Предварительный нагрев керамических форм в карусельной печи в цехе литья по выплавляемым моделям в Венгрии (фото: Уоррен Ричардсон)

Автор: Рики Джонс, Remet, Великобритания, Рочестер

Ползучесть керамики литейной формы

Литье по выплавляемым моделям — непростой для контроля процесс. Степень сложности зависит от конфигурации отливаемой детали, используемого сплава, температуры расплава и температуры литейной формы. Деформация композитных огнеупоров при повышенной температуре является проблемой для многих сегментов рынка. В этой статье подробно рассмотрены механизмы ползучести и исследованы практические средства ее минимизации посредством соответствующей комбинации огнеупорных материалов и связующих.

Механизмы ползучести

Ползучесть — прогрессирующая деформация материала при постоянной нагрузке в течение определенного периода времени. Как и в случае с явлением сверхпластичности, ползучесть проявляется при температурах, соответствующих не менее 50 %, а обычно при 60 % температуры начала плавления материала.

Ползучесть возникает во время установления температурного градиента между внешней холодной и внутренней горячей сторонами керамической формы до полной кристаллизации отливки, выравнивания напряжений и возможности самостоятельно выдерживать нагрузку.

Ползучесть проявляется через механизмы, связанные с кристаллической решеткой, например скольжения, переползания и растворения дислокаций, или через механизмы, зависящие от граничных зон, например ползучесть по Коблу (Coble) и Набарро — Херрингу (Nabarro — Herring), которая ассоциируется со скольжением границ зерен в присутствии жидких фаз или без таковых, или через зародышеобразование и рост трещин вдоль межзеренных границ. Вот почему монокристаллические материалы, у которых отсутствуют границы зерен, как правило, обладают внутренней стойкостью к ползучести. Такие монокристаллы, как MgO, CaO и NaCl, имеют высокосимметричную кубическую систему, обеспечивающую легкое скольжение при повышенных температурах и низкую стойкость к ползучести. Другие монокристаллы с более асимметричными структурами имеют меньшее число пригодных для скольжения плоскостей и, как следствие, обладают лучшей стойкостью к ползучести. Некоторые оксиды, например оксид алюминия, муллит и алюмоит-

триевый гранат (АИГ), имеют очень высокую стойкость к ползучести по определенным плоскостям при сильной анизотропии. По сравнению с однофазными двухкомпонентные оксиды, как правило, характеризуются большей стойкостью к ползучести.

На картах деформационных механизмов (Ashby [1]) видно, что при некоторых производственных процессах ползучесть реализуется по более чем одному механизму (**рис. 1**). Карты представляют собой диаграммы «напряжение — температура», которые разделены на зоны с соответствующим доминирующим механизмом деформации. В связи с этим для заданной керамики при определенной нагрузке и температуре можно спрогнозировать механизм ползучести.

Большинство механизмов высокотемпературной ползучести прогнозируют «устойчивый» режим, определенный Нортоном (Norton) в его фундаментальной работе на основании уравнения Аррениуса и известного сегодня как уравнение Нортона:

$$\varepsilon` = A\delta^{-p}\sigma^{n}e(^{-Q/RT}), \qquad (1)$$

где A — постоянная; δ — размер зерна; p — обратная экспонента размера зерна; R — газовая постоянная; σ — прикладываемое напряжение; n — экспонента напряжений; T — абсолютная температура.

Ползучесть Набарро — Херринга реализуется механизмом диффузии вакансий по отдельным зернам (**рис. 2**). Скорость ползучести пропорциональна $1/d^2$, где d — размер зерна. При этом скорость ползучести по Коблу (Coble) (**рис. 3**), которая реализуется по границам зерен посредством их диффузии, пропорциональна $1/d^3$, размеру зерна и прилагаемому напряжению σ. Дислокационная ползучесть обычно возникает при повышенных температурах и напряжениях и контролируется переползанием и скольжением дислокаций.

Поэтому ползучесть можно описать как сложное явление и необходимо учитывать вид керамики, цикл нагрева, степень зародышеобразования, рост и уровень измельчения зерен, а также используемую термодинамику для определения наилучшим образом доминирующего механизма ползучести и принципа его действия и, как следствие, для разработки стратегии по снижению эффекта ползучести.

Факторы, влияющие на ползучесть при литье по выплавляемым моделям

Согласно Нортону, чем выше температура и нагрузка и меньше размер зерна, тем сильнее будет выражена ползучесть. Маловероятно, что будут заменены сплавы, снижена масса отливки или станут использовать частицы существенно различающегося гранулометрического состава из-за их влияния на до- и послеобжиговую прочность.

Если доминирующим является механизм ползучести Набарро — Херринга, то наиболее предпочтительным вариантом будет получение более плотного и лучше спеченного материала. Выполнены, и не без успеха, работы по использованию техники закрепления дислокаций с применением усов из карбида кремния для предотвращения ползучести.

Опыт показывает, что ползучесть по Коблу — наиболее вероятный доминирующий механизм. Структура, состоящая из зерен очень мелкого размера,

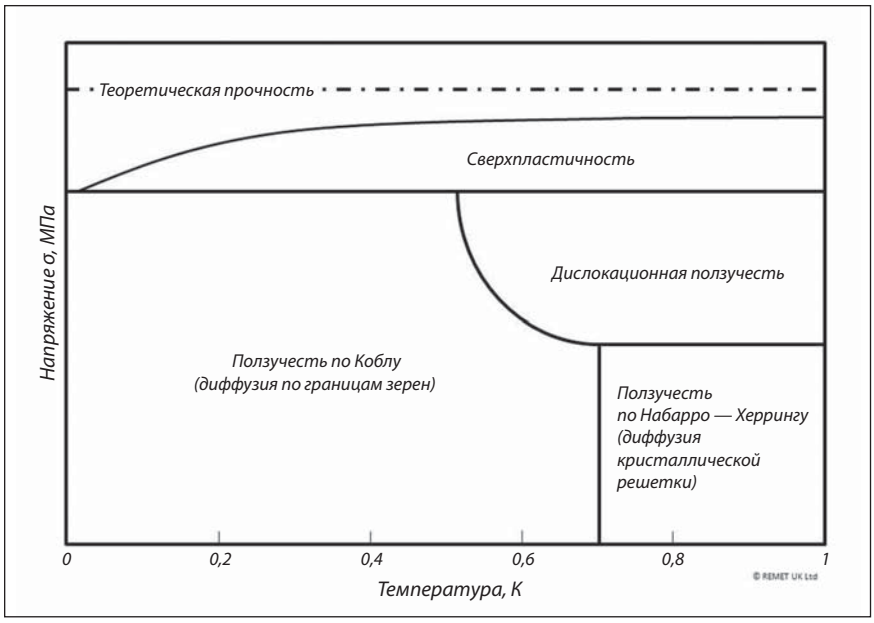

Рисунок 1. Деформационная карта (графика: Remet)

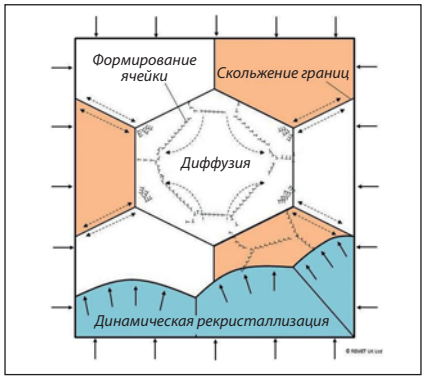

Рисунок 2. Ползучесть по Набарро — Херрингу

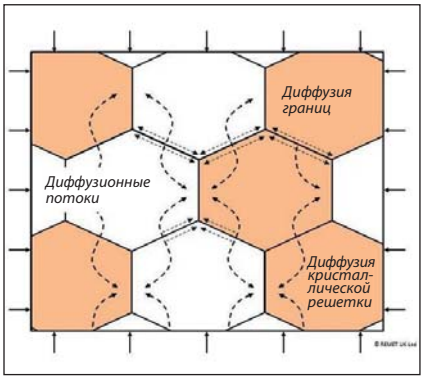

Рисунок 3. Ползучесть по Коблу

связанных между собой с помощью композита из мелкодисперсного волокна, аморфного оксида кремния и соды, обеспечивает практически идеальную основу для скольжения межзеренных границ без эффекта удлинения зерен в результате формирования тонких стеклообразных межгранулярных фаз, образования и роста полости (так называемое скольжение Рашингера).

Существуют два компонента для изготовления формы, каждый из них снижает устойчивость к ползучести, в комбинации они дают значительный эффект.

Молохит — огнеупорный материал, обычно используемый в индустрии литья по выплавляемым моделям. Природная глина, которая содержит множество следовых элементов и различных фаз. Присутствие даже небольших количеств легкоплавких материалов может серьезно повлиять на общие характеристики, особенно в случае наличия растворимости в твердом растворе, приводящей к образованию эвтектики или эвтектоидов. Интерес представляет каолинит, который в ходе нагрева претерпевает изменения перед тем как расплавиться:

» каолинит: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$; 450 °C
» метакаолинит: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 950 °C
» шпинель: $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$; 450 °C
» муллит: $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$; 1500 °C + (SiO_2).

Принимая во внимание, что эти изменения происходят в процессе кальцинации, уплотнение и движение дислокаций материала, который остается стабильным, вплоть до температуры кальцинации 1550 °C, по всей видимости, происходит при превышении этой температуры. Следует отметить, что материал содержит определенное количество слюды, обычно мусковит ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$), которая, в отличие от каолинита, имеет значительно более низкую температуру плавления и при повышенной температуре действует в качестве флюса. Флюс включает аморфную, стеклообразную фазу свободного оксида кремния [2]. Remasil 60 — каолинит с аналогичным коэффициентом расширения, не содержащий слюду. Многолетние исследования показали, что этот материал обладает особой стойкостью при действии растягивающих напряжений при повышенных температурах [3].

Само связующее включает аморфный оксид кремния, стабилизированный в коллоидной форме с добавкой гидроксида натрия. Во время сушки, обжига и спекания гидроксид восстанавливается до NaO. Наличие натрия, особенно в монокристаллических отливках или в отливках с направленной кристаллизацией, в течение длительного времени ассоциировалось с флюсованием и размягчением при высокой температуре, что является результатом его высокого восстановительного потенциала. Фирма Remet совместно с Grace Davison разработала деионизированные связующие на основе Ludox HS благодаря низкому содержанию натрия в нем. Ludox HS — первое алюминизированное нечувствительное к pH связующее, деионизированное для удаления последних следов натрия (как правило, <0,05 %), которое используют при высоких температурах под маркой Ludox HSA в течение многих лет. Если требуется высокая прочность в сыром состоянии, добавляют водорастворимый полимер. Готовые материалы Ludox SK и SK-CV в течение длительного времени использовали при производстве равноосных компонентов DS и SC.

В заключение можно предположить, что механизм ползучести, основанный на модели Кобла, реализуется скорее всего по границам зерен и с еще большей вероятностью будет осуществляться в присутствии слюды и натрия в мелкодисперсной матрице по границам зерен.

Снижение ползучести формы: возможные действия

Удаление мелкодисперсных частиц из волокнистой фракции формы

Существует риск снижения прочности и рабочей вязкости шликера, даже если они полностью отвечают рабочим требованиям. Компания Remet решила эту проблему за счет продолжительной разработки мелкодисперсного волокна Remasil и EZ для литых огнеупоров.

Удаление молохита и замена Remasil 60

Существуют различия в гранулометрическом составе молохита и Remasil 60. Жесткий контроль программы развития позволит

компенсировать возможные различия в структуре формы из-за разницы в вязкости. Использование более грубых зерен также обеспечит снижение объемной фракции внедренных мелкодисперсных частиц, что постепенно приведет к уменьшению склонности к ползучести и толщины покрытия. Несмотря на более высокую проницаемость, измеренную по газовому потоку, готовая форма является монолитной, меньше содержит пустот, что также увеличивает стойкость к ползучести.

Дискретная природа применения и незначительные изменения в методе производства означают, что опции можно быстро оценить при низких затратах.

Использование альтернативного связующего с низким содержанием натрия

Использование деионизированного связующего у первоначальных производителей оборудования (OEM) и поставщиков первого уровня в течение последних двадцати лет показывает, что внутренние риски, связанные с материалом, отсутствуют, а основополагающие преимущества (увеличенный срок службы и стойкость при повышенных температурах) присутствуют.

Сдерживание охлаждения формы

Нортон утверждает, что ползучесть обладает энергией активации, которая связана с температурой, а скорость ползучести определяется функцией Аррениуса в зависимости от температуры. Принимая во внимание, что снижение температуры отливки или формы практически невозможно или по крайней мере в высшей степени маловероятно, целесообразно увеличить время нагревания формы.

Разработаны материалы с преднамеренно низкой плотностью (так называемые Popsicle) или содержащие полые сферы. Подобное исполнение обладает преимуществом по снижению интенсивности переноса тепла через форму наружу. Следует отметить, что это также приводит к уменьшению объемной прочности формы.

Заключение

Использование фундаментальных положений теории ползучести и их внедрение в практику создания и производства огнеупорных материалов и связующих дал возможность компании Remet (Рочестер, Великобритания) разработать практическое решение проблемы отклонения размеров в результате высокотемпературной ползучести.

Библиографический список

[1] *Ashby* et al: Deformation Maps, en.wikipredia.org/wiki/material_selection

[2] *Brown R. J.:* Refractories : An overview. REMET presentation to J&J Medical, 2002

[3] *Matzek, C. H.:* Remasil 60: A refractory for casting parts under high thermal stress; Proceedings of 7th World Conference on Investment Casting

www.remet.com

Giesserei Umwelt Technik
Ваш специалист по литейному оборудованию

DESIGN YOUR SUCCESS*.

* Спланируйте свой успех.

- Оборудование регенерации смесей
- Оборудование сепарации хромита
- Оборудование для выбивки форм
- ХТС Формовочные линии
- Пневмо-транспорт

-G-U-T-
Giesserei Umwelt Technik GmbH

Obere Hommeswiese 2-4
57258 Freudenberg, Германия
Тел. +49 (0) 2734 - 28 09-0

www.gut-gmbh.de

Инжиниринг • Поставка • Техническая поддержка
-G-U-T-

Реклама