

# ОЦЕНКА МАТЕРИАЛОВ КЕРАМИЧЕСКИХ ТИГЛЕЙ ДЛЯ ВЫПЛАВКИ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

**Б.А. Кулаков, В.К. Дубровин, А.В. Карпинский, А.А. Чесноков**

**Рассмотрены сравнительные характеристики термохимической устойчивости огнеупорных оксидов, которые могут найти практическое применение в качестве материалов керамических тиглей для плавки интерметаллидных титан-алюминиевых сплавов.**

*Ключевые слова:* керамические тигли, огнеупорные оксиды, интерметаллидные сплавы.

Интерметаллидные титан-алюминиевые сплавы являются перспективным материалом для производства литых деталей авиационно-космической техники благодаря комплексу уникальных свойств – невысокой плотности, высокому сопротивлению окислению, ползучести, высокой удельной прочности и модулю упругости, сохраняющимся до температур порядка 850 °С.

Однако получение литых деталей сопряжено с определенными технологическими трудностями, в частности, в расплавленном состоянии титан является химически весьма активным элементом и его сплавы активно взаимодействуют с большинством огнеупорных материалов.

При литье тугоплавких и химически активных металлов (Ti, Nb и др.) и сплавов на их основе плавильные тигли и формы должны изготавливаться из наиболее огнеупорных и термохимически стойких к металлическим расплавам материалов. К таким относятся оксиды алюминия, циркония, иттрия, бериллия, основные физические свойства которых приведены в табл. 1.

Наиболее термодинамически прочными соединениями являются оксиды бериллия и иттрия, а наименее прочным – оксид титана.

В свою очередь, наличие примесей или ввод спекающих добавок (минерализаторов) может в процессе обжига приводить к образованию новых фаз или эвтектик с более низкой температурой плавления. Ориентировочные данные приведены в табл. 2.

Таким образом, наиболее сильно снижает температуру плавления, а, следовательно, и огнеупорность приведенных оксидов, кремнезем SiO<sub>2</sub>. Поэтому изделие нельзя обжигать в контакте с теми оксидами или материалами, которые образуют легкоплавкие эвтектики, так как это резко снижает огнеупорность керамики.

Следует отметить, что чем меньше теплопроводность керамики и больше коэффициент термического расширения, тем меньше ее термостойкость. С этих позиций наиболее термостойка керамика из оксида бериллия и алюминия.

Сравнительную оценку стойкости огнеупорных оксидов тиглей можно оценить по давлению паров и скорости испарения в вакууме, а устойчивость к взаимодействию с компонентами сплава по изменению энергии Гиббса реакций взаимодействия. При высоких температурах в условиях вакуума огнеупорные материалы способны подвергать-

Таблица 1

Свойства керамики из огнеупорных оксидов

Материал	Физическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура плавления, °С	Температура кипения, °С	Теплопроводность, Вт/м <sup>2</sup> ·с (при 1600 °С)	КТР, ×10 <sup>-6</sup> , 1/°С (20...1000 °С)	Энергия Гиббса образования оксидов на 1 г-атом кислорода, кДж
Корунд (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3,9	2050	2980	15,0	8,5	-347,1
Оксид циркония стабилизированный (ZrO <sub>2</sub> )	5,73	2680	4300	1,63	10,5	-366,8
Оксид иттрия (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	5,05	2410	4300	8,5	9,2	-449,9
Оксид бериллия (BeO)	3,02	2550	4120	14,5	8,0	-468,9
Оксид титана (TiO <sub>2</sub> ), рутил	4,2	1855	3000	–	14,0	-296,3

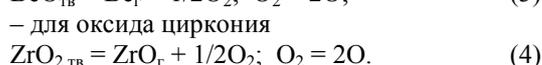
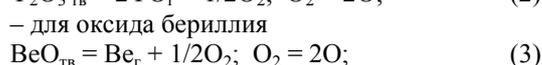
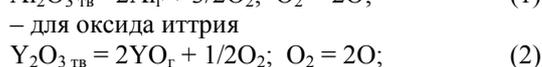
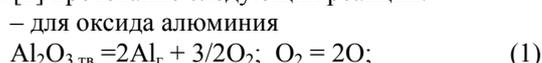
Свойства керамики из огнеупорных оксидов

Оксид	Температура плавления, °С					
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	BeO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2050	1700	1900	1930	1545	1710
ZrO <sub>2</sub>	1700	2700	2000	2330	1675	1750
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1930	2330	1595	2410	1800	1390
BeO	1900	2000	2530	1595	1570	1700

ся возгонке и термической диссоциации (инконгруэнтному испарению).

Устойчивость оксидов алюминия, иттрия, бериллия и циркония к термической диссоциации оценивали по летучести, выраженной через суммарное давление паров продуктов диссоциации, и по скорости испарения оксидов, определяемой в зависимости от парциального давления кислорода по уравнению Герца – Лэнгмюра.

Наиболее термодинамически вероятно по данным [1] протекание следующих реакций:



Суммарное давление паров  $\sum P$  над оксидами находили по данным [2, 3]

$$\lg \sum P_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -321185/T + 8,25; \quad (5)$$

$$\lg \sum P_{\text{Y}_2\text{O}_3} = -35799/T + 9,286; \quad (6)$$

$$\lg \sum P_{\text{BeO}} = -30844/T + 7,738; \quad (7)$$

$$\lg \sum P_{\text{ZrO}_2} = -37127/T + 8,914. \quad (8)$$

В данных уравнениях давление выражается в атмосферах, а температура – в кельвинах.

Скорость испарения оксидов определяли через максимальный поток компонентов, используя уравнение Герца – Лэнгмюра:

$$J_{i \max} = (2\pi M_i RT)^{-1/2} P_i, \quad (9)$$

где  $J_{i \max}$  – максимальный поток  $i$ -го компонента, покидающего поверхность вещества, моль/см<sup>2</sup>·с;  $M_i$  – молекулярная масса  $i$ -го компонента;  $R$  – универсальная газовая постоянная, см<sup>3</sup>·атм/К·моль;  $T$  – абсолютная температура, К;  $P_i$  – парциальное равновесное давление  $i$ -го компонента над поверхностью  $i$ -го вещества.

Применительно к испарению оксидов парциальные давления  $P_{\text{Al}}$ ,  $P_{\text{YO}}$ ,  $P_{\text{Be}}$ ,  $P_{\text{ZrO}}$  выразили через  $P_{\text{O}_2}$ , используя константу равновесия рассматриваемых реакций с учетом того, что активности конденсированных фаз Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, ZrO<sub>2</sub> равны 1.

Тогда  $P_{\text{Al}}$ ,  $P_{\text{Be}}$ ,  $P_{\text{ZrO}}$  можно записать в виде уравнений

$$P_{\text{Al}} = \exp(-\Delta G_T^0/2RT) P_{\text{O}_2}^{-3/4}; \quad (10)$$

$$P_{\text{Be}} = \exp(-\Delta G_T^0/RT) P_{\text{O}_2}^{-1/2}; \quad (11)$$

$$P_{\text{ZrO}} = \exp(-\Delta G_T^0/RT) P_{\text{O}_2}^{-1/2}, \quad (12)$$

где  $\Delta G_T^0$  – изменение энергии Гиббса для соответствующих реакций.

Подставляя  $P_{\text{Al}}$ ,  $P_{\text{Be}}$ ,  $P_{\text{ZrO}}$  в уравнение Герца – Лэнгмюра и выражая потоки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO, ZrO<sub>2</sub> в граммах, получили следующие выражения:

$$J_{\text{Al}_2\text{O}_3} = (2\pi M_{\text{Al}} TR_2)^{-1/2} P_{\text{O}_2}^{-3/4} \times \\ \times 0,5 M_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 10^{(-G_T^0/38,3T)}; \quad (13)$$

$$J_{\text{BeO}} = (2\pi M_{\text{Be}} TP_{\text{O}_2} R)^{-1/2} M_{\text{BeO}} \times \\ \times 10^{(-G_T^0/19,15T)}; \quad (14)$$

$$J_{\text{ZrO}_2} = (2\pi M_{\text{ZrO}} TP_{\text{O}_2} R)^{-1/2} M_{\text{ZrO}_2} \times \\ \times 10^{(-G_T^0/19,15T)}. \quad (15)$$

Здесь скорость потока вещества  $J$  выражается в г/см<sup>2</sup>, а значения  $\Delta G_T^0$  рассчитываются по данным [4].

Для определения скорости испарения оксида иттрия целесообразно воспользоваться следующей формулой [5]

$$J_{\text{Y}_2\text{O}_3} = (2\pi R M_{\text{YO}} T)^{-1/2} P_{\text{O}_2}^{-1/4} \times \\ \times 0,5 M_{\text{Y}_2\text{O}_3} K_p^{1/2}, \quad (16)$$

где  $K_p$  – константа реакции диссоциации оксида иттрия [5].

Результаты расчета давлений паров над огнеупорными оксидами и максимальных потоков их испарения в зависимости от температуры и  $P_{\text{O}_2}$  приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о том, что все рассмотренные оксиды достаточно устойчивы к испарению и термической диссоциации в вакууме в условиях плавки и литья титановых сплавов, так как даже при максимальных температурах тигля 1800 °С давление их паров на два-три порядка ниже возможного остаточного давления в плавильно-заливочных установках. Из рассмотренных оксидов наименьшим давлением пара и скоростью испарения обладают диоксид циркония и оксид иттрия, наибольшие значения – у оксида алюминия, оксид бериллия занимает промежуточ-

Таблица 3

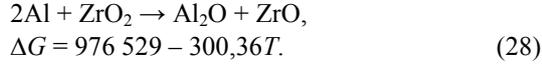
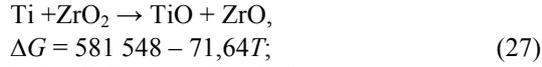
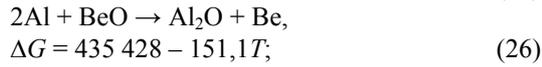
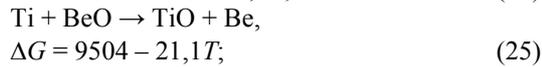
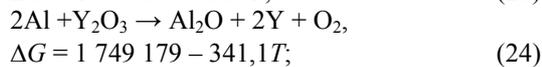
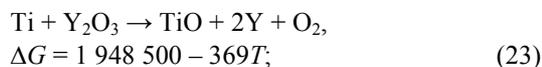
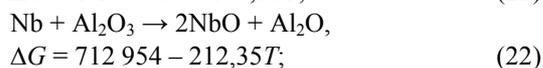
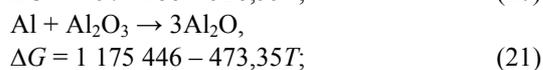
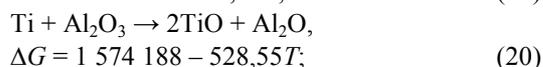
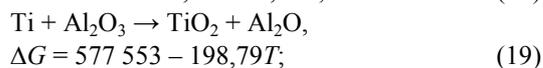
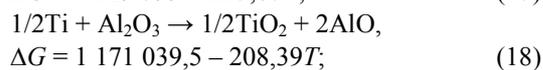
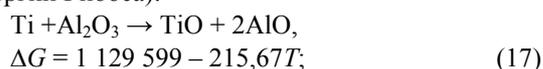
Давление паров и скорости испарения оксидов

Обозначение показателей	Единицы измерения	Значения показателей при температурах формы, °С				
		1400	1500	1600	1700	1800
$\sum P_{Al_2O_3}$	$10^{-5}$ Па	0,104	1,27	11,8	90,1	538,9
$J_{Al_2O_3}$ при $P_{вн}$						
1 атм	$10^{-11}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,0006	0,0062	0,066	0,114	1,525
1,3 Па	$10^{-11}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,51	5,28	56,3	323,1	7328,4
0,1 Па	$10^{-11}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	3,37	35,14	375,1	2148,8	48710,9
$\sum P_{Y_2O_3}$	$10^{-6}$ Па	0,0783	1,26	15,06	140,37	1033,3
$J_{Y_2O_3}$ при $P_{вн}$						
1 атм	$10^{-18}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,00046	0,032	1,38	415,7	12386,0
1,3 Па	$10^{-18}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,058	3,977	174,18	52438	59549,4
0,1 Па	$10^{-18}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,109	7,478	327,51	98600	3958140
$\sum P_{BeO}$	$10^{-5}$ Па	0,20	2,22	18,89	129,69	735,4
$J_{BeO}$ при $P_{вн}$						
1 атм	$10^{-13}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,00876	0,028	0,0784	0,53	3,606
1,3 Па	$10^{-13}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,244	7,973	22,326	151,0	1026,7
0,1 Па	$10^{-13}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	8,631	28,188	78,93	533,64	1477,78
$\sum P_{ZrO_2}$	$10^{-6}$ Па	0,0053	0,0954	7,055	12,65	102,31
$J_{ZrO_2}$ при $P_{вн}$						
1 атм	$10^{-21}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,000155	0,0145	0,8355	31,831	852,49
1,3 Па	$10^{-21}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,0442	4,1355	237,89	9063,06	242729,0
0,1 Па	$10^{-21}$ кг/м <sup>2</sup> ·с	0,156	15,117	841,01	32040,7	852824,7

ное положение. Так в критических условиях эксплуатации (температура 1800 °С, остаточное давление 0,1 Па) скорость испарения диоксида циркония более чем в  $10^8$  раз ниже, чем оксида алюминия.

Однако значения  $\sum P_{Al_2O_3}$  не достигают давлений разряжения 0,133...1,33 Па, создаваемых в плавно-заливочных установках при литье титановых сплавов. Например, возгонка оксида алюминия даже в вакууме 0,133 Па может начаться лишь при  $T > 2000$  °С.

Для оценки возможности взаимодействия при плавке компонентов интерметаллидного титан-алюминиевого сплава с огнеупорными оксидами рассмотрим вероятные реакции и рассчитаем изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса):



Расчетные значения  $\Delta G$  рассмотренных реакций представлены в табл. 4.

Термодинамический анализ показал, что протекание реакций взаимодействия оксида алюминия с компонентами интерметаллидного титанового сплава (17)–(22) термодинамически невозможно, так как во всем рассмотренном интервале температур величина энергии Гиббса имеет положительное значение.

Реакции взаимодействия титана и алюминия с оксидом иттрия (23), (24) термодинамически невозможны, невозможна также реакция ниобия, как химически более инертного элемента.

Реакция взаимодействия титана с оксидом бериллия (25) термодинамически возможна, однако в рассмотренном интервале температур значения энергии Гиббса довольно близки к нулю, поэтому

Энергия Гиббса реакций взаимодействия компонентов сплава с оксидами,  $\Delta G$ , кДж/моль

Номер реакции	$T, ^\circ\text{C}$			
	1500	1600	1700	1800
(17)	747,2	725,6	704,1	682,5
(18)	801,6	780,7	759,9	739,1
(19)	225,1	205,2	185,3	165,5
(20)	637,1	584,2	531,4	478,5
(21)	336,2	288,9	241,5	194,2
(22)	336,4	312,2	294,0	272,7
(23)	1294,3	1257,4	1220,4	1183,5
(24)	1144,4	1110,3	1076,2	1042,1
(25)	-27,9	-30,0	-32,1	-34,2
(26)	167,5	152,4	137,3	122,7
(27)	454,5	447,3	440,2	433,0
(28)	444,0	413,9	383,9	353,8

протекание её на практике маловероятно вследствие кинетических затруднений.

Реакции (26)–(28) термодинамически невозможны в рассмотренном интервале температур.

В составах огнеупорных керамических масс нередко содержится диоксид кремния  $\text{SiO}_2$ . В вакууме уже при температуре  $1400^\circ\text{C}$  кремнезем обладает низкой устойчивостью к испарению и к термической диссоциации, давление паров над ним достигает  $0,0032$  Па. При повышении температуры до  $1700^\circ\text{C}$  давление паров возрастает до  $1,3$  Па, то есть становится равным остаточному давлению, создаваемому при литье титана в вакуумно-заливочных установках. Скорость испарения кремнезема в вакууме  $1,3$  Па при  $T = 1700^\circ\text{C}$  составляет  $1,32 \cdot 10^{-5}$  кг/м<sup>2</sup>·с и превышает поток продуктов диссоциации оксида алюминия в  $24\,533$  раза. Расчеты по данным [6] показывают, что при  $T > 1400^\circ\text{C}$  термодинамически вероятна реакция взаимодействия титана с диоксидом кремния, идущая с образованием  $\text{TiO}$  и газообразного  $\text{SiO}$ . Причем в вакууме вероятность протекания данной реакции возрастает. Окисление титана монооксидом кремния по реакции



в вакууме термодинамически возможно при температуре выше  $997^\circ\text{C}$ , а при  $T > 997^\circ\text{C}$  по реакции  $\text{SiO} + \text{Ti} \leftrightarrow \text{TiO} + \text{Si}$ .

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  $1700^\circ\text{C}$ . Диоксид кремния способен к термической диссоциации и взаимодействию с титановым сплавом уже при температуре  $1400^\circ\text{C}$ .

#### Литература

1. Куликов, И.С. Термодинамика оксидов: справ. / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1986. – 344 с.
2. Термодинамические константы индивидуальных веществ: справ.: в 4 т. / под ред. В. Глушко. – М.: Наука, 1978.
3. Казенас, Е.К. Термодинамика испарения оксидов / Е.К. Казенас, Ю.В. Цветков. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 480 с.
4. Элиот, Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов: пер. с англ. / Д.Ф. Элиот, М. Глейзер, В. Рамакришна. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.
5. Куликов, И.С. Термодинамическая диссоциация соединений / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1969. – 576 с.
6. Казачков, Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов: учеб. пособие для вузов / Е.А. Казачков. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.

**Кулаков Борис Алексеевич**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679096. E-mail: kul@lit.susu.ac.ru.

**Дубровин Виталий Константинович**, доктор технических наук, профессор кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679096. E-mail: vkdubr@mail.ru.

**Карпинский Андрей Владимирович**, кандидат технических наук, доцент кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679096. E-mail: karpinskiy1@mail.ru.

**Чесников Андрей Анатольевич**, аспирант кафедры металлургии и литейного производства, Южно-Уральский государственный университет. Тел.: (351)2679096.

## EVALUATION OF MATERIALS FOR CERAMIC CRUCIBLES FOR MELTING REACTIVE METALS AND ALLOYS

*B.A. Kulakov, V.K. Dubrovin, A.V. Karpinskiy, A.A. Chesnokov*

The paper considers comparative characteristics of thermochemical stability of refractory oxides which can find practical application as materials for ceramic crucibles for melting intermetallic titan-aluminium alloys.

*Keywords: ceramic crucibles, refractory oxides, intermetallic alloys.*

**Kulakov Boris Alekseevich**, doctor of engineering science, professor, head of the Metallurgy and Foundry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: (351)2679096. E-mail: kul@lit.susu.ac.ru.

**Dubrovin Vitaliy Konstantinovich**, doctor of engineering science, professor of the Metallurgy and Foundry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679096. E-mail: vkdubr@mail.ru.

**Karpinskiy Andrey Vladimirovich**, candidate of engineering science, associate professor of the Metallurgy and Foundry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679096. E-mail: karpinskiy1@mail.ru.

**Chesnokov Andrey Anatol'evich**, post-graduate student of the Metallurgy and Foundry Department, South Ural State University. 76 Lenin avenue, Chelyabinsk, Russia 454080. Tel.: 7(351)2679096.

*Поступила в редакцию 8 апреля 2013 г.*