

УДК 621.74

Дубровин В.К., Заславская О.М.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИ СТОЙКИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ ТИГЕЛЬ ДЛЯ ПЛАВКИ И ЛИТЬЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Аннотация. Плавка и литье титановых сплавов имеют трудности. Высокая температура плавления и химическая активность в жидком состоянии. Плавильный тигель должен иметь высокую термохимическую устойчивость к титану.

Реакции взаимодействия жидкого титанового сплава с огнеупорными оксидами по расчету энергии Гиббса. Диоксид кремния (SiO_2) диссоциирует и взаимодействует с титановым сплавом при температуре 1400 °С. Оксиды алюминия, иттрия, циркония устойчивы к взаимодействию с титановым сплавом. Энергия Гиббса возможных реакций имеет положительные значения. Эксперимент доказывает теоретические расчеты. Между жидким титановым сплавом и оксидом кремния идет интенсивное взаимодействие. Между титановым расплавом и оксидом алюминия взаимодействия нет.

Для плавки титановых сплавов целесообразно изготавливать тигли на основе Al_2O_3 . Связующим огнеупорной суспензии для формирования тигля был алюмогель. Наполнитель суспензии – порошки электрокорунда с упрочняющими добавками. Определена зависимость условной вязкости огнеупорной суспензии от соотношения связующего и наполнителя. Предложены оптимальные значения условной вязкости для формирования огнеупорных слоев. Установлена зависимость прочности тигля от количества вводимых упрочняющих добавок и температуры прокалики. Достаточную прочность обеспечивают введение добавок до 3 % и температура прокалики тигля в пределах 1400 - 1600 °С.

Ключевые слова: керамический тигель, алюмогель, титановый сплав, термостойкость, термохимическая стойкость.

Высокие темпы развития техники обуславливают необходимость расширения применения высококачественных конструкционных материалов с самыми различными свойствами. С каждым годом увеличивается количество металлов и сплавов, используемых при создании новых механизмов, машин, приборов.

Среди металлов, на основе которых разрабатываются сплавы с повышенными механическими и коррозионными свойствами, способные работать в сложных условиях, важное место принадлежит титану. Сочетание высокой прочности, малой плотности и высокой коррозионной стойкости делают титан и его сплавы одним из лучших конструкционных материалов [1]. Сплавы на его основе имеют неоспоримое преимущество перед специальными сталями и другими легкими сплавами. Титан завоевал настолько прочное место в технике, что без него уже не может развиваться целый ряд отраслей, таких, например, как ракетостроение, самолетостроение и кораблестроение [2]. Титановые сплавы обладают высокой стойкостью против химического взаимодействия с влагой, морской водой, органическими и минеральными кислотами. Важное значение титан имеет для развития некоторых отраслей химической и металлургической промышленности [3]. Усовершенствование технологии, увеличение производства титана способствуют снижению его стоимости и расширению сфер потребления [4].

Плавка и литье титановых сплавов имеют с определенными трудности. Это связано с высокой температурой плавления титанового сплава (1680 °С) и его химической активностью в жидком состоянии. Титан в жидком состоянии активно взаимодействует с

парами воды, CO , CO_2 , углеводородами и другими газами [5]. Наряду с газами, титан взаимодействует со многими огнеупорными материалами. Высокая химическая активность обуславливает необходимость плавки титана и его сплавов в вакууме. Применение для этой цели инертных газов (аргона, гелия) ограничено по двум основным причинам. Во-первых, даже наиболее чистые технические газы содержат некоторое количество кислорода, азота, водорода и других вредных примесей, загрязняющих жидкий титан. Во-вторых, при плавке в среде инертного газа его расход составляет значительную величину. Поэтому в мировой практике для титана и его сплавов преимущественно используют вакуумную плавку [6]. Исключения составляют лишь отдельные случаи, например, плавка сплавов, содержащих летучие компоненты. Отливки из титановых сплавов получают в установках, в которых совмещены процессы плавки, преимущественно дугой, с заливкой литейных форм и формированием отливок. Плавка титанового сплава осуществляется в специальной огнеупорной емкости, называемой «тигель». К плавильному тиглю в данном случае предъявляются высокие требования по термохимической устойчивости к жидкому титановому сплаву.

На практике используются несколько методов формообразования керамических изделий [7]:

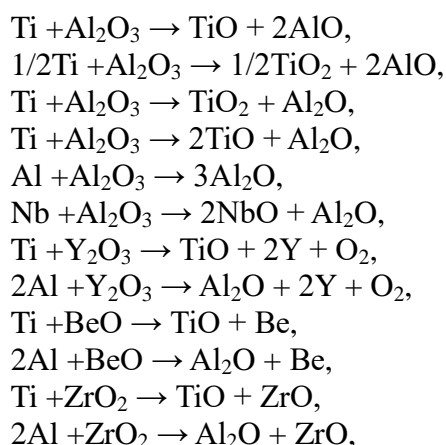
- сухое прессование при 50 - 250 МПа в металлических пресс-формах;
- литье под высоким давлением с использованием дисперсных огнеупоров и термопластичных пластификаторов;
- горячее прессование порошков при температуре 1200 - 2000 °С.

Данные способы требуют специального

сложного оборудования и применяются в основном для получения изделий простой конфигурации.

Титан является химически активным металлом. Рассмотрим возможные реакции его взаимодействия с огнеупорными оксидами, используя значения энергии Гиббса (ΔG), которая позволяет судить о возможности протекания химического процесса. Энергия Гиббса реакции рассчитывается как разница энергий Гиббса продуктов реакции и исходных веществ. Если $\Delta G < 0$, то данный процесс принципиально осуществим (т.е. термодинамически возможен), при $\Delta G > 0$ реакция в данных условиях протекать не может. Если $\Delta G = 0$, то система находится в равновесии. Так как энергия Гиббса является функцией температуры, то температура, при которой $\Delta G = 0$, является температурой возможного начала протекания реакции. Значения энергии Гиббса приводятся в специальной литературе [8].

В качестве связующих для керамических форм и тиглей широко применяются материалы на основе



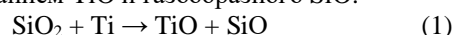
Расчетные значения ΔG рассмотренных реакций представлены в таблице.

Термодинамический анализ показал, что прохождение реакций взаимодействия оксида алюминия с компонентами интерметаллидного титанового сплава (4) - (9) термодинамически невозможно, так как во всем рассмотренном интервале температур величина энергии Гиббса имеет положительное значение.

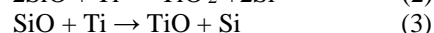
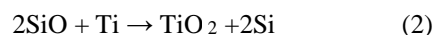
Реакции взаимодействия титана и алюминия с оксидом иттрия (10), (11) термодинамически невозможны, невозможна также реакция ниобия, как химически более инертного элемента.

Реакция взаимодействия титана с оксидом бериллия (12) термодинамически возможна, однако в рассмотренном интервале температур значения энергии Гиббса довольно близки к нулю, поэтому протекание её на практике маловероятно вследствие

диоксида кремния (гидролизированный этилсиликат, кремнезоль). Расчеты по данным [8,9] показывают, что при $T > 1400$ °С термодинамически вероятна реакция взаимодействия титана с диоксидом кремния, идущая с образованием TiO и газообразного SiO:



В вакууме вероятность протекания данной реакции возрастает, т.к. продукты являются газообразными веществами, а исходные вещества твердыми. Окисление титана монооксидом кремния в вакууме термодинамически возможно при температуре выше 1000 °С по реакциям:



Для оценки возможности взаимодействия при плавке компонентов интерметаллидного титан-алюминиевого сплава с другими огнеупорными оксидами рассмотрим вероятные реакции и рассчитаем энергию Гиббса реакций:

$$\Delta G = 1129599 - 215,67 \cdot T; \quad (4)$$

$$\Delta G = 1171039,5 - 208,39 \cdot T; \quad (5)$$

$$\Delta G = 577553 - 198,79 \cdot T; \quad (6)$$

$$\Delta G = 1574188 - 528,55 \cdot T; \quad (7)$$

$$\Delta G = 1175446 - 473,35 \cdot T; \quad (8)$$

$$\Delta G = 712954 - 212,35 \cdot T; \quad (9)$$

$$\Delta G = 1948500 - 369 \cdot T; \quad (10)$$

$$\Delta G = 1749179 - 341,1 \cdot T; \quad (11)$$

$$\Delta G = 9504 - 21,1 \cdot T; \quad (12)$$

$$\Delta G = 435428 - 151,1 \cdot T; \quad (13)$$

$$\Delta G = 581548 - 71,64 \cdot T; \quad (14)$$

$$\Delta G = 976529 - 300,36 \cdot T. \quad (15)$$

кинетических затруднений.

Реакции (13) - (15) термодинамически невозможны в рассмотренном интервале температур.

Таким образом, термодинамический анализ показал, что оксиды алюминия, иттрия, циркония являются весьма устойчивыми к взаимодействию с компонентами интерметаллидного титан-алюминиевого сплава, так как энергия Гиббса возможных реакций имеет положительные значения порядка нескольких сотен кДж. Оксид бериллия менее инертен, реакция с образованием монооксида титана термодинамически возможна при температурах выше 1800 °С. Диоксид кремния способен к термической диссоциации и взаимодействию с титановым сплавом уже при температуре 1400 °С.

Энергия Гиббса реакций взаимодействия компонентов сплава с оксидами ΔG , кДж/моль

Номер реакции	T, °C			
	1500	1600	1700	1800
4	747,2	725,6	704,1	682,5
5	801,6	780,7	759,9	739,1
6	225,1	205,2	185,3	165,5
7	637,1	584,2	531,4	478,5
8	336,2	288,9	241,5	194,2
9	336,4	312,2	294,0	272,7
10	1294,3	1257,4	1220,4	1183,5
11	1144,4	1110,3	1076,2	1042,1
12	-27,9	-30,0	-32,1	-34,2
13	167,5	152,4	137,3	122,7
14	454,5	447,3	440,2	433,0
15	444,0	413,9	383,9	353,8

Вакуум предотвращает окисление химически активных компонентов сплава при плавке и заливке, однако интенсифицирует их испарение из сплава, а также способствует термической диссоциации кремнезема связующего.

Из всех рассмотренных огнеупорных оксидов в России серийно выпускается α - Al_2O_3 в виде электроплавленного корунда различных зерновых фракций. Корундовые изделия отличает высокая прочность при высоких температурах (до $0,85 T_{пл}$), устойчивость в вакууме, температура начала деформации при нагрузке 0,2 МПа при 1900 °С, химическая стойкость к металлическим расплавам [10].

Расплавление Ti-Al сплава в керамическом тигле, полученном на основе этилсиликатного связующего (SiO_2) и корундового наполнителя (Al_2O_3), показало, что между сплавом и тиглем при высоких температурах идут процессы физико-химического взаимодействия. В месте контакта нарушилась сплошность тигля. Продукт взаимодействия в зоне контакта исследовали на рентгенофазовом дифрактометре. В продуктах взаимодействия с тиглем, наряду с оксидами алюминия и кремния, были обнаружены оксиды и силициды титана, а также чистый кремний, что свидетельствует о протекании реакции заливаемого сплава с кремнеземом тигля.

Исследование на высокотемпературной установке процессов взаимодействия титанового сплава с корундом показало, что в области, подвергшейся нагреву выше 2050 °С, корунд оплавился на глубину до 0,4 мм. При этом оплавленный материал частично растекся на поверхности более тяжелого металлического расплава. Состав расплавленного корунда,

находившегося над расплавленным металлом, близок к составу исходного корунда. Максимальное увеличение содержания титана в корунде менее 1 %, что говорит об отсутствии заметного взаимодействия между ними даже при температурах выше точки плавления корунда.

Следовательно, эксперимент доказывает теоретические расчеты, что между жидким титановым сплавом и оксидом кремния идет интенсивное взаимодействие, а между титановым расплавом и оксидом алюминия взаимодействия нет.

В качестве связующего в области создания легковесных огнеупорных теплозащитных материалов в последнее время находят применение водное связующее на основе Al_2O_3 – алюмозоль. В литейном производстве проводятся опытные работы по применению алюмозоля в качестве связующего для керамических оболочковых форм по выплавляемым моделям при литье жаропрочных и химически активных сплавов. Поэтому представляется перспективным применить алюмозольное связующее для формирования керамических тиглей по выплавляемой воскообразной модели для плавки титановых сплавов.

Первоначально изготавливается воскообразная модель плавильного тигля из смеси, например, парафина и стеарина. Затем готовится огнеупорная суспензия на алюмозольном связующем пылевидный огнеупорный материал на основе Al_2O_3 .

При работе с водным связующим не допускается удаление воскообразной модели в воде, возможно удаление модельного состава в его расплаве – метод «масса в массе» – в данном случае тигель до прокалики пропитывается модельным составом и упрочняется. Не допускается медленный

нагрев оболочковой керамики с модельной массой, т.к. модельная масса успевает прогреться и расширяться до подтопления, что может вызвать растрескивание керамики. После удаления модельного состава необходимо осуществить прокалку керамического тигля для удаления остатков влаги, модельного состава, а также увеличения прочности керамики.

Выгорание органических веществ из полости формы происходит при температурах 600 – 800 °С. Рекомендуемая температура прокалки 1400 - 1600 °С, времени прокаливания 5 - 6 ч. Для повышения прочности керамического тигля в огнеупорную суспензию вводятся спекающие упрочняющие добавки, которые позволяют увеличить прочность в два раза.

Список литературы

1. Курдюмов А.В., Белов В.Д., Пикунов М.В. Производство отливок из сплавов цветных металлов. / М.: МИСиС, 2011. 615 с.
2. Иноземцев А.А., Башкатов И.Г., Коряковцев А.С. Титановые сплавы в изделиях разработки ОАО «Авиадвигатель» // Современные титановые сплавы и проблемы их развития: Сборник. М.: ВИАМ, 2010. С. 43–46.
3. Производство фасонных отливок из титановых сплавов / Е.Л. Бибииков и др. М.: Металлургия, 1983. 295 с.

4. Иноземцев А.А., Башкатов И.Г., Коряковцев А.С. Титановые сплавы в изделиях разработки ОАО «Авиадвигатель» // Современные титановые сплавы и проблемы их развития: Сборник М.: ВИАМ, 2010. С. 43–46.

5. Дубровин В.К., Б.А. Кулаков, А.В. Карпинский Производство отливок из никелевых и титановых сплавов в термохимически стойких формах: монография / Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2010. 233 с.

6. Воздвиженский В.М, В.А. Грачев, В.В. Спасский Литейные сплавы и технология их плавки в машиностроении: учеб. пособие для вузов по спец. «Машины и технология литейн. пр-ва». / . – М.: Машиностроение, 1984. 432 с.

7. Балкевич В.Л. Техническая керамика. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.

8. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: учеб. пособие для вузов. М.: Металлургия, 1988. 288 с.

9. Куликов И.С. Термодинамика оксидов. М.: Металлургия, 1986. 344 с.

10. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия, 1985. 480 с.

Сведения об авторах

Дубровин Виталий Константинович – д - р тех. наук, доцент ФГОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (Национальный исследовательский университет), кафедра литейного производства, г. Челябинск, Россия. E-mail: dubrovinvk@susu.ru

Заславская Ольга Михайловна - канд. техн. наук ФГОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (Национальный исследовательский университет), кафедра литейного производства, г. Челябинск, Россия. E-mail: zaslavskaiiom@susu.ru

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

THERMOCHEMICALLY RESISTANT CERAMIC MATE FOR MELTING AND CASTING TITANIUM ALLOYS

Dubrovin Vitaliy Konstantinovich - D. Sc. (Eng.) Assistant Professor South Ural State University (national research university) Chelyabinsk, Russia. E-mail: dubrovinvk@susu.ru;

Zaslavskaya Olga Mihailovna - Ph. D. (Eng.), Assistant Professor South Ural State University (national research university) Chelyabinsk, Russia. E-mail: zaslavskaiiom@susu.ru

Abstracts. The aim of the work is to study the interaction of titanium alloy with refractory materials. Development of thermochemical resistant ceramic crucible composition for melting and casting of titanium alloy. The technology of manufacturing crucible lost wax model.

Reactions of interaction of liquid titanium alloy with refractory oxides by calculation of Gibbs energy. Silicon dioxide (SiO_2) dissociates and interacts with a titanium alloy at a temperature of 1400 °C. Oxides of aluminum, yttrium, zirconium are resistant to interaction with a titanium alloy. The Gibbs free energy of possible reactions has a positive value. The experiment proves theoretical calculations. Between the liquid titanium alloy and silicon oxide is an intense interaction. There is no interaction between titanium melt and aluminum oxide.

For melting titanium alloys is advisable to produce crucibles based on Al_2O_3 . The binder refractory slurry for forming the crucible was alometal. The filler suspensions is a powder fused with reinforcing additives. The dependence of the conditional viscosity of the refractory suspension on the ratio of binder and filler is determined. The optimal values of the conditional viscosity for the formation of refractory layers are proposed. The dependence of the crucible strength on the number of introduced hardening additives and the temperature of calcination is established. Sufficient strength is provided by the introduction of additives up to 3 % and the crucible piercing temperature within 1400...1600°C.

Keywords: ceramic crucible, alumozol, titanium alloy, heat resistance, thermochemical resistance.

Ссылка на статью:

Дубровин В.К., Заславская О.М. Термохимически стойкий керамический тигель для плавки и литья титановых сплавов // Теория и технология металлургического производства. 2019. №1(28). С. 30-34.

Dubrovin V.K., Zaslavskaya O.M. Thermochemically resistant ceramic male for melting and casting titanium alloys *Teoria i tehnologia metallurgiceskogo proizvodstva*. [The theory and process engineering of metallurgical production]. 2019, vol. 28, no. 1, pp.30-34.

Теория и технология металлургического производства