах после заливки металла.

Вероятность и направление протекания реакций в интервале температур 1000–2500°K при стандартном давлении определяли путем расчета изменения изобарно-изотермического потенциала и констант равновесия.

Установлено, что взаимодействие пироуглерода с SiO_2 термодинамически возможно при температурах выше 1720°K с образованием SiC и CO . С повышением температуры $> 2120^\circ\text{K}$ наиболее вероятной становится реакция, продуктами которой являются газообразные SiO и CO . Взаимодействие пироуглерода с Al_2O_3 становится термодинамически возможным при температурах выше 2230°K, в результате которого образуются Al_4C_3 и CO . При температурах $> 2300^\circ\text{K}$ предпочтительнее

образование газообразных Al_2O_3 и CO . Силлиманит может вступать во взаимодействие с пироуглеродом при температурах выше $1830^{\circ}K$ по реакции, продуктами которой являются SiO_2 , Al_2O_3 и CO .

В связи с тем, что заливка форм титаном происходит в вакууме $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст./ равновесие реакций, протекающих с образованием газовой фазы, будет сдвигаться в сторону более низких температур. Поэтому был проведен термодинамический анализ химических реакций с учетом вакуума. Расчет изменения изобарно-изотермического потенциала в данном случае вели по уравнению изотермы Вант-Гоффа.

Установлено, что в вакууме $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст./ температура начала возможного взаимодействия снижается для маршалиита на $650^{\circ}K$, электрокорунда на $860^{\circ}K$ и силлиманита на $810^{\circ}K$.

Взаимодействие пироуглерода с SiO_2 термодинамически возможно при температурах выше $1070^{\circ}K$ по реакциям, продуктами которых являются Si , SiC , SiO , CO и CO_2 . Протекающие реакции пироуглерода с Al_2O_3 может осуществляться при температурах $> 1360^{\circ}K$ с образованием Al , Al_2O , AlO , Al_4C_3 , CO и CO_2 . Взаимодействие силлиманита с пироуглеродом становится возможным при температурах выше $1020^{\circ}K$ и протекает с образованием SiC , Al_4C_3 , SiO , Al_2O , AlO и CO .

При этом может протекать повторное взаимодействие пироуглерода с продуктами реакций, в результате которого получаются SiC , Al_4C_3 , Al , Si и CO .

В свою очередь термодинамически вероятно взаимодействие залитого титана с продуктами реакций пироуглерода и огнеупорных окислов, которое приводит к образованию TiC и окислению поверхности отливки до TiO и TiO_2 .

Однако следует учитывать, что наряду с термодинамической вероятностью, возможность протекания реакций взаимодействия керамической формы с пироуглеродом и отливкой во многом зависит от толщины и характера пироуглеродного покрытия на поверхности формы.

Проведенные микроскопические исследования показали, что в зависимости от условий проведения процесса покрытия, а также материала и свойств формы характер отложений пироуглерода на ее поверхности может быть различным:

- зерно огнеупорного наполнителя частично покрыто пленкой пироуглерода;
- в пленке пироуглерода, покрывающей зерно наполнителя и поверхность формы, имеются сквозные микротрещины;
- зерно огнеупорного наполнителя и поверхность формы полностью покрыты сплошной пленкой пироуглерода.

Получение качественных титановых отливок без альфированного слоя в основном обеспечивает пироуглеродное покрытие, указанное в третьем варианте.

В том случае, когда нарушение сплошной пленки пироуглерода наблюдается только на зернах наполнителя, важную роль начинают играть толщина и сплошность пленки пироуглерода непосредственно на поверхности формы, которая препятствует подводу продуктов реакций взаимодействия к поверхности отливки.

Поэтому для получения качественных титановых отливок без альфированного слоя пироуглеродное покрытие на поверхности формы должно обладать сплошностью и достаточной толщиной, а форма изготавливаться из материалов наиболее устойчивых к взаимодействию с пироуглеродом, и, имеющих близкие к нему значения коэффициентов термического расширения $/\sim 8 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹/, например электрокорунда.

Для практического подтверждения результатов термодинамического анализа и микроскопических исследований были изготовлены по выплавляемым моделям маршалитовые, силлиманитовые и электрокорундовые формы, которые покрывали пироуглеродом по установленным оптимальным параметрам. Продолжительность процесса покрытия изменялась от 30 до 60 мин.

Установлено, что для получения титановых отливок без альфированного слоя продолжительность процесса покрытия пироуглеродом маршалитовых и силлиманитовых форм примерно в 2 раза выше чем электрокорундовых. Полученные данные подтверждают вывод о том, что наиболее устойчивым к взаимодействию с пироуглеродом является электрокорунд.

Следовательно, использование электрокорунда в качестве огнеупорного материала для изготовления литейных форм способствует уменьшению вероятности образования на поверхности отливок альфированного слоя.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ, ПОКРЫТОЙ ПИРОУГЛЕРОДОМ, И ЕГО СТРУКТУРЫ

С целью оценки технологических свойств керамической формы, покрытой пироуглеродом, было определено влияние пироуглеродного покрытия на прочностные свойства формы, ее адсорбционную способность и пористость, а также жидкотекучесть металла.

Прочностные свойства форм, покрытых и непокрытых пироуглеродом, оценивали по стандартным образцам на изгиб, которые изготавливали по выплавляемым моделям из электрокорунда согласно принятой на предприятиях технологии.

Покрытие образцов пироуглеродом вели при оптимальных параметрах в специально изготовленной форме из стали 8И-435. Продолжительность процесса составляла 30, 60 и 90 мин. Анализ полученных данных показал, что в связи с небольшой глубиной объемного уплотнения образца, порядка 0,7-1,2 мм, пироуглеродное покрытие не оказывает существенного влияния на прочностные свойства электрокорундовых форм, изготовленных по выплавляемым моделям.

Наличие на поверхности форм пироуглеродного покрытия приводит к значительному изменению ее шероховатости, пористости и смачиваемости расплавом, что может оказывать влияние на жидкотекучесть титана.

Определение влияния пироуглеродного покрытия на пористость поверхности керамических форм в зависимости от параметров процесса осаждения производили по специальной методике, основанной на том, что в порах материала, заполненных жидкостью, например спиртом, действуют капиллярные силы, удерживающие жидкость. Для преодоления данных сил необходимо создать определенное давление газа, величина которого зависит от диаметра пор.

В качестве исходных образцов использовали образцы на газопроницаемость, изготовленные по выплавляемым моделям.

Установлено, что максимальный диаметр пор электрокорундовых форм, изготовленных по серийной технологии, составляет 20-35 мкм.

При оптимальных параметрах процесса за 20-30 мин. достигается полное покрытие пор поверхности форм отложившимся

пироуглеродом, что приводит к снижению шероховатости поверхности, а также способствует предотвращению взаимодействия залитого титана с газами, образующимися в результате реакции пироуглерода с огнеупорными окислами.

Оценку влияния пироуглеродного покрытия на практическую жидкотекучесть титана производили на специальных формах - образцах, представляющих собой набор каналов диаметром 7,6; 5,2 и длиной 130 мм. Заливку электрокорундовых форм - образцов, покрытых и непокрытых пироуглеродом, производили сплавом ВТ9 стационарно. Опыты показали, что пироуглеродное покрытие увеличивает жидкотекучесть титана в 1,6-1,8 раза. Повышение жидкотекучести титана, по-видимому, объясняется лучшей смачиваемостью углеродной поверхности жидким титаном по сравнению с керамической и отсутствием активного взаимодействия между заливаемым металлом и формой, приводящего к образованию газовой фазы.

В связи с изменением природы материала, находящегося в контакте с заливаемым металлом, необходимо было исследовать влияние пироуглерода на адсорбционную способность форм. Для сравнения, в качестве исходных материалов использовали дисперсный графит и микропорошок электрокорунда, часть которого покрывали пироуглеродом. Навески материалов имели одинаковую поверхность, равную $1,6 \text{ м}^2$. Установлено, что наиболее высокой адсорбционной способностью обладает графит, который адсорбирует газов в 3,0 - 4,8 раза больше чем электрокорунд и пироуглерод. Это объясняется сильно развитой внутренней пористостью зерен графита, приводящей к увеличению поверхности, на которой могут адсорбироваться газы.

С целью определения влияния параметров процесса осаждения на качество пироуглеродного покрытия были проведены специальные рентгеноструктурные и микроскопические исследования.

Установлено, что повышение температуры и расхода газа приводит к уменьшению межслоевого расстояния и увеличению размеров кристаллитов, т.е. к большему упорядочению структуры. С повышением продолжительности процесса осаждения размеры кристаллитов увеличиваются. В плоскости напластования пироуглерод представляет собой несколько деформированные сферо-

литы диаметром от 3 до 11 мкм. С увеличением расхода газа, температуры и продолжительности процесса диаметр сферолитов возрастает. В сечении, перпендикулярном плоскости осаждения, пленка пироуглерода толщиной 10–20 мкм имеет смешанную волокнисто-зернистую структуру, которая с увеличением ее толщины приобретает чисто волокнистое строение.

Таким образом, проведенные исследования позволили определить влияние пироуглеродного покрытия на технологические свойства электрокорундовых форм, изготовленных по выплавляемым моделям, и показать возможность их успешного применения для фасонного литья титана.

ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Опытно-промышленные испытания разработанного технологического процесса покрытия литейных керамических форм пироуглеродом проводили на ряде предприятий страны.

Керамические формы по выплавляемым моделям изготавливали из электрокорунда 10–13 слойными по принятой в цехах технологии. Отношение приведенной площади формы к площади выходных отверстий изменялось от 25 до 40.

Для нанесения пироуглерода на поверхность литейных форм была разработана промышленная установка. Покрытие форм пироуглеродом производили по установленным оптимальным параметрам.

Продолжительность процесса продувки форм изменялась от 0,5 до 1,5 часов в зависимости от толщины стенки отливки. При толщине стенки отливки Δ до 30 мм оптимальное время T обработки составляет 0,5 часа, при $30 < \Delta < 70$ мм $T = 0,5$ –1 час и при $70 < \Delta < 100$ мм $T = 1,0$ –1,5 часа.

Покрытые на установке пироуглеродом керамические электрокорундовые формы заливали сплавами титана ВТЗ-1, ВТ5 и ВТ9 в вакуумных гарнисажно-дуговых печах ВДЛ-2 и ВДЛ-5. Число оборотов центробежного механизма составляло 180–230 об/мин, а вакуум в печи $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Все отливки были подвергнуты полному металлургическому анализу, который показал, что их химсостав соответствует ОСТ 190013-71, а механические свойства ТУ 01-294. При исследовании макро- и микроструктур отливок дефектов металлургического характера обнаружено не

было. Величина макрозерна соответствовала 6-7 баллу шкалы ВИАМ. Альфированный слой отсутствовал. Качество отливок полностью соответствовало ТУ 01-294.

Разметка отливок показала, что при применении для фасонного литья титана керамических форм, покрытых пироуглеродом, проектирование литых заготовок и модельной оснастки для них следует производить по классам точности ЛТЗ, ЛТ4 нормами АН 1026-55.

Таким образом, опытно-промышленные испытания подтвердили результаты проведенных исследований о целесообразности применения керамических форм, покрытых пироуглеродом, для фасонного литья титана и позволили внедрить разработанный процесс в производство.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Разработана методика исследований, которая экспериментальным путем позволила установить основные кинетические закономерности реакции термического разложения пропана и области протекания процесса в зависимости от совокупного влияния различных факторов, определить энергию активации, константу скорости и порядок реакции, отработать оптимальные параметры процесса.

2. Теоретически и экспериментально установлено, что процесс отложения пироуглерода на поверхности литейных форм может протекать в одной из 4-х областей: внешней диффузионной, переходной, внутренней диффузионной и кинетической. Для первых трех областей макроскопическая скорость процесса в общем случае описывается уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = \frac{NuD}{d} \cdot 2\varphi \sqrt{\frac{D \cdot k}{\delta}} \cdot C_0,$$

а в кинетической области уравнением:

$$\frac{dm}{dt} = 192 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{29300}{RT}} \cdot C_0.$$

Во всех четырех областях реакция имеет первый порядок по концентрации углеводородного газа. В зависимости от области протекания реакции энергия активации различна и сос-

тавляет для внешней диффузионной, переходной и кинетической областей 7,1; 12,0 и 29,3 ккал/моль соответственно.

Для обеспечения максимальной скорости массопереноса углеводородного газа из объема к поверхности формы газовый поток должен находиться в турбулентном режиме.

3. Процесс покрытия литейных керамических форм пироуглеродом целесообразно вести в переходной области, при температурах 1050–1150°C и концентрации углеводородного газа 3–5% объемн. Определение оптимального расхода газовой смеси следует производить исходя из удельного расхода пропана 1,2–2,0 см³/мин на 1 см² поверхности формы. С учетом геометрических размеров форм оптимальный удельный расход углеводородного газа определяется из условий сохранения постоянства коэффициента массопередачи.

4. Сажеобразование связано с некоторым критическим значением концентрации углеводородного газа в смеси с инертным. Однако концентрационный порог не является физической константой данного газа, а зависит от температуры, давления, расхода и других параметров. Для разрабатываемого процесса предельная концентрация пропана, исключая сажеобразование, составляет не более 6% объемн.

5. Рентгеноструктурный и микроскопический анализы показали, что технологические параметры процесса осаждения оказывают значительное влияние на структуру образующегося пироуглерода и приводят к изменению межслоевого расстояния, размеров кристаллитов, а также плотности пироуглерода и диаметра сферолитов. В зависимости от параметров процесса образцы пироуглерода имеют межслоевое расстояние 3,455–3,479 Å и размеры кристаллитов порядка 31–46 Å.

6. При заливке титана может протекать химическое взаимодействие керамической формы с пироуглеродом и поверхностью отливки. Термодинамический анализ показал, что при стандартном давлении взаимодействие пироуглерода с маршалитовыми, сидлиманитовыми и электрокорундовыми формами возможно при температурах выше 1720, 1830 и 2230°K, а в вакууме 10⁻³ мм рт.ст. при температурах выше 1070, 1020 и 1350°K соответственно.

7. В интервале температур 1000–2500°K окисление титана возможно практически всеми газообразными продуктами реакции

взаимодействия пироуглерода и огнеупорных окислов формы. Теоретические и экспериментальные данные показали, что для исключения образования на поверхности отливок альфированного слоя целесообразно изготавливать формы из электрокорунда как наиболее устойчивого к взаимодействию с пироуглеродом при стандартном давлении и в вакууме.

8. Наряду с термодинамической вероятностью протекание реакций взаимодействия во многом зависит от характера и толщины пироуглеродного покрытия на поверхности формы. С увеличением толщины пироуглеродного покрытия и повышения его сплошности вероятность окисления поверхности отливки продуктами взаимодействия пироуглерода с материалом формы уменьшается. Экспериментально установлено, что пленка пироуглерода в 40 мкм предотвращает образование альфированного слоя на отливках с толщиной стенки до 70 мм.

9. Исследования технологических свойств литейных форм показали, что пироуглеродное покрытие способствует повышению жидкотекучести титана в 1,6-1,8 раза, уменьшению пористости поверхности формы и не оказывает влияния на прочность электрокорундовых форм, изготовленных по выплавляемым моделям.

Электрокорундовые формы, покрытые пироуглеродом, адсорбируют газов из атмосферы в 4-5 раз меньше, чем графитовые, что существенно снижает вероятность порожения титановых отливок газами.

10. Разработан технологический процесс и промышленная установка для покрытия поверхности литейных форм пироуглеродом.

Применение данных форм для фасонного литья титана позволяет полностью исключить использование дисперсных графитовых огнеупорных материалов и операции по их приготовлению, ликвидировать высокотемпературную вакуумную прокалку форм, повысить размерную и весовую точность отливок с классов ЛТ6, ЛТ7 до ЛТ3, ЛТ4 по АН 1026-55, уменьшить на 24,7-25% расходы на вспомогательные материалы и электроэнергию, снизить трудоемкость изготовления форм в 3,6 и отливок в 1,45 раза, улучшить санитарно-гигиенические условия труда.

11. Экономический эффект от внедрения керамических форм, покрытых пироуглеродом, для фасонного литья титана только по 26 наименованиям отливок составил за счет снижения себестоимости изготовления форм и повышения производительности труда

без учета экономии металла 56850 руб. С учетом экономии металла экономический эффект составит около 120 тыс. рублей.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

1. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Шадрин В.А. Покрытие форм и стержней пироуглеродом. - "Совершенствование технологии литейного производства", Пермь, 1972.
2. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Шадрин В.А. Применение керамических форм, покрытых пироуглеродом, для литья тугоплавких металлов и сплавов. - "Новые формовочные материалы в литейном производстве", Волгоград, 1972.
3. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Косинцев В.А. Авт.свид. №384618. - "Бюлл. изобр.", 1973, №25.
4. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Шадрин В.А. Авт.свид. №403937. - "Бюлл. изобр.", 1973, №43.
5. Александров В.М., Кулаков Б.А., Иванов Б.Г., Коробов ГВ. Злобин В.М.: Исследование влияния статического давления газов на скорость отложения пироуглерода. Тезисы II Всесоюзной межвузовской конференции, Челябинск, 1973.
6. Александров В.М., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Коновалов В.И., Барвинский В.А., Аверьянов Е.Ф. Методика изучения процессов термического разложения углеводородных газов при покрытии литейных форм пироуглеродом. Тезисы II Всесоюзной межвузовской конференции, Челябинск, 1973.
7. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Шадрин В.А. Получение отливок из тугоплавких металлов и сплавов в формах с покрытием из пиролитического углерода. - "Литейное производство", 1973, №6. /Статья опубликована в *Gießerei-technik*, №12, 1973/.
8. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Шадрин В.А. Авт.свид. №426741. - "Бюлл. изобр.", 1974, №17.
9. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Коновалов В.И., Барвинский В.А., Аверьянов Е.Ф. - К вопросу взаимодействия пироуглерода с керамическими формами. Тезисы II Всесоюзной межвузовской конференции, Челябинск, 1973.

10. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Иванов Б.Г., Шадрин В.А. Установка для покрытия форм пиролитическим углеродом. - "Литейное производство", 1974, №2.

11. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Барвинский В.А. Авт.свид. №475529. - "Бюлл.изобр.", 1975, №3.

12. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Барвинский В.А., Аверьянов Е.Ф., Коновалов В.И. Реакции в керамической форме, покрытой пироуглеродом, при заливке титана. - "Литейное производство", 1974, №8.

13. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Барвинский В.А. Авт.свид. №459300. - "Бюлл.изобр.", 1975, №5.

14. Васин Ю.П., Александров В.М., Кулаков Б.А. Некоторые вопросы теории процесса отложения пироуглерода на поверхности литейных форм и стержней. - "Прогрессивные методы изготовления литейных форм", Челябинск, 1975.

15. Александров В.М., Васин Ю.П., Кулаков Б.А., Логиновский А.Н., Барвинский В.А., Аверьянов Е.Ф., Коновалов В.И. Авт.свид. №480495. - "Бюлл.изобр.", 1975, №30.

16. Александров В.М., Васин Ю.П., Цайзер Г.Г., Кулаков Б.А., Березовский Ф.М., Логиновский А.Н., Аверьянов Е.Ф., Гришин В.Г. Положительное решение по заявке №2025032/22 "Способ защиты отливок от обезуглероживания".

17. Александров В.М., Цайзер Г.Г., Кулаков Б.А., Аверьянов Е.Ф., Гришин В.Г., Березовский Ф.М., Логиновский А.Н., Абрисимов Ю.А. Способ защиты отливок, изготавливаемых по выплавляемым моделям, от обезуглероживания. - "Прогрессивные методы изготовления литейных форм", Челябинск, 1975.

Материалы диссертации доложены:

1. На областном семинаре "Современные способы улучшения формовочных смесей и качества отливок", Челябинск, 1971.

2. На краевой научно-технической конференции "Прогрессивные технологические процессы в литейном производстве", Комсомольск - на - Амуре, 1971.

3. На УШ научно-технической конференции "Совершенствование технологии литейного производства", Пермь, 1972.

4. На II научно-технической конференции ИПИЛ АН УССР "Прогрессивные решения технологических проблем в литейном производстве", Киев, 1972.

5. На 26 Всесоюзно-технической конференции литейщиков, Харьков, 1973.

6. На II Всесоюзной межвузовской научно-технической конференции "Прогрессивные методы изготовления литейных форм", Челябинск, 1973.

7. На 26 юбилейной научно-технической конференции, посвященной 30-летию ЧПИ, Челябинск, 1973.

8. На 27 научно-технической конференции ЧПИ, Челябинск, 1974.

9. На совещании АН СССР по проблеме "Развитие методов и процессов образования литейных форм", Москва, 1975.