

PACS numbers: 61.25.Mv, 68.08.Bc, 68.08.De, 81.05.Je, 81.10.Fq, 81.65.Mq, 82.60.Cx

Межфазное взаимодействие в системе огнеупор–расплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$

А. М. Верховлюк, А. А. Беспалый, В. С. Шумихин, П. А. Верховлюк

*Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 34,
03142 Киев, Украина*

Методом лежащей капли исследованы межфазные свойства в системе огнеупорный материал–расплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$. Выбраны огнеупоры и установлены температурные режимы плавки сплава данной системы.

Методом лежачої краплі досліджено міжфазні властивості в системі вогнетривкий матеріал–розтоп $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$. Вибрано вогнетривкі матеріали та встановлено температурні режими топлення стопу даної системи.

Interfacial properties of the fire-proof-material– $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$ -melt system are investigated by the method of sessile droplet. Fireproof materials are chosen, and temperature conditions for this system alloy melting are ascertained.

Ключевые слова: расплав $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$, огнеупор, межфазное взаимодействие.

(Получено 22 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Установление физико-химических закономерностей взаимодействия расплавов с твердыми материалами при получении аморфных сплавов имеет прикладное и также фундаментальное значения.

Капиллярные свойства (поверхностное натяжение, смачивание) расплавов, которые содержат алюминий, цирконий, титан и прочие элементы в контакте с разными огнеупорными материалами, представлены в работах [1–5]. Взаимодействие расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$ и огнеупоров на основе оксидов Al, Y, Mg, Si определяется высокой химической активностью к кислороду. При наличии в исследуемом огнеупорном материале оксидов редкоземельных элементов, кроме реакции с кислородом, процесс межфазного взаимодействия на

границе расплав–керамика усложняется взаимодействием между химически активными металлами и компонентами расплава [6].

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Относительно кислорода химические элементы, которые входят в состав сплава $Al_{86}Ni_6Y_8$ можно расположить в следующий ряд: Ni, Al, Y. Иттрий и алюминий, как наиболее активные элементы, будут в первую очередь взаимодействовать с кислородом и образовывать оксиды. Одним из способов уменьшения кислорода в расплаве есть его раскисление магнием. Введение в расплав небольшого количества более активных элементов приводит также к восстановлению оксидов, которые частично существуют в расплаве.

В связи с этим, были проведены термодинамические расчеты взаимодействия компонентов расплава на основе алюминия с некоторыми огнеупорными материалами. Возможные химические реакции и температурные зависимости изменения энергии Гиббса представлены в табл. 1.

Расчеты показали, что для данной системы самым стойким огнеупорным материалом должен быть оксид иттрия. Наряду с этим, оксиды алюминия и кремния будут восстанавливаться магнием, лантаном и иттрием, о чем свидетельствуют температурные зависимости энергий Гиббса.

Исследование поверхностных свойств расплава $Al_{86}Ni_6Y_8$ и параметров смачивания разных огнеупорных материалов проводили в вакууме ($P = 1,7 \cdot 10^{-2}$ Па) методом лежащей капли [7]. В качестве подложек использовали оксид алюминия, алунд, кварцевое стекло и плавленный оксид иттрия.

В результате проведенных экспериментов получены эмпирические уравнения плотности и поверхностного натяжения расплава в

ТАБЛИЦА. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса (ΔG_T^0) реакций взаимодействия огнеупорных материалов с элементами сплава $Al_{86}Ni_6Y_8$ и магнием в качестве раскислителя.

Реакции	ΔG_T^0 , кДж/моль
$Y_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Y$	$231,1404 - 0,0196T$
$Y_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2Y$	$100,8000 + 0,0699T$
$Y_2O_3 + 2La = La_2O_3 + 2Y$	$103,316 + 0,0071T$
$Al_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2Al$	$-130,6007 + 0,0099T$
$Al_2O_3 + 2La = La_2O_3 + 2Al$	$-128,1006 - 0,0196T$
$Al_2O_3 + 2Y = Y_2O_3 + 2Al$	$-231,4062 - 0,0266T$
$SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$	$-324,2397 + 0,0335T$
$3SiO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3Si$	$-711,4834 + 0,0805T$
$3SiO_2 + 4La = 2La_2O_3 + 3Si$	$-967,6751 + 0,0414T$

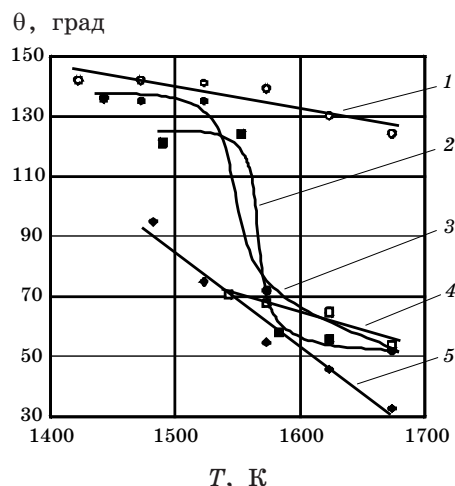


Рис. 1. Температурные зависимости контактного угла смачивания расплавом $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$ огнеупорных материалов: 1 — оксид алюминия; 2 — кварцевое стекло; 3 — алунд; 4 — кварцевое стекло (расплав с добавкой Mg); 5 — Y_2O_3 .

интервале температур от 1423 К до 1623 К:

$$\rho = 3,45 + 0,15e^{-(T-1423)/86,21}, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{ж-г}} = 788 + 102e^{-(T-1423)/96}. \quad (2)$$

Температурные зависимости контактных углов смачивания (θ) представлены на рис. 1. Видно, что лучше всего проявляют себя подложки из оксида алюминия и алунда. Первый материал не смачивается данным расплавом до температуры 1673 К. При этом контактный угол смачивания находится в интервале 125–142 град. Алунд начинает смачиваться данным расплавом при температуре 1573 К. Выдержка капли на подложке из этого материала при данной температуре приводит к уменьшению θ (до 72 град.). Аналогично алунду ведет себя подложка, которая была изготовлена из кварцевого стекла. Что касается системы Y_2O_3 –расплав, то подложка из прессованного оксида иттрия начинает смачиваться при температуре 1523 К, при этом θ составляет 63 град. Резкое изменение контактных углов смачивания при высокой температуре обусловлено разрывом плотной поверхностной пленки на расплаве, которая в основном состоит из оксидов. Для данного расплава поверхностная пленка разрушается при температуре 1573 К. Для уточнения температурного интервала разрушения пленки были проведены вспомогательные эксперименты. Расплавляли сплав АЛ 25 [Al–(11,5–13,5)% масс. дол. Si–(0,78–0,89)% масс. дол. Fe–0,04% масс. дол. Mn–0,23% масс. дол. Mg–0,73% масс. дол. Cu–0,24% масс. дол. Ni–0,22% масс. дол. Zn],

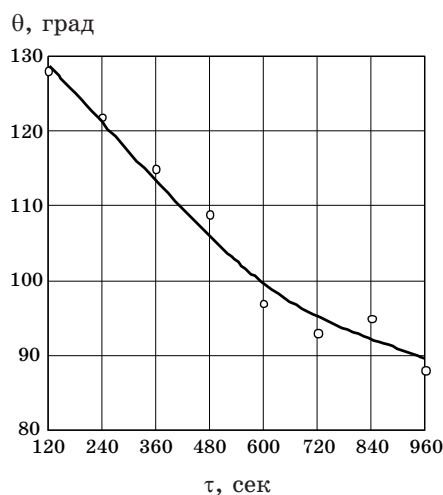


Рис. 2. Временная зависимость контактного угла смачивания расплавом $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$ подложки из кварцевого стекла ($T = 1473 \text{ К}$).

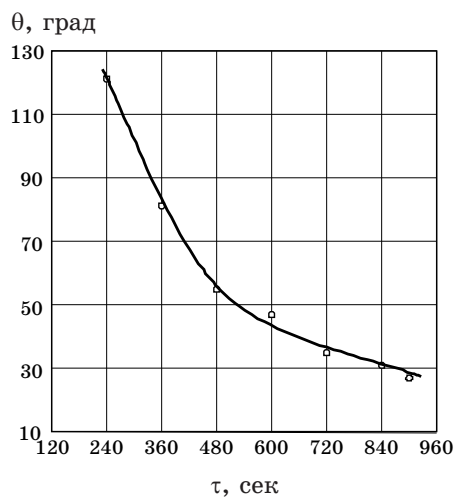


Рис. 3. Временная зависимость контактного угла смачивания расплавом $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$ подложки из кварцевого стекла ($T = 1553 \text{ К}$).

а подложками служили кварцевое стекло и алунд.

В данном случае симметричная капля образуется в интервале температур от 1423 К до 1473 К , что на $100\text{--}150 \text{ К}$ ниже, чем для расплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$. Прочность поверхностной пленки в расплаве, вероятно, обусловлена стабилизирующим действием оксида иттрия и образованием комплексных соединений на межфазных границах твердое–жидкость и жидкость–газ. В соответствии с тройными диаграммами

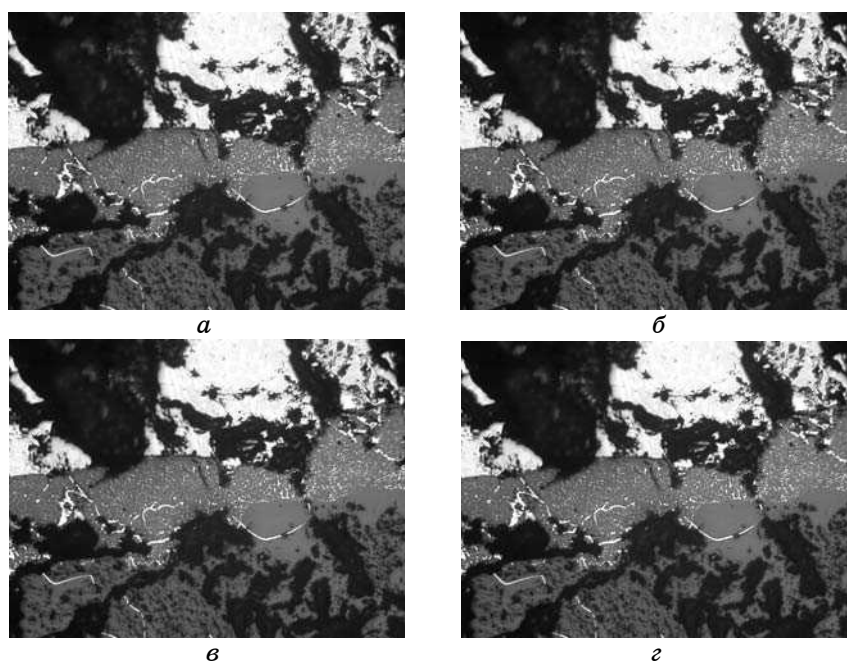


Рис. 4. Фото межфазных границ в системах огнеупорный материал–расплав $\text{Al}_{86}\text{Y}_8\text{Ni}_6$ ($\times 100$): *a* — Y_2O_3 ; *б* — кварцевое стекло; *в* — кварцевое стекло (расплав с добавкой магния); *г* — алунд.

состояния [8] и результатами дифференциально-термического анализа, температура ликвидус для данной системы составляет 913 К. Эти данные еще раз подтверждают существенную роль поверхностной пленки в процессах взаимодействия расплава на основе алюминия с огнеупорными материалами.

Кроме температуры и вакуума, на прочность поверхностной пленки влияет время выдержки. Так, выдержка расплава на подложке из кварцевого стекла на протяжении 15 минут при температуре 1473 К приводит к существенному уменьшению контактного угла смачивания (рис. 2). Несмотря на это, значения θ в течение всего этого времени — больше 90 град. Увеличение температуры до 1553 К при той же выдержке приводит к некоторому изменению контактного угла смачивания (рис. 3). Уже через восемь минут θ уменьшается до 65 град. При этом капля принимает симметричную форму, и оксидная пленка на ее поверхности исчезает. Дальнейшая выдержка (15 мин.) уменьшает контактный угол смачивания кварцевого стекла до 28 град.

Таким образом, увеличение температуры и времени выдержки приводит к резкому уменьшению контактных углов смачивания и пропитке расплавом огнеупорных материалов (рис. 4). Характерным

является то, что расплав пропитывает оксидные материалы в разных местах на разную глубину. Это связано, во-первых, со структурой огнеупорного материала и, во-вторых, с концентрацией на межфазной границе твердое тело–жидкость остатков сложных оксидных пленок. Добавка магния в расплав $Al_{86}Ni_6Y_8$ приводит к частичному восстановлению пленок и образованию симметричной капли при температуре 1373 К, что существенно уменьшает контактные углы смачивания жидким сплавом огнеупорных материалов (см. рис. 1).

3. ВЫВОДЫ

1. Проведены термодинамические расчеты взаимодействия Al, Mg, La и Y с оксидами иттрия, алюминия и кремния. Получены температурные зависимости изменения энергии Гиббса.
2. Методом лежащей капли исследовано влияние температуры и времени выдержки на поверхностные свойства в системах оксиды–расплав $Al_{86}Ni_6Y_8$. Впервые получены эмпирические зависимости плотности и поверхностного натяжения расплава $Al_{86}Ni_6Y_8$ от температуры. Установлено, что для плавки данного сплава и получения его в аморфном состоянии можно использовать алунд и кварцевое стекло до температуры 1523 К.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Самсонов, *Физико-химические свойства окислов: Справочник* (Москва: Металлургия: 1978).
2. В. Н. Еременко, В. И. Ниженко, Л. И. Скляренко, *Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фаз* (Нальчик: Кабардино-Балкарское книжное издательство: 1965).
3. В. П. Красовский, Ю. В. Найдич, Н. А. Красовская, *Расплавы*, № 4: 18 (2003).
4. В. П. Красовский, Ю. В. Найдич, Н. А. Красовская, *Расплавы*, № 3: 38 (2004).
5. В. П. Красовский, Н. А. Красовская, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, вып. 37: 103 (2004).
6. Г. М. Лукашенко, Р. И. Полоцкая, В. С. Журавлев, Н. И. Фрумина, *Адгезия расплавов и пайка материалов*, вып. 20: 4 (1988).
7. А. М. Верховлюк, А. А. Щерецкий, Е. Б. Рабкин, В. Т. Витусевич, В. Н. Семенов, *Порошковая металлургия*, № 7–8: 86 (2003).
8. G. Petzow and G. Effenberg, *Ternary Alloys (Aluminium–Nickel–Yttrium)*, 8: 58 (2005).