

**В. Г. Ефимова, Г. В. Ефимов*, В. М. Симановский*,
И. И. Максютя*, Ю. Г. Квасницкая*, Е. В. Михнян***

Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев,

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ К РАСПЛАВАМ ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Рассмотрены основные факторы, влияющие на скорость протекания эрозионно-коррозионного процесса огнеупорных материалов, вызванную воздействием расплавов жаропрочных сплавов типа ХН60МЮВТ-ЧС70, ЧС88. По специально разработанной авторами методике определена эрозионно-коррозионная устойчивость основных и кислых огнеупорных материалов. На основе проведенных исследований опробовано получение более плотных огнеупорных материалов для изготовления тиглей и футеровки с использованием технологии формирования «закрытых» пор, что позволило в 1,5-1,7 раза увеличить их термостойкость при выплавке жаропрочных сталей и сплавов.

Ключевые слова: огнеупорные материалы, жаропрочные сплавы, тигли, футеровки.

Розглянуто основні чинники, що впливають на процес корозії вогнетривких матеріалів, викликану дією розплавів жароміцних сплавів типу ХН60МЮВТ-ЧС70, ЧС88. По спеціально розробленій авторами методиці визначена ерозійно-корозійна стійкість основних і кислих вогнетривких матеріалів. На основі проведених досліджень випробувана технологія виготовлення більш щільних вогнетривких матеріалів для тиглів і футерування з використанням технології формування «закритих» пор, що дозволило в 1,5-1,7 разів збільшити їх термостійкість під час виплавляння жароміцних сталей і сплавів.

Ключові слова: вогнетривкі матеріали, жароміцні сплави, тиглі, футеровки.

This article examines the main factors influencing the corrosion of refractory materials such as superalloys. In practice, a specially developed method is defined by the authors of erosion - corrosion resistance of refractory materials. Based on these studies developed a technology for producing dense refractory materials for the manufacture of crucibles used in melting temperature alloys, which allows you to achieve the maximum technologically possible for this type of product volume content of closed pores.

Keywords: refractory materials, high-temperature alloys, crucibles, linings.

В настоящее время на предприятиях газотурбинной отрасли Украины, СНГ, фирмах ФРГ, США и Англии для элементов литейной оснастки, в том числе тиглей для выплавки жаропрочных сталей и сплавов, применяют такие огнеупорные материалы, как корунд (Al_2O_3 , размер зерна от 0,1 до 0,6 мм), магнезит (MgO , размер зерна от 0,06 до 5 мм), хромомagneзит и шпинели на их основе [1-4]. Однако для удовлетворения возрастающих требований к рабочим температурам лопаточных сплавов вышеперечисленные огнеупорные композиции нуждаются в повышении эксплуатационных характеристик, в частности таких, как устойчивость к расплавам высокохромистых жаропрочных сплавов в процессе выплавки и кристаллизации [5].

Известно, что разрушение огнеупоров при контакте с расплавами [1] – сложный многостадийный процесс, заключающийся не только в коррозионном проникновении ингредиентов сплавов, но и механическом воздействии, причем оба процесса могут протекать одновременно. Данная статья резюмирует проведенные авторами исследования по устойчивости огнеупоров к расплавам жаропрочных сплавов на никелевой основе, содержащих такие активные элементы, как титан, алюминий и хром.

Получение и обработка расплавов

На скорость разрушения огнеупоров оказывают воздействие контактный реагент (в данном случае – расплавы жаропрочных сплавов на никелевой основе типа ХН60МЮВТ-ЧС70, ЧС88), химический состав огнеупоров, макро- и микроструктура, физико-химические характеристики связующей фазы, а также образующиеся продукты взаимодействия. Установили, что металлические расплавы, как правило, не смачивают керамику [4].

Согласно кинетике гетерогенных процессов, растворимость огнеупора в металле подчиняется 2-му закону Фика [3]

$$\frac{dV}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

где V – объем твердого вещества, перешедшего в раствор, м³; τ – время взаимодействия, с, мин; D – коэффициент диффузии, м²/с; S – поверхность взаимодействия расплава с огнеупором, м²; c – концентрация растворенного вещества, кмоль/м³; x – толщина реакционной зоны, м.

Из формулы (1) следует, что развитая пористая структура, контактирующая с расплавом (то есть поверхность реакционного взаимодействия S), приведет к быстрому растворению огнеупора. Микротрещины и открытые поры являются главными каналами начального проникновения расплавов металла в огнеупорный материал. Скорость проникновения $dl/d\tau$ расплава в капилляр можно вычислить по уравнению Пуазейля [1, 2]

$$\frac{dl}{d\tau} = \frac{r^2 \Delta P}{8\eta l}, \quad (2)$$

где r – радиус поры, м; ΔP – давление в поре, Па; η – динамическая вязкость расплава, Па·с; l – глубина проникновения расплава, м; τ – время, с. Температура нагрева огнеупорного материала оказывает существенное влияние на глубину проникновения в результате снижения вязкости расплава и шлаков.

В классическом виде уравнение Пуазейля не учитывает особенности макро- и микроструктуры огнеупора. Структурные изменения в общем виде в процессе проникновения расплава предложили рассмотреть на основе свободной энергии границ раздела фаз твердое тело (огнеупор) – расплав [2]

$$\sigma_m = \frac{2\sigma_{\text{ТВ-Р}} \cos\theta}{2}, \quad (3)$$

где σ_m – поверхностное натяжение материала, кДж/м²; $\sigma_{\text{ТВ-Р}}$ – энергия поверхности раздела твердое тело-расплав, кДж/м²; θ – краевой угол смачивания. Если соотношение $\sigma_m/\sigma_{\text{ТВ-Р}} \geq 2$ либо $\theta = 0$, расплав может проникать вдоль границ зерен при равновесии. Если $\sigma_m/\sigma_{\text{ТВ-Р}} > \sqrt{3}$, а $\theta < 60^\circ$, расплав может появиться на всех трех фазовых границах в зоне контакта как непрерывно связанная фаза. В случае, когда значение $\sigma_m/\sigma_{\text{ТВ-Р}}$ находится в промежутке между 1 и $\sqrt{3}$, а значение θ – в пределах $60-120^\circ$, расплав может только частично проникать вдоль границ зерна, тогда как при $\sigma_m/\sigma_{\text{ТВ-Р}} < 1$, а $\theta > 120^\circ$ проникновения не наблюдается.

С целью определения температурного порога устойчивости к расплавам огнеупоров, применяемых для изготовления тиглей при проведении вакуумно-индукционной выплавки высокохромистых жаропрочных сплавов (ЧС 70ВИ, ЧС 88ВИ), в данной работе исследовали образцы огнеупорной керамики в виде таблетки диаметром и высотой 40 мм после обжига при температуре 1650 °С и повышенной - 1720 °С. Специально разработанная методика (рисунок) позволяет дать количественную оценку уровня устойчивости различных типов огнеупорных материалов в расплаве при индукционной плавке, во время которой металл интенсивно перемешивается, оказывая мощное размывающее эрозионно-коррозионное воздействие. Критерием устойчивости огнеупора служило количество термосмен до растворения таблетки

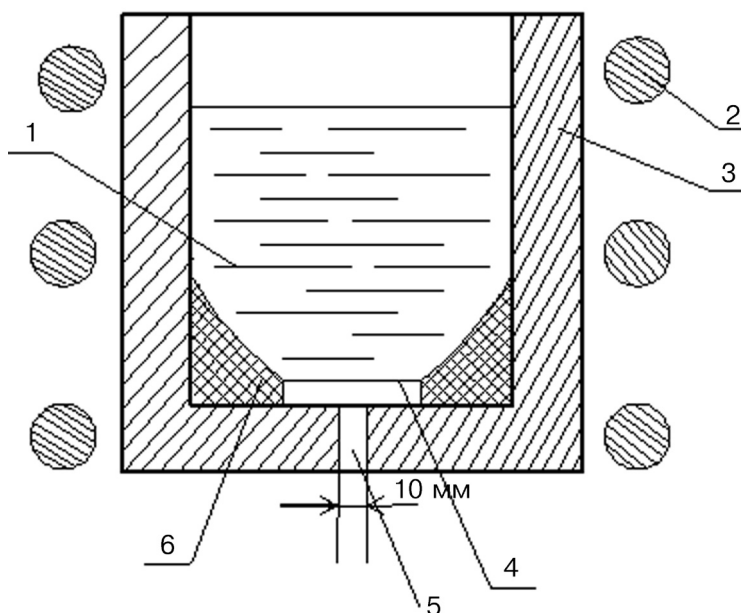


Схема испытаний на устойчивость огнеупорной керамики к металлическим расплавам: 1 – расплав; 2 – индуктор; 3 – тигель; 4 – образец; 5 – отверстие; 6 – огнеупорный клей

из керамики (табл. 1). Эта характеристика определяет время полного разрушения таблетки из огнеупора в металлическом расплаве за счет появления сквозных трещин, в секундах.

Полученные данные наглядно свидетельствуют о более высоком уровне устойчи-

Таблица 1. Устойчивость огнеупорных материалов к расплавам после обжига при 1720 °С

Модельные составы, номер	Состав, % (по массе)			Устойчивость к расплавам, с	Открытая пористость, %
	электроплавленный корунд	молотый глинозем	молотая глина		
Корундовый					
1	90	10	-	154	12-16
2	80	20	-	154	12-16
3	90	-	10	154	12-16
4	80	-	20	153	11-13
5	80	20	-	52	20-22
Периклазовый					
	периклаз	сырой магнезит	молотая глина	-	
6	90	10	-	155	12-16
7	80	20	-	153	12-16
8	90	-	10	153	12-16
9	80	-	20	152	12-16
10	80	20	-	47	20-22
Хромомагнезит					
	магнезит	хромит			
11	35	65	-	34	12-16
12	50	50	-	35	12-16
13	65	35	-	40	12-16
14	65	35	-	41	20-22
Шпинели					
	магнезит	хромит	молотый глинозем	-	-
15	35	35	30	132	12-16

ности основных огнеупоров при повышенной температуре по сравнению с материалом кислых огнеупоров даже при наличии одинакового объемного содержания открытых пор в случае расплавов высокохромистых жаропрочных сталей и сплавов (табл. 1).

Поскольку в случае проведения выплавки жаропрочных сплавов и сталей тигель эксплуатируется при высоких температурах, то при достижении определенных ее значений он начинает размягчаться под нагрузкой и значения его прочности существенно изменяются [1]. При этом нужно учитывать скорость и характер движения рабчатых температур во время работы огнеупора (плавный подъем температуры или резкое нагревание-охлаждение). Термоудар – дополнительный фактор, который увеличивает тенденцию к эрозии за счет образования микротрещин. Влияние этих факторов зависит от его термостойкости – способности противостоять колебаниям температур. Оценка термостойкости по классической теории исходит из определенных условий зарождения трещин и предполагает, что если трещина зародилась, то тело разрушается, что справедливо для плотных гомогенных хрупких тел. Так, по данным У. Д. Кингери [5] способность материала сопротивляться зарождению трещин может быть определена следующей зависимостью:

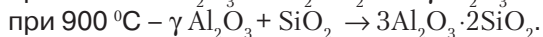
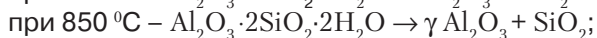
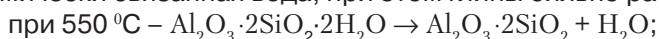
$$R = \frac{F}{aE} \sqrt{\frac{\lambda}{\nu c}}, \quad (4)$$

где λ – теплопроводность, Вт/(м·К); c – теплоемкость, Дж/(моль · К); F – предел прочности при растяжении, МПа; a – коэффициент термического линейного растяжения, м⁻¹; E – модуль упругости, МПа; ν – плотность кг/м³.

Исходя из этого, у периклазовых огнеупоров не следует ожидать высокой термостойкости, так как они обладают высоким коэффициентом термического расширения ($13 \cdot 10^{-6}$), у корундового оно значительно меньше – $5,7 \cdot 10^{-6}$, что должно обеспечивать высокие показатели термостойкости.

Существует ряд работ, освещающих методы (возможные пути) повышения термостойкости плотных материалов, в том числе огнеупорной керамики. Так, в работах [6, 7] принцип повышения термостойкости плотных материалов основан на армировании огнеупорной матрицы игольчатыми или пластинчатыми кристаллами тугоплавких соединений и оксидов (муллит, β -глинозем и т. д.). Армированный материал при термоударах хорошо сопротивляется зарождению и распространению трещин. Армирующие компоненты аналогично порам гасят энергию распространяющейся трещины. Однако, применение таких материалов связано с высокой стоимостью армирующих компонентов.

Для повышения термостойкости огнеупоров на основе электроплавленного корунда в данной работе использовали технологию получения керамических материалов со структурой так называемых «закрытых» пор, то есть несообщающихся полостей между структурными элементами [8, 9]. Авторы показали, что эффективным способом, позволяющим достичь максимально технологически возможного для этого типа керамических изделий объемного содержания «закрытых» пор, может стать введение в качестве связующего с основным наполнителем дегидратированного каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). При нагревании данного минерала до 500 °С происходит процесс обезвоживания, далее (в интервале температур 500-600 °С) удаляется химически связанная вода, при этом глины сильно расширяются [9, 10]:



В шихту огнеупора на основе электроплавленного корунда (модельные составы соответственно табл. 1) при 600 °С авторы вводили гранулы дегидратированной глины (размер зерна – 3-5 мм). Оптимальное количество гранул, обеспечивающее термическую устойчивость плотному материалу, составляет 15-20 %вес. После формования

Таблица 2. Сравнительные характеристики огнеупоров на основе корунда с добавками дегидратированных гранул и без них ($t_{\text{обжига}} = 1720\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Номер модельных составов (в соответствии с табл.1)	Без гранул			Модельные составы + 15 % гранул дегидратированной глины сверх 100 %		
	закрытая пористость, %	устойчивость к расплавам, с	термостойкость, количество термосмен, $1300\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	закрытая пористость, %	устойчивость к расплавам, с	термостойкость, количество термосмен $1300\text{ }^{\circ}\text{C} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$
2	5-7	241	8	9-12	400	15
4	6-8	247	6	10-14	400	15

изделие подвергали высокотемпературному обжигу. При обжиге дегидратированная глина дает усадку 9-16 %, при этом усадка матрицы основы составляет всего 2-6 %. В результате в грануле образуется пора. Отсутствие газовыделения, фиксируемое при испытаниях, доказывает, что такие поры являются «закрытыми». При этом на исходной поверхности огнеупорного материала формируется сплошной плотно прилегающий слой, который в дальнейшем способствует снижению скорости разрушения огнеупоров при контакте с расплавами жаропрочных сплавов (табл. 2). В целом, подводя итоги результатов эффективности разработанной технологии введения дегидратированных гранул, можно утверждать, что получение огнеупорных изделий на основе корунда со структурой с «закрытыми» порами позволяет значительно уменьшить зону контактного взаимодействия расплав-тигель, способствуя увеличению термостойкости тиглей в 1,5-1,7 раз при выплавке жаропрочных сталей и сплавов.



Список литературы

1. Interaction Between Alumina and Binary Glasses / Y. Kuromitsu, H. Yoshida, H. Takebe, K. Morinaga // Journal of the American Ceramic Society. – 1997. – Vol. 80. – P. 1583-1587.
2. Effect of Alumina Particle Size and Distribution on Infiltration Rate and Fracture Toughness of Alumina Glass Composites Prepared by Melt Infiltration // Materials Science and Engineering A. – 2003. – Vol. 341. – P. 98-105.
3. Bennison S. J., Harmer M. P. Microstructural Studies of Abnormal Grain Growth Development in Al_2O_3 // Ceramic Powders. – 1983. – P. 929-938.
4. Chen E. S., Buyukozturk O. Modeling of Long Term Corrosion Behavior of Refractory Linings in Slagging Gasifiers // American Ceramic Society Bulletin. – 1985. – Vol. 64, № 7. – P. 995-1000.
5. Модифицированные формовочные смеси для изготовления отливок из жаропрочных сплавов / В. М. Симановский, И. И. Максютя, Ю. Г. Квасницкая и др. // Литейн. пр-во. – 2009. – № 9. – С.14-16.
6. ГОСТ 2409-95. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.
7. Кингери У. Д. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1964. – 486 с.
8. Ефимов Г. В., Михашук Е. П., Борщевский Д. Ф. Исследование влияния кристаллов игольчатой и пластинчатой форм на свойства шамотных материалов // Проблемы стального слитка. – 1979. – № 7. – 34 с.
9. Ефимов Г. В. Новые перспективные термостойкие и высокоплотные шамотные материалы для использования в разливочных устройствах // Прогрессивные способы получения стальных слитков. – Киев: ИПЛ АН УССР, 1980. – 47 с.

Поступила 17.08.2011