



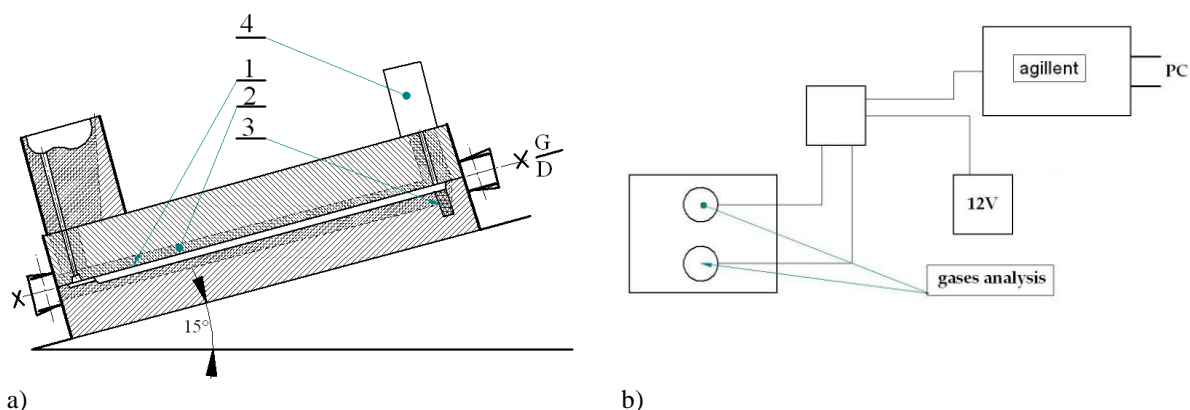
ZMIANY ATMOSFERY GAZOWEJ FORMY ODLEWNICZEJ PODCZAS ZALEWANIA STOPAMI ŻELAZA

1. WPROWADZENIE

W licznych opracowaniach [1,2,4,5 itp.] stwierdzono, że w zetknięciu z atmosferą formy odlewniczej, stopy żelaza ulegają silnemu utlenieniu, w wyniku czego tworzą się różnorodne wady odlewów, w tym porowatości, nakłucia, odwęglenie itp. Bezpośrednia ocena procesu utleniania napotyka na istotne trudności. Wzrost aktywności tlenu w stopie jest pomijalny, rozpuszczający się tlen tworzy raczej stałe lub ciekłe tlenki, zwłaszcza że następuje obniżenie temperatury, znaczny spadek rozpuszczalności i wzrost powinowactwa tlenu z większością składników stopu żelaza. Ze względu na ograniczony czas procesu, zjawisko wtórnego utleniania ogranicza się do warstwy powierzchniowej. W badaniach eksperymentalnych tej warstwy stwierdza się obecność licznych wtrąceń niemetalicznych [1,5]. Częściowo pojawiają się one prawdopodobnie w wyniku erozji formy, stąd ich badanie nie daje podstaw dla wiążącej oceny procesu wtórnego utleniania. Także ocena zawartości całkowitego tlenu w metalu poprzez ekstrakcję próżniową nie daje obrazu zjawiska, ponieważ uzyskuje się uśrednione wyniki dla stosunkowo dużej objętości badanych próbek [4]. Dlatego autorzy zdecydowali się badać zjawisko wtórnego utleniania poprzez analizę potencjału utleniającego atmosfery gazowej i analizę termodynamiczną prawdopodobieństwa przebiegu reakcji utleniania i redukcji pomiędzy atmosferą formy a ciekłym stopem.

2. METODYKA BADAŃ

Stanowisko badawcze pokazano na rysunku 1. Formę wykonywano z masy wiązanej bentonitem, wilgotnej, z dodatkiem około 5% pyłu węglowego, oraz bez pyłu węglowego. Część form bez dodatku pyłu węglowego suszono przed zalewaniem. Forma, pochylona pod kątem 15°, była zalewana przez wlewy doprowadzające o wymiarach zapewniających jej wypełnienie w czasie około 10 sekund. W przelewie umieszczono sensory rejestrujące cząstkowe ciśnienia tlenu oraz wodoru w gazach uchodzących przez przelew. Sensorem tlenowym było cyrkonowe ogniwo stężeniowe dostosowane do pomiaru bardzo niskich stężeń tlenu, stanowiące element samochodowej sondy lambda. Dla pomiaru wodoru użyto sensora działającego na zasadzie pellistora rejestrującego zmiany przewodnictwa cieplnego gazu. Sensor dla badań opracowała i wycechowała firma SENSOR GAS w Tychach. Temperaturę gazu określano termoelementem Ni-NiCr. Zapisy sensorów oraz termopary rejestrowano miernikiem Agilent.

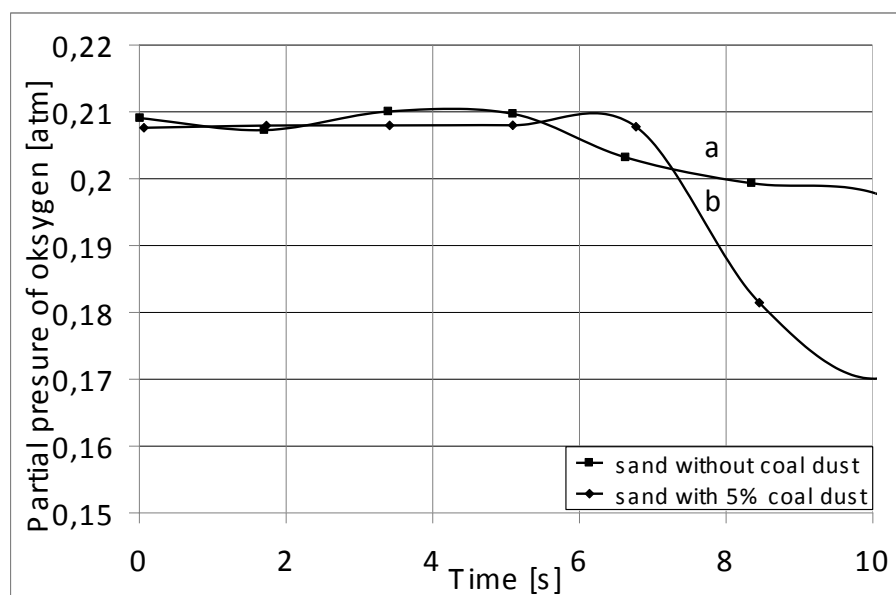


Rys.1. Próbną formą (a) oraz schemat rejestracji wyników pomiarów(b): 1 - górna powierzchnia wnętrza formy, 2 - masa formierska, 3 - próbka do analizy chemicznej, 4 - analizatory gazów.

3. WYNIKI BADAŃ

3.1. Zalewanie żeliwem form suszonych

Rysunek 2 pokazuje zarejestrowaną zmianę ciśnienia cząstkowego tlenu podczas zalewania form suszonych wykonanych z masy bentonitowej (a) i z masy bentonitowej zawierającej 5% pyłu węglowego (b).



Rys.2. Zmiana cząstkowego ciśnienia tlenu podczas zalewania suszonej formy piaskowej.

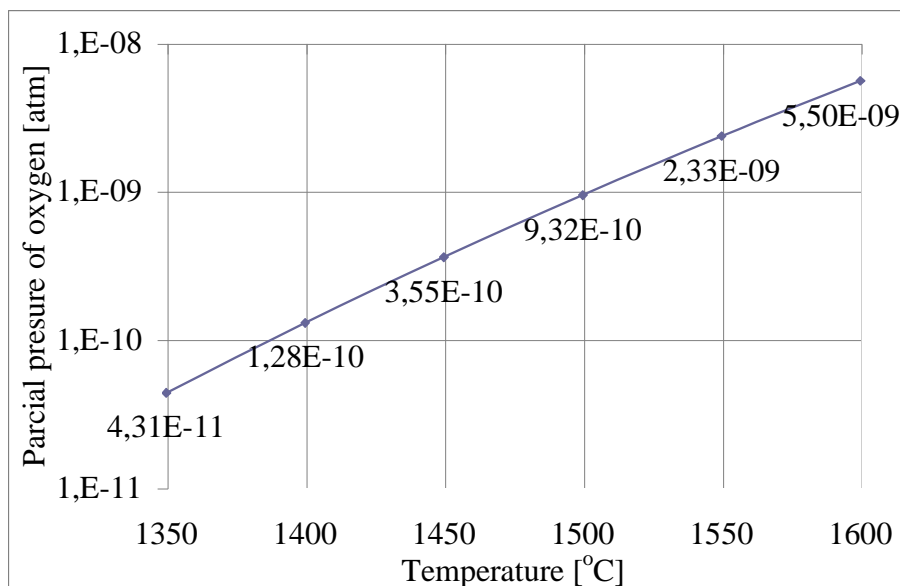
W początkowej fazie zalewania żeliwem forma wypełniona jest powietrzem i ciśnienie cząstkowe tlenu wynosi 0,21atm. Charakter atmosfery jest określony warunkami równowagi:



dla której [6,7]:

$$\Delta G^{\circ} = -123720 - 0,503T \text{ J/mol} \quad (1a)$$

Rys.3 pokazuje wyliczone cząstkowe ciśnienie tlenu, dla warunków równowagi ze stopem nasyconym tlenem w funkcji temperatury. Porównanie z ciśnieniami uzyskanymi z pomiaru wskazuje, że atmosfera pozostaje silnie utleniająca. Niewiele zmienia tu dodatek węgla do masy powodujący spadek ciśnienia cząstkowego tlenu do około 0,16atm. Proces utleniania węgla jest prawdopodobnie ograniczony. Przebiega jedynie na powierzchni wnęki formy gdyż w głębszych warstwach brak jest wystarczającej ilości tlenu dla zarodkowania pęcherzyków gazu na powierzchniach ziaren masy formierskiej.



Rys.3. Cząstkowe ciśnienie tlenu dla warunków równowagi ze stopem nasyconym tlenem w funkcji temperatury.

3.2. Zalewanie form wilgotnych

Nagrzewanie formy wilgotnej powoduje wytworzenie znacznej ilości pary wodnej. Wytworzenie pęcherzyków wymaga ciśnienia przekraczającego 100kPa. Transport poprzez strefę przesuszoną jest izobaryczny, zatem wzrost temperatury powoduje zwiększanie jej objętości. W przypadku formy zawierającej 5% wilgoci po nagraniu do 1000°C objętość pary utworzonej z 1g masy wynosi $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$. Częściowo wnika ona w głąb masy, prowadząc do powstania warstwy przewilżonej, częściowo zaś wydostaje się do wnęki formy wypychając z niej powietrze i praktycznie wypełniając całą wnękę formy. Rys.4 pokazuje, że cząstkowe ciśnienie tlenu w gazach uchodzących przez przelew spada do 0,12 – 0,13atm.

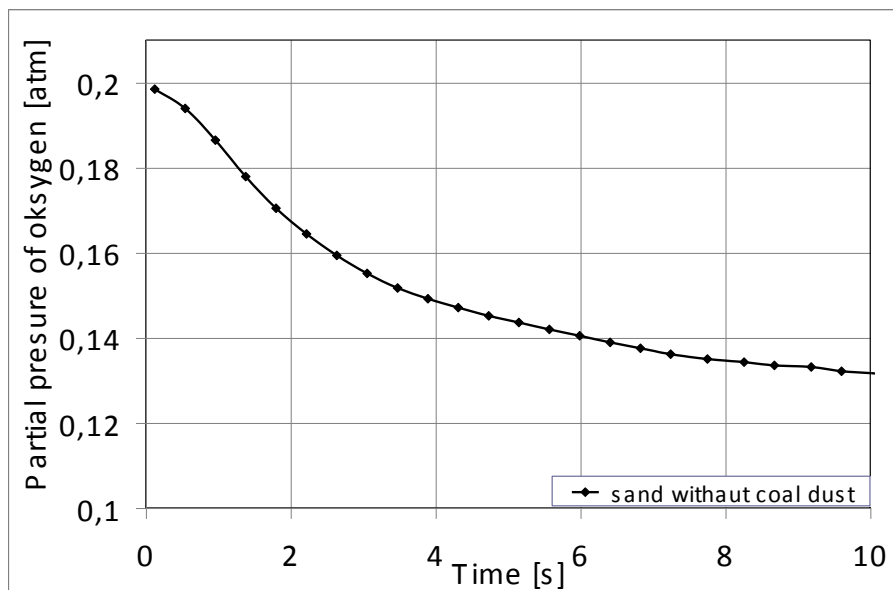
Para wodna utlenia podnosząc się powierzchnię metalu :



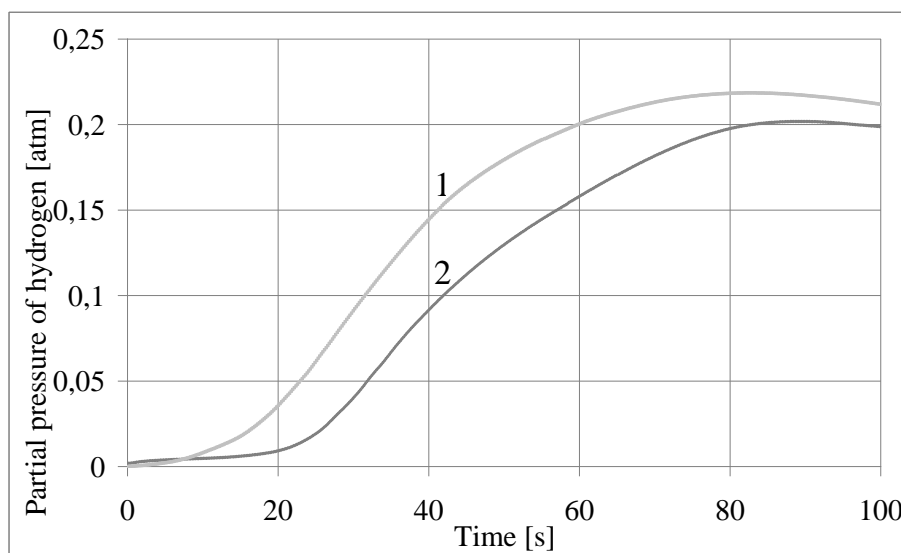
Entalpia swobodna reakcji wynosi [8]:

$$\Delta G^\circ = 58616 - 51,51 T \text{ J/mol} \quad (2a)$$

i w temperaturze ciekłego żeliwa jest silnie ujemna. Zauważa się także znaczne stężenie wodoru w gazach wypływających przez przelew. Pokazuje to rys.5.



Rys.4. Zmiana cząstkowego ciśnienia tlenu podczas zalewania wilgotnej formy piaskowej.



Rys.5. Zmiana cząstkowego ciśnienia wodoru podczas zalewania wilgotnej formy piaskowej.

Należy przypuszczać, że ciśnienie cząstkowe wodoru w obszarze stykającym się z ciekłym metalem będzie zbliżone do będącego w równowadze określonej zależnością (2) a zatem jeszcze wyższe. W tabelicy 1 przedstawiono cząstkowe ciśnienie wodoru i wyliczone stężenia w metalu będące z nimi w równowadze. Zauważa się, że stężenia te zbliżają się do stanu nasycenia. Świadczy to o tym, że można obawiać się przechodzenia wodoru do ciekłego stopu szczególnie przy długim czasie zalewania formy. Rozpuszczający się wodór łatwo wnika do głębszych warstw odlewu ze względu na duży współczynnik dyfuzji i zaczyna się wydzielać podczas krzepnięcia tworząc wady odlewów, w tym nakłucia i drobne pęcherze. Potwierdza to obserwacja z praktyki odlewniczej, gdzie podwyższona zawartość glinu w żeliwie sprzyja tworzeniu się nakłuc.

Tabela 1. Ciśnienie cząstkowe wodoru w atmosferze formy, wyliczone z zależności (2) oraz odpowiadające mu stężenie w ciekłym stopie żelaza.

Temperature [C]	Partial pressure of hydrogen [atm]	Concentration of hydrogen in iron [ppm].
1350	0.971	19.00
1400	0.976	20.49
1450	0.980	21.98
1500	0.983	23.48
1550	0.985	24.98
1600	0.987	26.48

3.3 Zalewanie form wilgotnych z pyłem węglowym

Tworząca się w formie para wodna reaguje z węglem wchodzącym w skład masy:



Entalpia swobodna wynosi [8] :

$$\Delta G^\circ = 84935 - 37,49 T \log T + 18,49 T \quad (3a)$$

Początkowe ciśnienie cząstkowe pary wodnej wynosi 1 atm i:

$$p_{CO_2} = \frac{Kp_{\{H_2O\}}^2}{P_{\{H_2\}}^2} \quad (4)$$

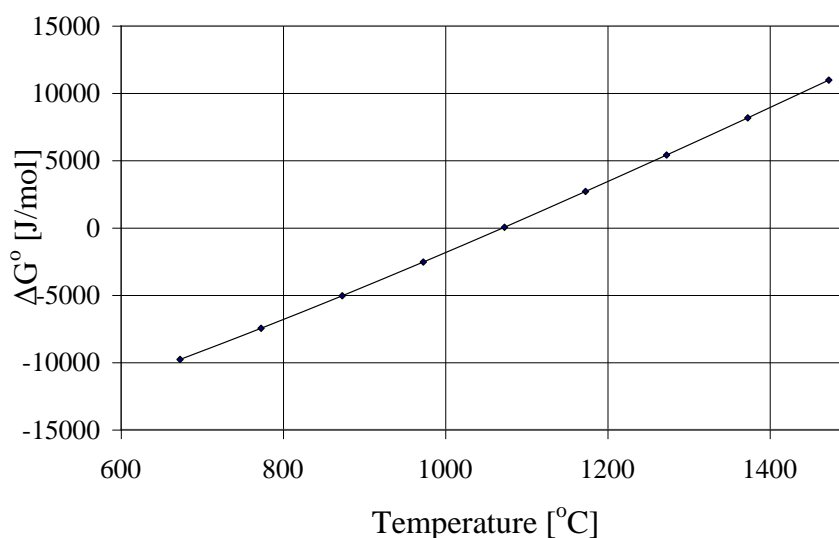
Początkowe ciśnienie wodoru jest bliskie zera ponieważ w temperaturze masy formierskiej dysocjacja pary jest śladowa. W temperaturze 100°C, wyliczone końcowe równowagowe ciśnienie CO₂ sięga 0,9atm. Zarodkowanie CO₂ ułatwia obecność pęcherzyków pary wodnej. W praktyce redukcja pary nie jest całkowita jedynie ze względu na krótki czas procesu i ograniczoną zawartość węgla. Wydzielający się w wyniku redukcji pary wodnej wodór reaguje z pyłem węglowym tworząc węglowodory. Zostało to potwierdzone w badaniach E. Zielińskiego i W. Solarskiego [9]. Można przypuszczać, że największy udział ma metan:



Zmiana entalpii swobodnej towarzysząca temu procesowi wynosi [9]:

$$\Delta G^\circ = -16720 + 12,1 T \ln T - 14,2 T \quad (5a)$$

Rys.6 wskazuje, że metan jest trwały do temperatury około 1080K.



Rys.6. Entalpia swobodna reakcji [5] w zależności od temperatury.

Po wydostaniu się do wnętrza formy staje się nietrwały i rozpada się z wydzielaniem węgla. Potwierdza to tezę P.Jelinka [10], że pokrywający powierzchnie wnętrza formy węgiel bezpostaciowy i błyszczący tworzy się z fazy gazowej, a zatem jest produktem rozkładu węglowodorów. W efekcie do wnętrza formy wydostaje się mieszanina pary wodnej i dwutlenku węgla. Część tej mieszaniny gazowej reaguje z żelazem, a zwłaszcza ze stopami żelaza o wysokim powinowactwie z tlenem:



$$\Delta G^\circ = 23012 - 24.27 T \quad (6a)$$

Zakładając, że aktywności faz skondensowanych równe są jedności :

$$\ln K = \ln \frac{P_{\{CO\}}}{P_{\{CO_2\}}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (7)$$

Wyliczone z równania (6) ciśnienie cząstkowe CO wzrasta ze wzrostem temperatury. Pokazuje to tabela 2.

Jeszcze bardziej intensywna jest redukcja pary wodnej :



dla której:

$$\Delta G^\circ = -20083 - 18,74 T \ln T + 73,64 T \quad (8a)$$

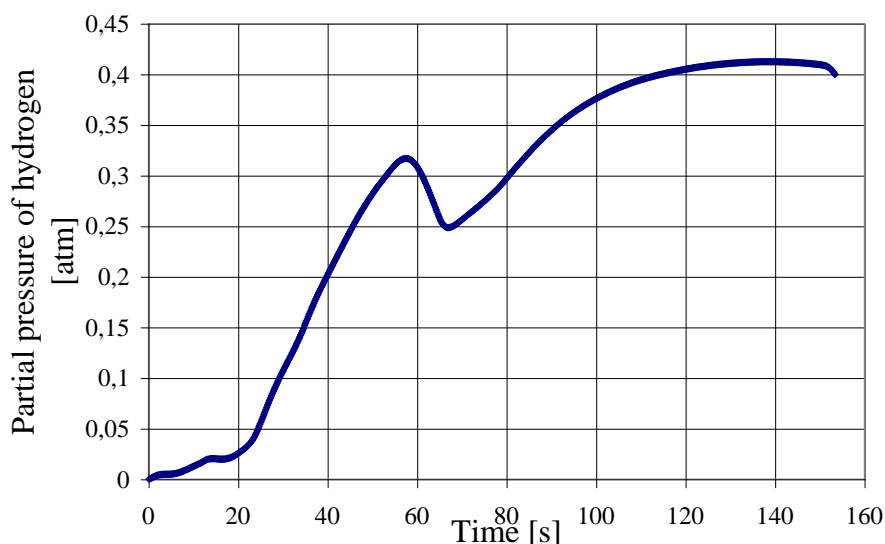
Nawet zakładając minimalne początkowe ciśnienie pary wodnej równe 0,1atm, wyliczone cząstkowe ciśnienie wodoru osiąga 0,75atm. Jeszcze silniej przebiega redukcja pary w obecności silnych reduktorów, na przykład krzemu, a zwłaszcza aluminium. Powstają warunki dla nasycania się ciekłego stopu wodorem a ograniczenie stanowi jedynie krótki czas

procesu. J. Orlenius i współautorzy [11] stwierdzili, że w niektórych przypadkach stężenie wodoru w żeliwie, w procesie zalewania, może wzrastać o 50 – 80%.

Tabela 2. Ciśnienie cząstkowe CO w równowadze z CO₂

Temperature °C	Partial pressure of CO ₂ [atm]			
	0.2	0.4	0.6	1
1300	0.390	0.561	0.657	0.762
1400	0.410	0.587	0.691	0.780
1500	0.440	0.610	0.701	0.796
1600	0.460	0.629	0.718	0.801

O powstawaniu znacznej ilości wodoru świadczy wzrost jego ciśnienia w gazach wydostających się przez przelew. Pokazuje to rysunek 7.



Rys. 7. Zmiana cząstkowego ciśnienia wodoru podczas zalewania wilgotnej formy piaskowej z dodatkiem 5% pyłu węglowego.

Wnioski:

Utlenianie ciekłego stopu żelaza tlenem zawartym w atmosferze formy piaskowej może następować jedynie w formach suchszych. Ciśnienie cząstkowe tlenu, nawet gdy do masy wprowadza się pył węglowy nie spada poniżej 0,17atm a zatem atmosfera jest silnie utleniająca. W wilgotnej formie piaskowej wytwarza się znaczna ilość pary wodnej, której część wnika do wnętrza formy, eliminując z niej powietrze. Ciśnienie cząstkowe tlenu spada do 0,12-0,14atm. Para wodna reagując z ciekłym metalem wytwarza tlenek żelaza i wodór. Wyliczone z danych termodynamicznych ciśnienie cząstkowe wodoru jest bliskie równowagi ze stopem nasyconym wodorem. Nasyceniu stopu zapobiega zatem jedynie krótki czas kontaktu obu faz. Przedłużony czas zalewania formy i zwiększenie powierzchni reakcji stwarzają niebezpieczeństwo zawodorowania stopu. Wydaje się, że stanowi to znacznie

większe zagrożenie dla jakości powierzchni odlewu niż zachodzące równocześnie procesy powierzchniowego utleniania. W formach wilgotnych wykonanych z masy z dodatkiem pyłu węglowego para wodna jest częściowo zredukowana już w warstwie przesuszanej. Tworzy się wodór i dwutlenek węgla. Wodór z kolei wiąże się z węglem tworząc węglowodory, głównie metan. Węglowodory te po przejściu do wnętrza formy rozkładają się w wyniku nagrzewania. Rezultatem jest tworzenie się węgla bezpostaciowego i błyszczącego na powierzchni wnętrza i warstwach przylegających. Atmosferę wnętrza formy tworzą ostatecznie wodór, para wodna i dwutlenek węgla. Podobnie jak w formach wilgotnych wykonanych bez dodatku pyłu węglowego następuje reakcja fazy gazowej z ciekłym metalem. Efektem jest powierzchniowe utlenianie stopu oraz zawodorowanie. W atmosferze gazów usuwanych z formy przez przelew obserwuje się jedynie ślady tlenu, natomiast ciśnienie wodoru osiąga najwyższą dla analizowanych przypadków zawartość.

Należy stwierdzić, że dodatek pyłu węglowego (lub innych materiałów węglotwórczych) do masy formierskiej nie powoduje wytworzenia redukującej atmosfery wnętrza formy. Jego korzystny wpływ na jakość powierzchni odlewów jest raczej wynikiem zwiększenia energii międzyfazowej metal-masa formierska w wyniku osadzania się różnorodnych form węgla pochodzących z rozpadu węglowodorów.

Literatura

- [1] Chojecki A., Kusiński J.; Reoxidation phenomena during filling of ferrous castings II, *Techological Eng (Technologicke Inzinierstvo)* v.5 2008, no 2 p. 36-37.
- [2] Elbl T., et al.; *Vady odlitku ze slitin zeleza*, Matecs, Brno 1992.
- [3] Chojecki A., Dobosz S., Mocek J.; Reoxidation of the ferrous alloys, *Wisnik Chmielnickowo Nacjonalnowo Uniwersytetu. Techniczni Nauki*, v.1, nr 4, 2007, p. 104-108.
- [4] Chojecki A., Mocek J.; Reoxidation phenomena during filling of ferrous castings, I. *Techological Eng (Technologicke Inzinierstvo)* v.5 2008, no 2 p. 38-39.
- [5] Senberger J., Zadera A., Vavrinc P.; Reoxidace kovu a vznik vad odlitku. *Techological Eng (Technologicke Inzinierstvo)* v. 4 2007, no 1, p. 45-47.
- [6] Gokcen N.A.; *Trans. Amer. Inst. Min (metal.) Engrs*, v. 206, (1956) p.1558.
- [7] Bodsworth C.; *Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture*, Longmans 1963.
- [8] Kubaschewski A., Evans E.L.; *Metallurgical Thermochemistry*, London 1958.
- [9] Solarski W., Zieliński E.; *Aparat do oznaczeń jakościowych i ilościowych gazotwórczości mas formierskich*, Materiały własne, AGH Kraków 1973.
- [10] Jelinek P., Buchtele J., Fiala J.; Lustrous carbon and pyrolysis of carbonaceous additives to bentonite sand, In "The 66 th World Foundry Congress" 2004, Istanbul pp 455-467.
- [11] Orlenius J., Dioszegi A., Dioszegi Z.; Gas absorption in gray cast iron during mould filling, *Int. J. of Cast Metals Res.* v.21, (2008), no 6, pp 427-434.

Podziękowanie

Autorzy dziękują firmie Sensor Gas z Tych za opracowanie konstrukcji i wycechowanie sensorów do badania cząstkowych ciśnień wodoru w fazie gazowej.

Opracowano w ramach pracy nr 11.11.170.318 z.4.