

В. П. Красовський, Н. О. Красовська*

**ГАЛОГЕНІДНІ ВОГNETРИВКІ ТИГЛІ БАГАТОРАЗОВОГО
ВИКОРИСТАННЯ ДЛЯ ПЛАВЛЕННЯ, ІЗОТЕРМІЧНОЇ
ГОМОГЕНІЗАЦІЇ І ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ
ХІМІЧНО АГРЕСИВНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ Ti, Zr, Nb, V**

Розроблений вогнетривкий матеріал на основі фторидів лужно-земельних металів та вироби з нього (тигли, чашки та інші) використовуються для лиття, плавки, високотемпературної гомогенізації хімічно агресивних сплавів, що містять Ti, Zr, V, Nb. Однак через велику різницю в коефіцієнтах температурного лінійного розширення (КТЛР) фторидів та металів відбувається механічне стискання сплаву, що охолоджений, в тиглі. Така різниця в КТЛР призводить до невеликої кількості раз використання та в деяких випадках до розтріскування та руйнування тиглів. Було розроблено тиглі, що розбираються на декілька частин. Це дозволяє використовувати такі тиглі велику кількість раз для високотемпературної гомогенізації та плавлення хімічно активних сплавів, що містять Ti, Zr, V, Nb.

***Ключові слова:** розбірні тиглі, вогнетривкі матеріали, фториди лужно-земельних металів, хімічно агресивні метали, паяння.*

Вступ

В різних галузях техніки знайшли застосування титан, цирконій, ванадій, ніобій та їх сплави. Вони використовуються як конструкційні матеріали для виготовлення деталей і вузлів, як матеріали, що мають аморфно-утворюючу здатність (багатокомпонентні системи на основі Zr і/або Ti), як адгезійні домішки при паянні різних матеріалів, а після відкриття ефекту пам'яті форми титанових сплавів, наприклад на основі нікелю та титану, вони знаходять широке застосування в промисловості як самостійні технічні матеріали [1—4].

Одним з методів отримання сплавів з цих металів є метод плавлення їх в керамічних тиглях. Вибір вогнетривів для плавлення хімічно агресивних металів та їх сплавів — задача важка і не вирішена дотепер. Звичайні вогнетриви зовсім непридатні для плавлення таких сплавів. Для одержання рівномірного хімічного складу по всьому об'єму зливка плавлення проводять два або три рази. Для повної гомогенізації хімічного складу здійснюють відпал при високих температурах, які перевищують 1273 К в інертній атмосфері в вогнетривких тиглях. При контакті рідкого хімічно активного сплаву зі стандартними тиглями домішки, що потрапляють у сплави в результаті їх взаємодії, мають великий вплив на якість багатьох сплавів спеціального призначення, які виплавлені в таких тиглях. Так, при виготовленні різних видів виробів зі сплавів, наприклад

* В. П. Красовський — доктор хімічних наук, провідний науковий співробітник, Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ; Н. О. Красовська — науковий співробітник цієї ж установи.

стрічок, проволоки та інших, виконують плавлення їх в вогнетривких тиглях. Так, тонкомірний матеріал (стрічку) на основі нітінолу, наприклад зі сплаву Ni—29,14 Cu—43,94 Ti (% (мас.)) ($Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$), плавлять при температурі 1423 К в кварцовому тиглі.

В наших попередніх працях [5—7] виявлено клас матеріалів, які є інертними та не змочуються розплавами, що містять титан, цирконій, ванадій та ніобій. Це — тугоплавкі фториди лужно-земельних металів, наприклад CaF_2 . Фторид кальцію — термодинамічно стійка речовина з високою точкою плавлення (1693 К), яка не змочується хімічно агресивними розплавами, що містять Ti, Zr, Nb, V до 50—80% (мас.) при температурах 1470—1570 К. Фтористий кальцій не забруднює металевий розплав кальцієм. Вміст кальцію в сплаві $Ti_{50}Cu_{50}$ після плавлення та ізотермічної витримки його в контакті з тиглем з CaF_2 при 1470 К впродовж 60 хв менше 0,01%.

Розроблено вогнетривкий матеріал на основі фторидів лужно-земельних металів [8—10] та відпрацьовано технологічні процеси отримання виробів (тиглі, чашки, чохли термопар) з них. Методами порошкової металургії виготовлено тиглі і чашки для ізотермічного плавлення та гомогенізації хімічно активних сплавів з великим вмістом (до 80% (мас.)) Ti, Zr, Nb, V (рис. 1). Недоліками таких виробів є низька температура використання (до 1600 К) та значний коефіцієнт температурного лінійного розширення.



Рис. 1. Тиглі та чашки для гомогенізації та ізотермічного плавлення хімічно активних сплавів з великим вмістом (до 80% (мас.)) Ti, Zr, Nb, V

Fig. 1. Crucibles and cups for homogenisation and isothermal melting of chemically active alloys, which large contain (up to 80% (mass)) Ti, Zr, Nb, V

Метою роботи є удосконалення тиглів для гомогенізації та ізотермічного плавлення хімічно активних сплавів з великим вмістом (до 80% (мас.)) Ti, Zr, Nb, V.

Результати та їх обговорення

Попередні дослідження по плавленню хімічно агресивних сплавів з великим вмістом титану, цирконію дали можливість розробити способи плавлення та технологію проведення синтезу і гомогенізації активних сплавів, що використовуються для паяння, з великим вмістом титану і цирконію в фторидних тиглях та чашках різних розмірів. При плавленні сплавів у фторидних тиглях встановлено, що через різницю в коефіцієнтах температурного лінійного розширення (КТЛР CaF_2 складає $18,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К [11], а для титану, ніобію, ванадію, олова, міді — відповідно $8,3 \cdot 10^{-6}$; $7,1 \cdot 10^{-6}$; $9,6 \cdot 10^{-6}$; $23 \cdot 10^{-6}$; $16,6 \cdot 10^{-6}$ 1/К [12]) відбувається механічне стискання сплаву, який охолоджено, в тиглі. Така різниця в КТЛР призводить в деяких випадках до розтріскування та руйнування тиглів і до невеликої кількості раз використання тиглів (рис. 2).

З метою запобігання руйнування тиглів та з урахуванням результатів по змочуванню фторидів (великі крайові кути змочування) нами запропоновано застосовувати для плавлення сплавів тиглі, що розбираються. Тигель складається з декількох частин (рис. 3). Такі тиглі можна використовувати велику кількість разів.

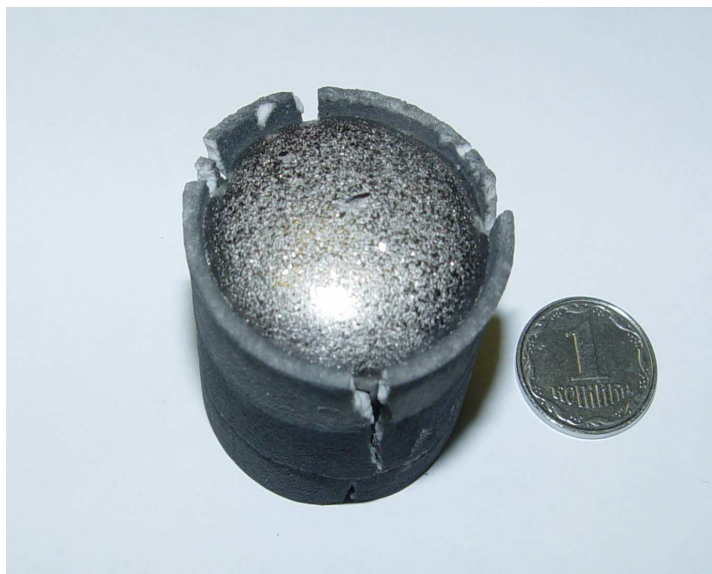


Рис. 2. Вид тигля з фторидного вогнетриву після плавлення сплаву Ni—29,14 Cu—43,94Ti (% (мас.)) в інтервалі температур 1523—1583 К

Fig. 2. View of crucible from fluoride refractory after melting of Ni—29,14 Cu—43,94Ti (% (mass.)) alloy in an interval of temperatures 1523—1583 K

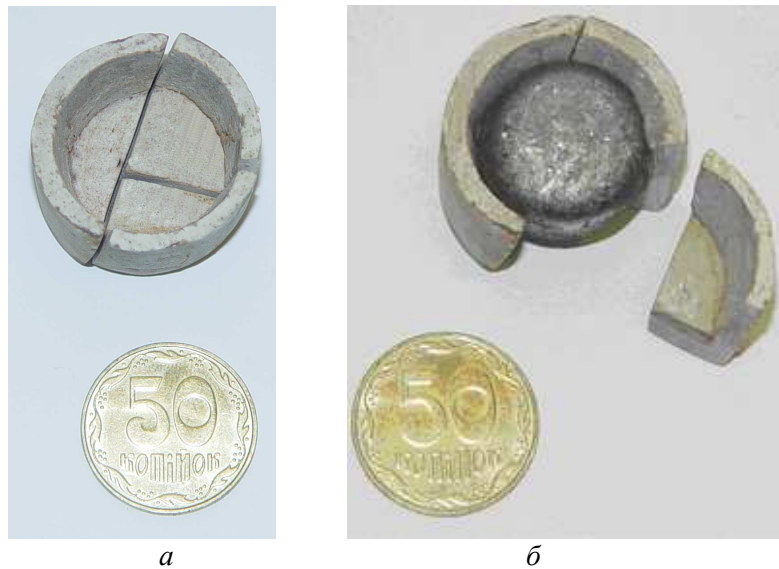


Рис. 3. Розбірні тиглі з фторидного вогнетриву: *a* — розбірний тигель з трьох частин; *б* — сплав Cu—15% (мас.) Nb (плавлення при 1573 К) в розбірному тиглі

Fig. 3. Folding crucible of fluoride refractory: *a* — folding crucible, which understand on three parts; *б* — Cu—15% (mass.) Nb alloy (melting at 1573 K) in folding crucible



Рис. 4. Стрічки, що отримано із сплаву Cu—Sn—Ti

Fig. 4. Tape made of Cu—Sn—Ti alloy

Додатковим методом вживання фторидного вогнетривкого матеріалу можуть бути покриття з нього для нанесення на стандартні вогнетриви і, що особливо важливо, на металічні тиглі та форми. В якості прикладу для синтезу та гомогенізації зливок сплавів, які обрані для паяння, використано розбірні тиглі. Плавлення проведено в індукційній печі в вакуумі $1 \cdot 10^{-3}$ Па при температурі вище за 1423 К. Отримано якісні зливки таких сплавів. Однак слід відзначити, що на практиці припої застосовуються у вигляді фольги — це більш технологічно. Використано покриття з фторидного вогнетриву для плавлення пластини (товщиною 1 мм) і тонких зливок (діаметром 3—4 мм), що потім вальцьовані у стрічку товщиною близько 0,1 мм (рис. 4).

Проведено паяння макетного зразку кераміки Si_3N_4 зі сталлю за допомогою припійної стрічки Cu—Sn—Ti при температурі 1173 К у вакуумі. Припій знаходився на дні металевої деталі та при нагріві змочував поверхні, що паяються. Макетний зразок має якісний вигляд — паяльний зазор повністю заповнен (шов суцільний і без пор) (рис. 5).

Висновки

Фторидні вогнетриви та вироби з них (тиглі, чашки, розбірні тиглі та покриття з вогнетриву) можна використовувати для плавлення, синтезу та гомогенізації сплавів, що схильні до аморфізації, з ефектом пам'яті форми та сплавів, які вживаються для паяння з великим вмістом активних домішок титану, цирконію, ніобію, ванадію та інших.

Для багатократного застосування були розроблені фторидні розбірні тиглі, в яких виконано синтез та високотемпературну гомогенізацію припійних розплавів з великим вмістом титану, що обирають для паяння.

Сплави Cu—Sn—Ti у вигляді стрічок з деякими застереженнями можна використовувати в якості припоїв для паяння.



Рис. 5. Спаї кераміки Si_3N_4 та сталі, що виготовлено за допомогою припійної стрічки Cu—Sn—Ti при температурі 1173 К

Fig. 5. Joining of ceramics Si_3N_4 and the steel, made by Cu—Sn—Ti brazing tape at temperature 1173 K

РЕЗЮМЕ. Разработанный огнеупорный материал на основе фторидов щелочно-земельных металлов и изделия из него (тигли, чашки и др.) применяются для литья, плавления, высокотемпературной гомогенизации химически агрессивных сплавов, которые содержат Ti, Zr, V, Nb. Однако из-за большой разницы в коэффициентах температурного линейного расширения (КТЛР) фторидов и металлов происходит механическое сжатие сплава, который охлаждается, в тигле. Такое различие в КТЛР приводит к небольшому количеству раз использования, а в некоторых случаях к растрескиванию и разрушению тиглей. Разработаны тигли, которые разбираются на несколько частей. Это позволяет применять их большое количество раз для высокотемпературной гомогенизации и плавления химически активных сплавов, которые содержат Ti, Zr, V, Nb.

Ключевые слова: разборные тигли, огнеупорные материалы, фториды щелочно-земельных металлов, химически агрессивные металлы, пайка.

1. Zaitsev A. I. Thermodynamics and amorphization of the copper–zirconium alloy / [A. I. Zaitsev, N. E. Zaitseva, J. P. Alexeeva et al.] // Chem. Phys. — 2003. — No. 5. — P. 4185—4196.
2. Журавлев В. С. Научные и технические основы применения ниобия в качестве адгезионно-активного компонента металлических припоев для пайки оксидных и нитридных материалов / [В. С. Журавлев, Н. Ю. Таранец, А. Ю. Коваль и др.] // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2010. — Вып. 43. — С. 78—90.
3. Shalz M. L. Ceramic joining. III. Bonding of alumina via Cu—Nb—Cu interlayers / [M. L. Shalz, B. J. Dalgleish, A. P. Tomsia et al.] // J. Mater. Sci. — 1994. — **29**, No. 14. — P. 3678—3690.
4. Еременко В. Н. Титан и его сплавы. — Киев : Изд-во Академии наук Украины, 1960. — 500 с.
5. Красовський В. П. Дослідження змочування фторидів лужних металів (LiF, NaF) розплавами металів / В. П. Красовський, Ю. В. Найдіч, Н. О. Красовська // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2012. — Вып. 45. — С. 3—11.
6. Krasovskyy V. Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts // J. Adhesion Sci. and Technology. — 2012. — **26**, No. 3. — P. 1221—1231.
7. Красовский В. П. Особенности смачиваемости фторидов щелочно-земельных металлов припойными расплавами Cu—Sn—Ti и In—Ti // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2011. — Вып. 44. — С. 30—37.
8. Пат. 28396 А України. Реакційностійкий вогнетривкий матеріал контейнерів для плавлення титан-, цирконій- та/або гафніймістких сплавів / Ю. В. Найдіч, В. П. Красовський, О. Ю. Котлов. — Опубл. 29.12. 99. Бюл. № 8.
9. Красовский В. П. Галогенидные огнеупоры для изотермической плавки и гомогенизации химически активных сплавов с большим содержанием титана, циркония, гафния / В. П. Красовский, Ю. В. Найдич, Н. А. Красовская // Збір. наук. праць ВАТ “УкрНДІ

вогнетривів ім. А. С. Бережного”. — Харків : ”Каравела”, 2005. — № 105. — С. 66—70.

10. Красовский В. П. Огнеупоры для плавки, литья и гомогенизации химически агрессивных сплавов на основе титана, циркония, гафния / В. П. Красовский, Н. А. Красовская // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 2004. — Вып. 37. — С. 103—109.
11. CaF_2 (фторид кальцію) // Электронный ресурс: <http://www.tydexoptics.com>.
12. Справочник химика 21 века // Электронный ресурс: <http://www.chem21.info>.

Надійшла 14.09.16

Krasovsky V. P., Krasovskaya N. A.

Halogenide refractory reusable crucibles for melting, isothermal homogenization and high-temperature synthesis of chemically aggressive alloys on base of Ti, Zr, Nb, V

The developed refractory material on the basis of the alkaline-earth fluorides and a product from it (crucibles, cups and other) are used for casting, melting, high-temperature homogenization of chemically aggressive alloys, which contain Ti, Zr, V, Nb. However due to the big differences in factors of temperature expansion for fluorides and for metals a mechanical compression of an alloy, which is cooled, in crucible occurs. It results to destruction of the crucible. Crucibles, which understand on some parts, have been developed.

It allows their reusable for high-temperature homogenization and melting of chemically active alloys, which contain Ti, Zr, V, Nb.

Keywords: crucibles, which understand on some parts, refractory materials, alkaline-earth fluorides, chemical aggressive metals, brazing.