

УДК 666.6

## КОНТАКТНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ С ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ, ЧАСТИЧНО СТАБИЛИЗИРОВАННЫМ MgO

© Д-р техн. наук С.А. Суворов<sup>1</sup>, Н.Ю. Кораблева<sup>2</sup>, канд. техн. наук В.И. Румянцев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ООО «Вириал», г. Санкт-Петербург, Россия

Исследование контактного взаимодействия расплавов Ni, Co, Cr, V, Pt—Rh с ZrO<sub>2</sub> частично стабилизированным MgO показало, что на границе раздела огнеупор-расплав во всех случаях в огнеупоре образуются измененные зоны, отличающиеся поровой структурой и химическим составом. Установлено, что в случае воздействия расплавов Ni и Co происходит проникновение циркония в металл и металла в подложку. Хром, ванадий и платина компонентами огнеупора не загрязняются. Отмечена повышенная агрессивность ванадия по отношению к частично стабилизированному диоксиду циркония (ЧСДЦ).

**Ключевые слова:** контактное взаимодействие, огнеупор, диоксид циркония, оксид магния, расплавы металлов.

The results of the study of the contact interaction of the Ni, Co, Cr, V, and Pt—Rh melts with PSZ (ZrO<sub>2</sub>, partially stabilized with magnesia) show, that for all the cases studied there form certain modified zones on the refractory-melt interface; the said zones differing from the bulk in their pore structure and chemical composition. It was established that interaction with Ni and Co melts leads to Zr penetrating into molten metal, and the molten metal penetrating into the substrate. Cr, V and Pt are not contaminated by the refractory components. Particularly aggressive V attack on PSZ was observed.

**Keywords:** contact interaction, refractory, zirconia, magnesia, molten metals.

В настоящее время для плавки специальных сплавов широко используют индукционные тигельные печи малого объема. Качество и чистота выплавляемого продукта в значительной степени зависят от свойств материала тигля, в котором осуществляют плавку. Увеличение кратности разливок и расширение сортамента выпускаемых сплавов требуют огнеупорных материалов, отличающихся высокими металлошлакоустойчивостью и термомеханической стойкостью, при этом загрязнение расплава металла материалом тигля вследствие взаимодействия должно быть исключено или минимизировано. Поэтому актуальной проблемой при разработке огнеупоров для индукционной плавки специальных сплавов остается исследование их контактного взаимодействия с расплавами металлов.

Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ) по своим физико-техническим характеристикам представляется

перспективным для использования в указанных целях.

Наиболее распространенными компонентами специальных сплавов являются никель, кобальт, хром, ванадий. Значительный интерес представляет разработка материалов для плавки платины и металлов платиновой группы.

В работах [1–3] для индукционной плавки платины и металлов платиновой группы использовали вибролитые тигли из электроплавленного диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния, кальция, иттрия.

Цель настоящей работы состояла в исследовании смачивания и контактного взаимодействия расплавов Ni, Co, Cr, V, Pt—Rh с огнеупорной подложкой из ZrO<sub>2</sub>, частично стабилизированного оксидом магния, а также изменений материала огнеупора и расплава при этом.

Подложку изготавливали из бадделеитового концентрата Ковдорского месторождения марки ПБ-ХОМ (ТУ 2360-001-

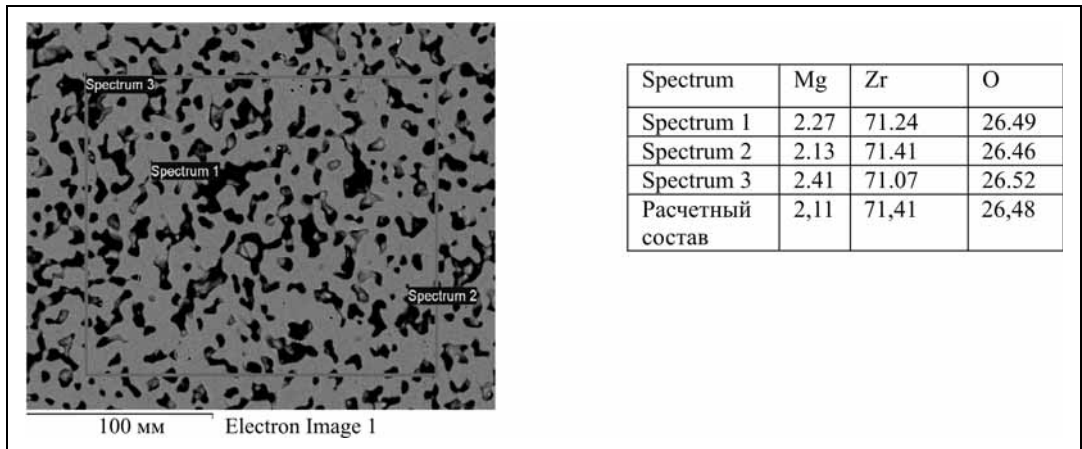


**Суворов С.А.**  
профессор, зав.  
кафедрой ХТМ



**Кораблева Н.Ю.**  
ведущий специа-  
лист ООО «Вириал»

**Рис. 1.**  
Микроструктура спеченного огнеупора



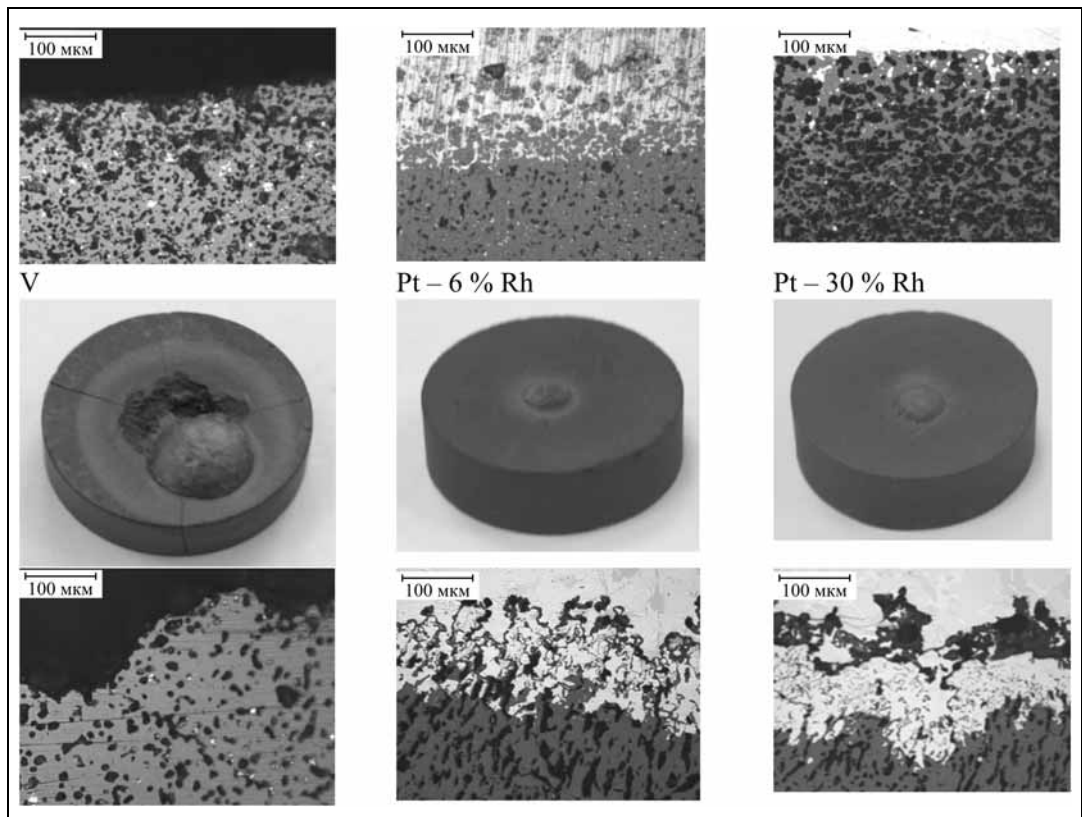
59898025—03) с содержанием  $ZrO_2 + HfO_2$  не менее 99,3 %. В качестве стабилизатора использовали оксид магния (ГОСТ 4526). Компоненты шихты в количестве 96,5 мас. %  $ZrO_2$  и 3,5 мас. %  $MgO$  смешивали в процессе мокрого помола в среде изопропилового спирта в течение 22 ч. После сушки и грануляции с поливиниловым спиртом порошки формовали на гидравлическом прессе под давлением 150 МПа. Подложки получены методом твердофазного синтеза, совмещенного со спеканием, в электрической печи при  $T_{max} = 1720^\circ C$  в окислительной атмосфере. Спеченные подложки диаметром 33 мм толщиной 8 мм

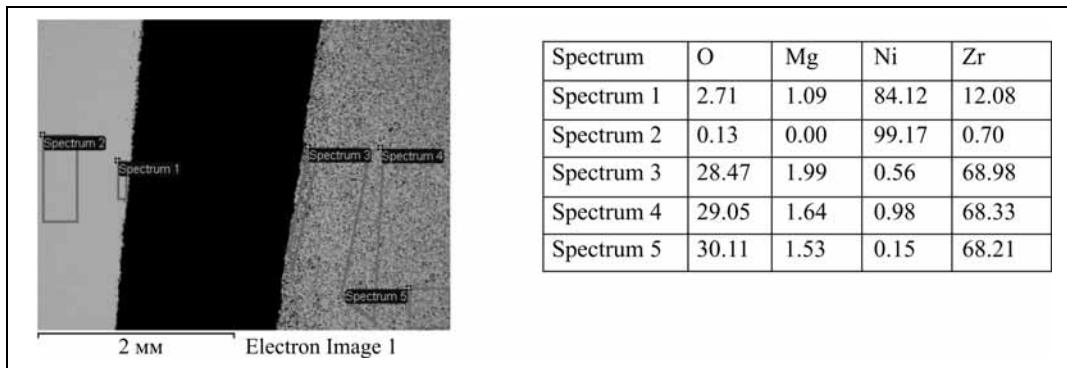
имели кажущуюся плотность  $4,4 \text{ г/см}^3$ , кажущуюся пористость  $\sim 20\%$  [4]. Плотность и кажущуюся пористость определяли гидростатическим взвешиванием в соответствии с ГОСТ 2409—95, общую пористость оценивали с помощью программы «ВидеоТест».

Изображения микроструктур получены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV с одновременным определением элементного состава с помощью рентгеновского микроанализа поперечных шлифов. Элементный состав приведен в массовых процентах.

Микроструктура спеченного огнеупора (рис. 1) характеризуется наличием равно-

**Рис. 2.**  
Огнеупорные подложки с каплей расплавленного металла и контактные зоны на границе расплав—огнеупор





**Рис. 3.** Поперечный шлиф никель—огнеупорная подложка

мерно распределенных сравнительно мелких пор, ориентированных преимущественно параллельно торцевой поверхности подложки. Из таблицы видно, что Spectrum 2, соответствующий составу выделенной области коррелирует с расчетным.

Для индукционной плавки использовали: никель и кобальт с содержанием основного вещества не менее 99 мас. %, Cr чистой до 98,5 мас. %, ванадиевый сплав, содержащий 90 мас. % V, платинородиевый сплав с содержанием родия 6 и 30 мас. %.

Плавление металлов проводили в индукционной печи в графитовом тигле в протоке аргона чистотой 99,995 % (ТУ 6-21-12—94).

Для предотвращения взаимодействия подложки с материалом графитового тигля подложку вместе с пробой металла массой ~1 г (в случае Pt—Rh сплавов ~0,2 г) помещали на засыпку из диоксидциркониевой крошки.

Кобальт и никель плавил при температуре 1700 °С, хром и ванадий — при 1980 °С, платинородиевые сплавы — при 1940 °С. Время выдержки при максимальной температуре составляло 5 мин.

На рис. 2 представлены фотографии огнеупорных подложек с каплей металла и показаны контактные зоны на границе расплав — огнеупор. Микроснимки выполнены с помощью оптического микроскопа Leica DM 2500M.

В системах жидкость — твердое тело степень смачивания характеризуется краевым углом смачивания и определяется, прежде всего, физико-химическим взаимодействием на поверхности раздела фаз.

Эксперимент показал, что углы смачивания подложки расплавами никеля и кобальта при реализованных режимах плавки незначительно превышают 90°, расплав хрома и платинородиевых сплавов хорошо смачивает подложку.

Минимальные изменения в материале огнеупорной подложки имели место при

взаимодействии с расплавом никеля. Наиболее сильное воздействие на огнеупор оказал сплав ванадия, под каплей которого образовалась зона разъедания глубиной ~800 мкм, в подложке появились радиальные трещины, исходящие из зоны контакта.

Для определения характера взаимодействия (состава зон) и взаимного проникновения материала подложки и металла на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6460LV были получены изображения и осуществлен рентгеновский микроанализ поперечных шлифов.

Результаты исследований показаны на рис. 3—10.

### Контактное взаимодействие с никелем

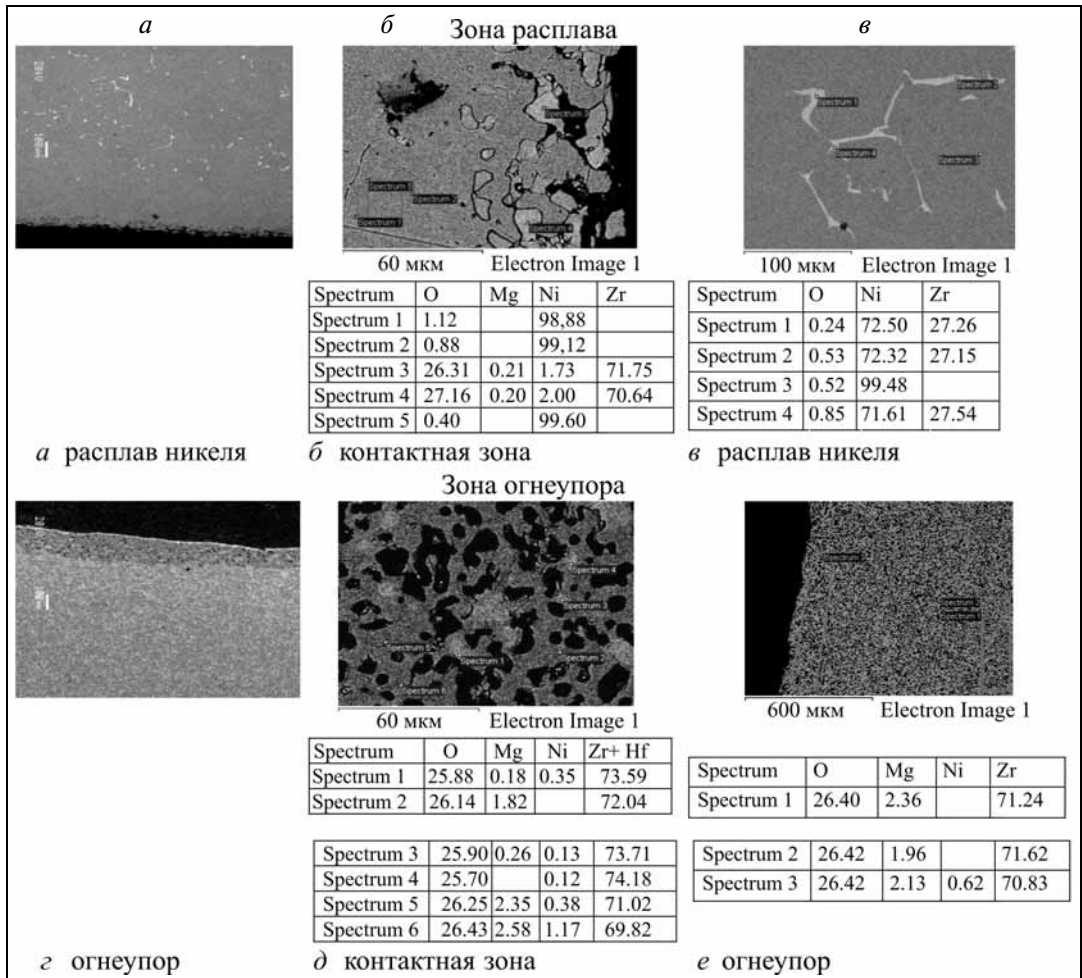
При подготовке поперечного шлифа системы никель-огнеупор капля никелевого расплава оторвалась от подложки. Поэтому на шлифе (рис. 3) видна область разрыва между ними (черная область).

На рис. 4 а и 4 б видно, что и в капле металла, и в огнеупоре образовалась зональность.

В металле можно выделить 3 зоны: контактная шириной ~70 мкм, зона чистого металла ~300 мкм и зона металла со светлыми включениями. Общий рентгеновский микроанализ расплава показал, что в контактной зоне присутствуют заметные количества циркония, магния и кислорода (рис. 3 Spectrum 1). Зона чистого металла содержит не более 1 % примесей (рис. 3 Spectrum 2). В зоне, наиболее удаленной от контактной, присутствуют светлые включения между зёрнами металла в количестве ~0,5 % (рис. 4 а и 4 б Spectrum 1, 2, 4).

В контактной зоне видны зёрна твердого раствора ZrO<sub>2</sub> с MgO и, по-видимому, с NiO (рис. 4, б Spectrum 3, 4), окруженные метал-

**Рис. 4.**  
Контактное взаимодействие огнеупора с никелем



лическим никелем (рис. 4 б Spectrum 1, 2, 5). Светлые включения в металле (рис. 4 а, в Spectrum 1, 2, 4) имеют состав, отвечающий соединению  $ZrNi_4$  [5].

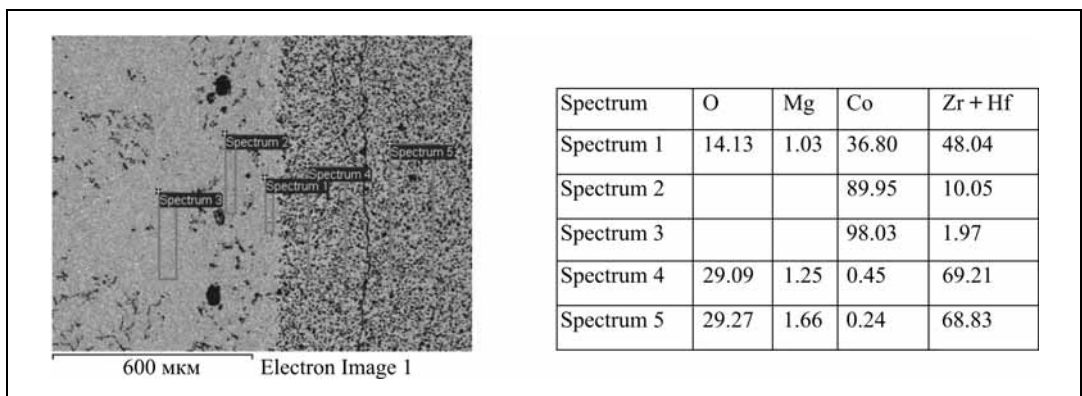
Со стороны огнеупора, исходя из результатов микроструктурного и рентгеновского микроанализа, также можно выделить три зоны: контактную, мощность которой составляет 170–200 мкм, примыкающую к ней измененную зону толщиной ~ 600 мкм, и малоизмененную.

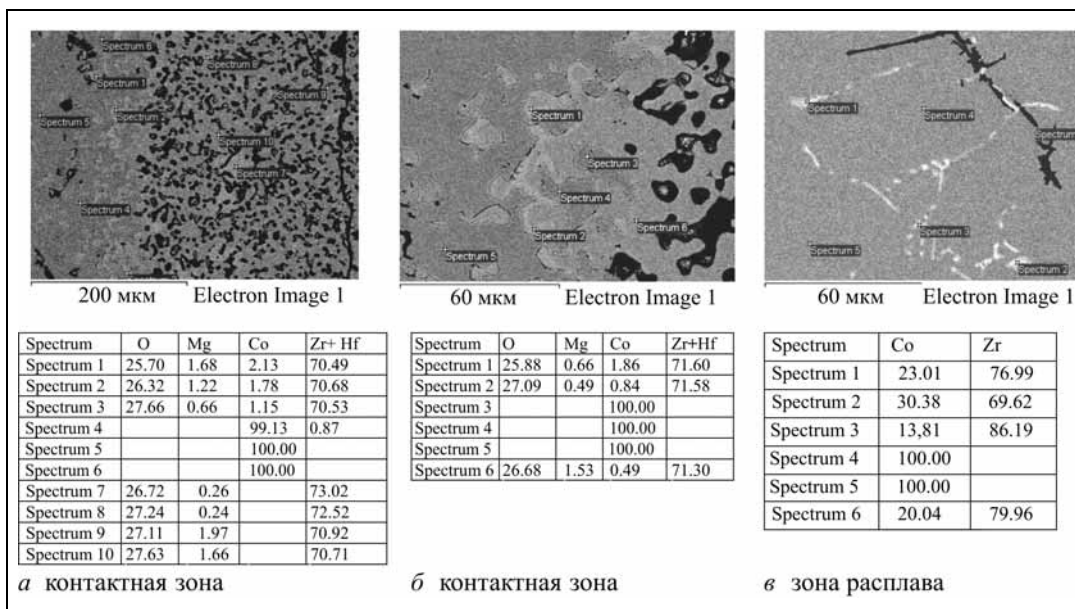
По мере удаления от зоны контакта содержание магния в огнеупоре закономерно уменьшается, а содержание никеля проходит через максимум.

В первых двух зонах суммарное содержание никеля и магния составляет ~2,6 %, а в третьей зоне содержится незначительные количества никеля (рис. 3 Spectrum 3, рис. 4).

В контактной зоне огнеупора (рис. 4 д Spectrum 1, 5, 6) происходит диспропорционирование содержания магния в твер-

**Рис. 5.**  
Контактное взаимодействие огнеупора с кобальтом





**Рис. 6.** Контактное взаимодействие огнеупора с кобальтом



**Рис. 7.** Контактное взаимодействие огнеупора с хромом: а) распределение элементов в металле и огнеупоре; б) контактная зона

дом растворе и вхождение в него ионов никеля при том, что содержание кислорода остается постоянным и соответствует теоретическому. Усредненный состав контактной зоны (рис. 4 в Spectrum 3) отличается от исходного тем, что некоторая часть ионов циркония в огнеупоре замещена ионами никеля.

Общая пористость контактной зоны, оцененная с помощью программы «Видео-Тест», составила ~35 %.

### Контактное взаимодействие с кобальтом

При контактном взаимодействии с Co, в отличие от взаимодействия с никелем, не наблюдается отрыва капли металла от подложки. В огнеупоре видна трещина на расстоянии ~250 мкм от границы огнеупор—металл, а в капле металла — цепочка пор на расстоянии ~200 мкм от границы раздела (рис. 5). Поры имеют овальную форму, вытянуты параллельно границе

раздела и в этом направлении имеют примерно одинаковый размер около 50 мкм.

Схема взаимодействия ЧСДЦ с кобальтом в основных чертах подобна взаимодействию с никелем (рис. 4, 5).

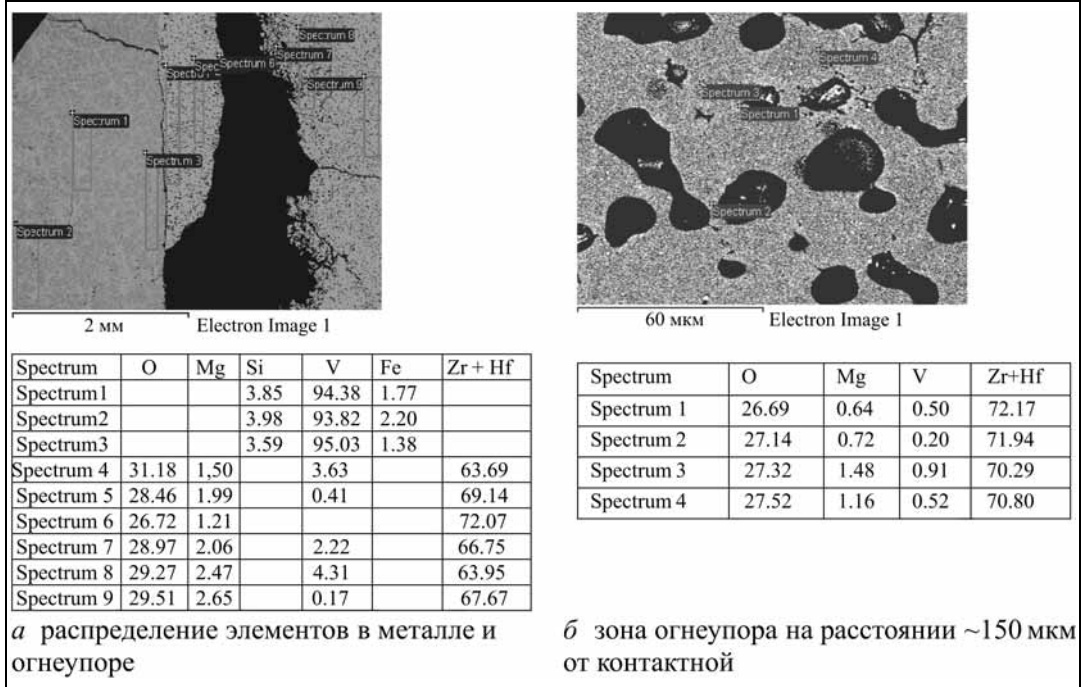
Кобальт проникает в огнеупор незначительно (рис. 6 Spectrum 4, 5).

Выделения светлой фазы в количестве не более 2 %, в отличие от никеля, наблюдается от самой границы раздела во всей капле. Рентгеновский микроанализ показал, что светлая фаза представляет собой смесь твердого раствора кобальта в цирконии с  $Zr_2Co$  (рис. 6 в Spectrum 1, 2, 3, 6) [6].

### Контактное взаимодействие с хромом

Из рис. 7 следует, что расплав хрома проникает в огнеупор в виде отдельных включений, связанных с порами на глубину до 600 мкм, обуславливая прочный контакт на границе раздела металл—огнеупор (рис. 2 в и 7 б). По мере удаления от

**Рис. 8.** Контактное взаимодействие огнеупора со сплавом ванадия: а) распределение элементов в металле и огнеупоре; б) зона огнеупора на расстоянии ~150 мкм от контактной



контактной зоны содержание хрома в огнеупоре закономерно уменьшается (рис. 7 а Spectrum 4, 5).

Проникновения Zr в расплав Cr не отмечено (рис. 7 а Spectrum 1,2).

Контактное взаимодействие с ванадиевым сплавом.

При подготовке поперечного шлифа из-за образования зоны разъедания и радиальных трещин капля расплава частично оторвалась от подложки. Поэтому на шлифе (рис. 8) видна область разрыва (черная область).

Анализ спектров (рис. 8 а Spectrum 1, 2, 3) показывает, что проникновения циркония в ванадиевый сплав не происходит.

Со стороны огнеупора по мере удаления от границы раздела количество ванадия закономерно уменьшается, и на расстоянии ~350 мкм, присутствие ванадия уже не обнаруживается (рис. 8 а Spectrum 4, 5, 6). На рис. 8 б показан характер пористости огнеупора вблизи границы раздела.

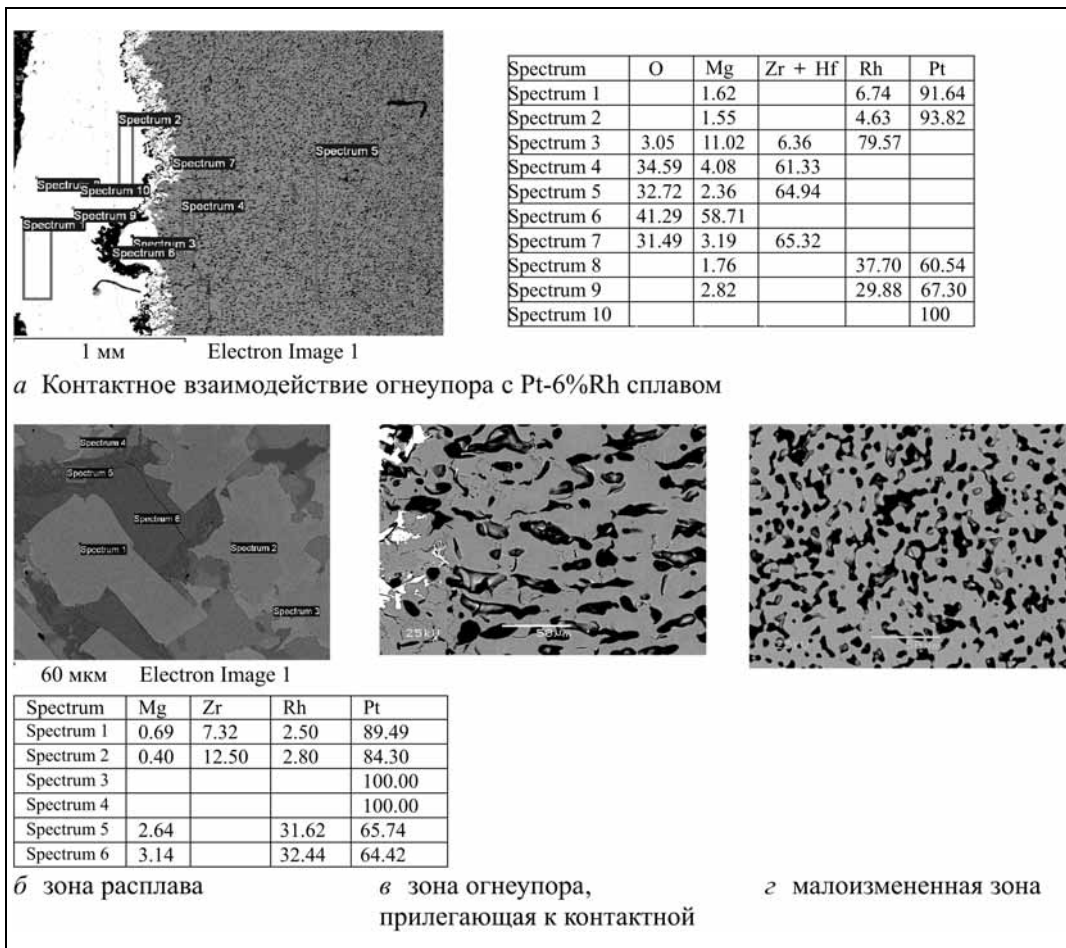
### Контактное взаимодействие с платинородиевыми сплавами

При плавке платинородиевых сплавов на границе огнеупор-металл образуются контактные зоны, мощность которых зависит от содержания родия в сплаве. Для сплава Pt — 6 % Rh она составила 250—500 мкм, для Pt — 30 % Rh — 500—600 мкм. Между

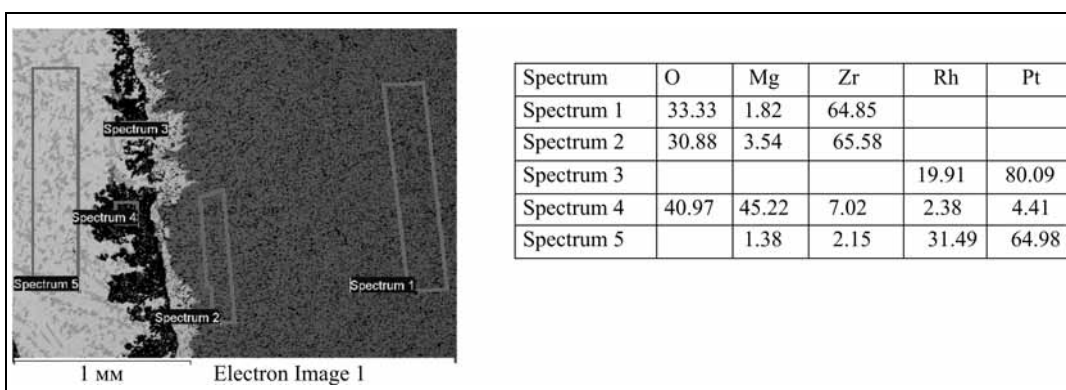
контактной зоной и расплавом образуется барьерный слой оксида магния (рис. 9 а и 10) толщиной при 6 % родия — 20—150 мкм, при 30 % родия — 50—400 мкм.

Различие в толщине контактной зоны и барьерного слоя оксида магния, возможно, связано не только с содержанием родия в сплаве, но и с температурой плавки (1945 °С). Так как оба образца плавил в одном процессе, температура была выбрана для обеспечения плавления более тугоплавкого сплава Pt — 30 % Rh с температурой плавления 1935 °С, в то время как Pt — 6 % Rh плавится при 1820 °С [7].

Из рис. 9 в и 9 г видно, что поровая структура в зоне, непосредственно прилегающей к контактной, изменилась. Анализ поровой структуры огнеупора показал, что общая пористость в контактной и малоизмененной зоне различается незначительно (26 и 30 % соответственно), а средний эквивалентный диаметр пор различается почти в три раза (2,0 и 5,9 мкм соответственно). При этом, вместо пор, ориентированных преимущественно параллельно поверхности раздела огнеупор-металл, образовались более мелкие поры, вытянутые перпендикулярно к этой поверхности. Возможно, это связано с массопереносом оксида магния к зоне контакта, на что указывает понижение содержания магния относительно исходного в объеме образца ЧСДЦ и повышение его в прилегающей к контактной зоне (рис. 9 а



**Рис. 9.** Микроснимки системы Pt — 6 % Rh сплав—огнеупор:  
 а) Контактное взаимодействие огнеупора с Pt — 6 % Rh сплавом;  
 б) зона расплава;  
 в) зона огнеупора, прилегающая к контактной;  
 г) малоизменная зона



**Рис. 10.** Контактное взаимодействие огнеупора с Pt — 30 % Rh сплавом

Spectrum 4, 5). Вынос оксида магния из огнеупора приводит к образованию барьерного слоя. Восстановленные магний и цирконий диффундируют в расплав металла, в котором магний присутствует только совместно с родием (рис. 9 а и 9 б). По-видимому, появление в расплаве магния приводит к распаду платинородиевого твердого раствора.

Взаимодействие огнеупора со сплавом Pt — 30 % Rh происходит аналогично вышеизложенному (рис. 10).

### Выводы

Исследование контактного взаимодействия расплавов Ni, Co, Cr, V, Pt—Rh с диоксидом циркония, частично стабилизированным оксидом магния показало, что на границе раздела огнеупор-расплав во всех случаях в огнеупоре образуются измененные зоны, отличающиеся поровой структурой и химическим составом.

Рентгеновским микроанализом установлено, что в случае воздействия распла-

вов Ni и Co происходит проникновение циркония в металл и металла в подложку.

Хром и ванадий цирконием не загрязняются. Повышенная агрессивность ванадия по отношению к диоксиду циркония не исключает возможности применения последнего для плавки сплавов, содержащих ванадий в небольших количествах.

При плавке платинородиевых сплавов установлено, что платина не загрязняется компонентами огнеупора, что позволяет рекомендовать ЧСДЦ для применения в качестве тигельного материала для индукционной плавки чистой платины.

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Примаченко В.В.* Изучение фазового состава и микроструктуры тиглей из диоксида циркония после службы при плавке металлов платиновой группы / *В.В. Примаченко, И.Г. Шулик, П.А. Кущенко* и др. // ВАН «Український науково-дослідний інститут вогнетривів ім. А.С. Бережного», Харків «Каравела», 2004, № 103. — С. 87—97.
2. *Примаченко В.В.* Исследование тиглей из диоксида циркония после службы при плавке металлов платиновой группы / *В.В. Примаченко, А.Г. Карулов, Т.В. Пискун, П.А. Кущенко, А.В. Кущенко, В.В. Варганов* // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Тез. докл. Междунар. Научн.-техн. Конф. Харьков, 23—24 апреля 2003 г. — Харьков: Каравелла, 2003. — С. 18—19.
3. Внедрение усовершенствованной технологии производства вибролитых тиглей из  $ZrO_2$ , стабилизированного MgO [www.nbuv.gov.ua](http://www.nbuv.gov.ua) Головна сторінка Порталу.../2010\_110/pdf/27.pdf
4. *Кораблева Н.Ю.* Контактное взаимодействие металлических расплавов с ЧСДЦ / *Н.Ю. Кораблева, С.А. Суворов, В.И. Румянцев, О.Н. Булатов* // Тезисы 2-й Международной научно-технической конференции «Функциональные и конструкционные материалы», Донецк: НТЦ НАНХ «Реактивэлектрон», 15—16 ноября 2011. — 83 с.
5. Композиционные материалы: Справочник / Под ред. *Д.М. Карпиноса*. — Киев: Наукова думка, 1985. — 592 с.
6. *Pechin W.H.* Zirconium-Cobalt Alloy System / *W.H. Pechin, D.E. Williams, and W.L. Larsen* // Trans. ASM. — 1964. — V. 57. — С. 464—473.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. *Н.П. Лякишева*. — М.: Машиностроение, 1996. — 2000 г.

# ПОДПИСКА 2012

## Уважаемые читатели!

### Открыта подписка на журнал

### «ОГНЕУПОРЫ И ТЕХНИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА»



Через отделения связи Вы можете подписаться:

- по объединенному каталогу «Почта России «Подписка-2012». Индекс журнала 70662.
- по каталогу «Газеты. Журналы» агентства «Роспечать». Индекс журнала 79920.

Для Вашего удобства возможна подписка напрямую через редакцию.

**Явные преимущества:**

- Дешевле,
- Быстрее — адресная рассылка читателям в день выхода номера,
- информативнее — обратная связь подписчиков с редакцией.

Заявку необходимо отправить по факсу или электронной почте.

В заявке просьба указать:

1. Полное наименование предприятия (для юридических лиц).
2. Почтовый адрес и контактный телефон/факс.
3. Количество экземпляров.

Тел./факс (495) 222-16-58, (499) 737-50-00

E-mail: [mettex@rambler.ru](mailto:mettex@rambler.ru)  
[www.refractory-journal.ru](http://www.refractory-journal.ru)