
Р а з д е л II

КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ТВЕРДЫХ ТЕЛ НА ГРАНИЦЕ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ФАЗАМИ

УДК 621.791.3

А. В. Дуров*

РОЛЬ СТЕХИОМЕТРИИ В ПРОЦЕССАХ СМАЧИВАНИЯ И КОНТАКТНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДЛЯ СИСТЕМЫ РАСПЛАВ НИКЕЛЯ—ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ

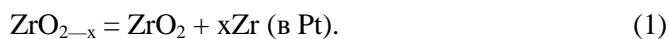
Обнаружено новое интересное явление: инертный металл (никель) смачивает инертную подложку (керамику ZrO_2) при условии, что обеспечивается высокая нестехиометрия диоксида циркония. Это явление объясняется растворением избыточного циркония из подложки в никеле.

Ключевые слова: диоксид циркония, смачивание, нестехиометрия.

Введение

Переходные металлы могут образовывать соединения нестехиометрического состава, в частности, ZrO_2 , может терять кислород в определенных условиях (отжиг в вакууме, контакт с сильным восстановителем, электролиз), а также фазы с недостатком кислорода ZrO_{2-x} [1]. Нестехиометрия может влиять на свойства материала, поэтому это явление требует детального исследования. В работе [2] изучено влияние стехиометрии на смачивание ZrO_2 металлическими расплавами: сравнивалось смачивание стехиометрического и нестехиометрического диоксидов циркония. Нестехиометрический смачивается инертными металлами несколько лучше, хотя краевой угол смачивания все равно был больше 90° . Однако, кроме того, было установлено, что в контакте с благородными металлами нестехиометрический диоксид циркония становится стехиометрическим, благодаря растворению избыточного циркония в расплаве по реакции

* А. В. Дуров — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев.



Возможно, для других инертных металлов также имеет место процесс, аналогичный реакции (1), хотя не такой заметный: в контактной зоне цирконий из подложки растворяется в металлическом расплаве, стехиометрия диоксида циркония частично восстанавливается и недостаток кислорода становится относительно небольшим, так что металл смачивает практически стехиометрический оксид. Потому были проведены специальные эксперименты по смачиванию керамики ZrO_2 никелем, в которых обеспечивался стабильный отток кислорода из диоксида циркония. Никель выбран потому, что его температура плавления составляет 1430°C , а при повышении температуры процесс потери кислорода с образованием нестехиометрических фаз интенсифицируется. Кроме того, никель образует термодинамически устойчивые интерметаллиды с цирконием [3], что должно способствовать высокой интенсивности растворения циркония из подложки в расплаве никеля.

Материалы и методы исследований

Использовали никель высокой чистоты (99,99%), высокоплотную керамику на основе диоксида циркония, частично стабилизированного 3,5% (ат.) Y_2O_3 в виде пластинок толщиной 1,5 мм, брусочки из титана технической чистоты толщиной 3 мм, фольгу из никеля технической чистоты толщиной 0,02 мм. Применяли сборки типа “сэндвич” (рис. 1): снизу вверх располагались друг на друге титановый брусочек, никелевая фольга, пластинка из керамики ZrO_2 и навеска никеля.

Сборку “сэндвич” нагревали в вакууме до плавления никеля. При несколько более низкой температуре под керамической пластинкой образовывалась эвтектика никеля и титана в соответствии с фазовой

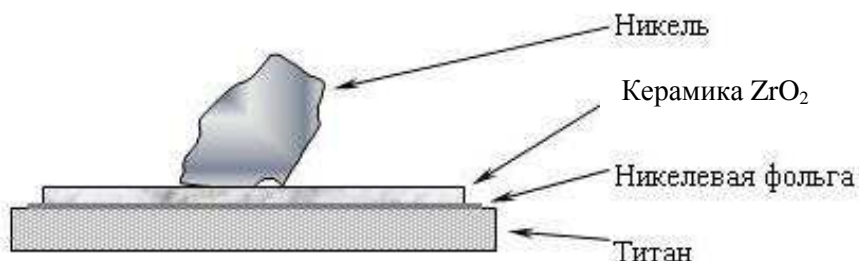


Рис. 1. Образец типа “сэндвич” для исследования влияния высокой нестехиометрии диоксида циркония на смачивание его никелем

Fig. 1. Sample of “sandwich” type for study of influence of high non-stoichiometry of zirconia on its wetting with nickel

диаграммой Ni—Ti [4]. Такой высокоактивный металлический расплав взаимодействует с керамической подложкой по схеме



Таким образом, образуется нестехиометрический диоксид циркония со значительным недостатком кислорода.

Результаты и их обсуждение

Фотография капли никеля для “сэндвича” Ni—керамика ZrO₂—фольга Ni—Ti представлена на рис. 2. Никель смачивает керамику и следует отметить, что растекание происходит очень быстро, практически при плавлении никеля. Из этого образца после эксперимента был изготовлен шлиф и исследован на оптическом микроскопе. Микрофотография контактной области керамики и металла приведена на рис. 3. Видно, что между никелем и диоксидом циркония образовался очень толстый переходный слой сложной дендритной структуры с включениями третьей фазы. Таким образом, очевидно, что подложка достаточно интенсивно растворялась в металлическом расплаве.

Чтобы установить фазовый состав промежуточного слоя, изготовили и отожгли в вакууме аналогичный “сэндвич”. Потом застывшую каплю никеля сошлифовали до толщины 0,07 мм, чтобы открыть переходный слой, который исследовали рентгенографическим методом. Полученная дифрактограмма представлена на рис. 4. Обнаружено присутствие фаз никеля, ZrO₂ и, что особенно важно, Ni₅Zr, то есть избыточный цирконий из нестехиометрического ZrO₂ действительно взаимодействовал с никелем.



Рис. 2. Капля никеля на поверхности керамики ZrO₂, которая одновременно находится в контакте с расплавом никель—титан (1450 °С, вакуум)

Fig. 2. Nickel drop on surface of ceramic ZrO₂ which is simultaneously in contact to nickel—titanium melt (1450 °С, vacuum)



Рис. 3. Микроструктура контактной области оксид—металл для эксперимента, в котором капля никеля растекалась по поверхности керамики ZrO_2 , находившейся в контакте с расплавом никель—титан ($\times 100$, керамика внизу)

Fig. 3. Microstructure of oxide—metal contact zone for experiment where nickel drop spreaded on surface of ceramic ZrO_2 which was in contact to nickel—titanium melt ($\times 125$, ceramic is below)

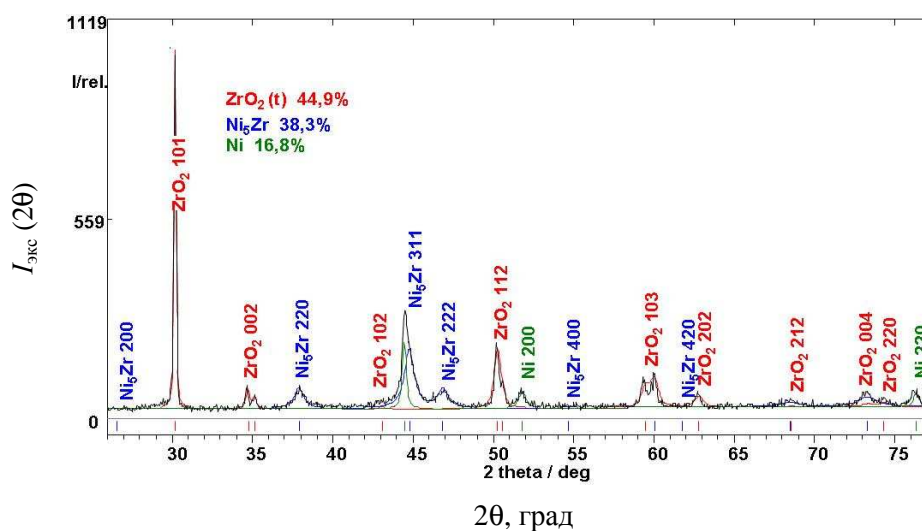


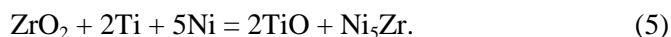
Рис. 4. Дифрактограмма переходного слоя между застывшей каплей никеля и подложкой из диоксида циркония после эксперимента по схеме “сэндвич” (ZrO_2 контактирует с расплавами никеля и никель—титан одновременно)

Fig. 4. Diffractogram of transition layer between solidified nickel drop and zirconia substrate after experiment of “sandwich” scheme (ZrO_2 contact to nickel and nickel—titanium melts simultaneously)

Таким образом, в эксперименте по схеме “сэндвич” одновременно происходило окисление титана кислородом из ZrO_2 под керамической пластинкой и растворение циркония в никеле на керамической пластинке, в результате образовался интерметаллид Ni_5Zr . Процессы могут быть схематично описаны реакциями:



Общую реакцию для всей исследуемой системы можно описать следующим уравнением:



Термодинамические свойства Ni_5Zr известны из работы [4], при $1430\text{ }^\circ\text{C}$ (температура плавления никеля) $\Delta G = -117,08$ кДж/моль. По этим данным, а также по данным для ZrO_2 , TiO_2 , Ni и Ti [5] рассчитали изменение энергии Гиббса для реакции (5), полученная величина составила $-53,61$ кДж/моль. Это достаточно отрицательное значение, то есть вероятность реакции (5) высока, равновесие смещено вправо. Таким образом, при контакте расплавленного никеля с нестехиометрическим диоксидом циркония происходит растворение избыточного циркония в никеле, то есть изменяется состав расплава. Этим и объясняется смачивание керамики ZrO_2 никелем в описанных экспериментах по схеме “сэндвич”: введение циркония в металлические расплавы улучшает смачивание ими керамики, что используется в технологиях пайки [6].

Выводы

Проведены эксперименты по смачиванию никелем керамики ZrO_2 , которая находилась в контакте с активным металлическим расплавом никель—титан для обеспечения высокой нестехиометрии диоксида циркония. Установлено, что никель смачивает нестехиометрический диоксид циркония. Микроскопические и рентгенографические исследования позволяют предположить, что адгезионная активность никелевого расплава, а следовательно, и смачивание керамики повышаются за счет растворения в нем избыточного циркония из подложки.

РЕЗЮМЕ. Виявлено нове цікаве явище: інертний метал (нікель) змочує інертну підкладку (кераміку ZrO_2) за умови, що забезпечується висока нестехіометрія діоксиду цирконію. Це явище пояснюється розчиненням надлишкового цирконію з підкладки в нікелі.

Ключові слова: двооксид цирконію, змочування, стехіометрія.

1. <http://www.crct.polymtl.ca/fact./documentation/SGnucl/O—Zr.jpg>

2. Durov A. V. Investigation of interaction of metal melts and zirconia / A. V. Durov, Y. V. Naidich, B. D. Kostyuk // J. of Mater. Sci. — 2005. — **40**, No. 9—10. — P. 2173—2178 (6).
3. Куликова Т. В. Термодинамические свойства интерметаллидов системы Ni—Ti Ni—Zr / Т. В. Куликова, Г. К. Моисеев, Н. И. Ильиных // Изв. Челябинского научного центра. — 2001. — Вып. 1. — С. 41—46.
4. http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=Ni—Ti.jpg&dir=SGTE
5. <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>
6. Найдич Ю. В. Контактные явления в металлических расплавах. — К. : Наук. думка, 1972. — 196 с.

Поступила 22.11.15

Durov O. V.

Role of stoichiometry in processes of wetting and contact interaction for nickel—zirconia systems

New interesting phenomenon was found: inert metal (nickel) wets the inert substrate (ZrO_2 —ceramic) on the condition that high non-stoichiometry of zirconia is retained. This phenomenon is explained by dissolution of surplus zirconium in nickel.

Keywords: *zirconia, wetting, stoichiometry.*