

Застосування фторидних вогнетривів для отримання функціональних сплавів, що містять хімічно активні компоненти Ti, Zr, Hf, Nb, V

Н. О. Красовська*, В. П. Красовський

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
Україна, 03142, Київ, вул. Омеляна Пріцака, 3

*E-mail: vitalkras1955@gmail

Розроблено та виготовлено вогнетривкі тиглі, чашки та інші вироби з матеріалу на основі фторидів лужноземельних металів, які використовуються для лиття, ізотермічного плавлення, високотемпературної гомогенізації хімічно агресивних сплавів, що містять в своєму складі значну кількість Ti, Zr, Hf, V, Nb. Однак через велику різницю в коефіцієнтах температурного лінійного розширення (КТЛР) фторидів та металів відбувається механічне стискання сплаву, що кристалізується, в тиглі. Така різниця в КТЛР призводить до розтріскування та руйнування тиглів. Розроблено тиглі, що розбираються на декілька частин. Це дозволяє використовувати такі тиглі велику кількість разів для високотемпературної гомогенізації та плавлення хімічно активних сплавів, що містять Ti, Zr, V, Nb.

Ключові слова: функціональні металеві матеріали, вогнетривкі матеріали, фториди лужноземельних металів, розбірні тиглі, хімічно агресивні метали.

Вступ

Розвиток сучасного матеріалознавства спрямовано на отримання матеріалів та сплавів функціонального призначення. Аморфні металеві матеріали (багатокомпонентні системи на основі Zr і/чи Ti), що мають цілий комплекс унікальних фізико-хімічних властивостей, сплави з ефектом пам'яті форми, наприклад NITINOL (сплав нікелю та титану), припійні сплави, в яких використовуються як адгезійно активні компоненти титан, цирконій, ніобій, хром, високоентропійні металеві багатокомпонентні матеріали [1—4]. Всі ці матеріали та сплави містять в своєму складі перехідні метали — високоактивні хімічні складові (титан, цирконій, ніобій та інші).

У багатьох випадках такі сплави отримують в керамічних тиглях, це зумовлено тим, що при їх плавленні необхідно проводити високотемпературну гомогенізацію розплавів. Однак на фізико-хімічні і експлуатаційні властивості функціональних сплавів та на можливість їхнього якісного застосування впливає хімічна чистота таких сплавів, відсутність шкідливих домішок. Матеріали тиглів, що використовуються до сих пір для плавлення сплавів, які містять Ti, Zr, забруднюють розплави складовими тиглів, а відносно велика кількість титану, цирконію, гафнію (до 20—30% (мас.)) у сплавах може призводити до руйнування тиглів (рис. 1, а, б).

У роботах [5—7] запропоновано для виготовлення сплавів з високим вмістом хімічно активних, навіть хімічно агресивних компонентів,



Рис. 1. Зразки хімічно агресивних сплавів Cu—Ti після плавлення при 1473 К в тиглях з матеріалів: *а* — Al_2O_3 ; *б* — графіт; *в*, *д* — сплави з великим вмістом титану (>50% (мас.)); *е* — фторидні тиглі.

використовувати вогнетривкі матеріали на основі дифторидів лужноземельних металів. Ці сполуки є термодинамічно стабільними речовинами з високими температурами плавлення (до 1693 К), які не змочуються хімічно агресивними сплавами з вмістом Ti, Zr до 50—80% (мас.) при температурах 1370—1570 К. Крайові кути змочування складають 120—150°. Крім того, наприклад, дифторид кальцію не забруднює кальцієм розплав з великим вмістом титану під час плавлення у фторидному тиглі (рис. 1, *е*) такого сплаву (рис. 1, *в*, *д*) при 1470 К впродовж 60 хв.

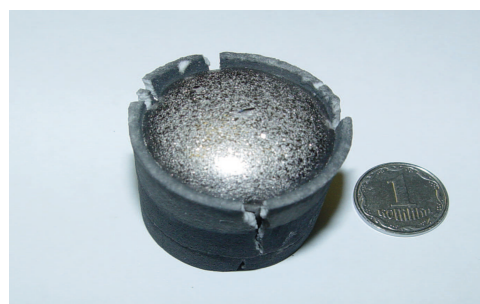


Рис. 2. Зруйнований фторидний тигель після кристалізації сплаву з великим вмістом титану.

У роботах [8, 9] розроблено технологію виготовлення галогенідних тиглів та запропоновано їх використання. Недоліком таких тиглів є можливість їх використання лише декілька разів. Це пов'язано з високим коефіцієнтом температурного лінійного розширення матеріалу тиглів та з великою різницею в коефіцієнтах фториду і металів, що призводить до руйнування тиглів через механічне стискання сплаву під час кристалізації (рис. 2). Наприклад, КТЛР CaF_2 складає $18,5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ [10], а для металів титану, ніобію, ванадію, олова, міді — $8,3 \cdot 10^{-6}$; $7,1 \cdot 10^{-6}$; $9,6 \cdot 10^{-6}$; $23 \cdot 10^{-6}$; $16,6 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ відповідно [11].

Метою роботи є поліпшення методів застосування тиглів, в першу чергу завдяки використанню розбірних тиглів, для високотемпературної гомогенізації та ізотермічного плавлення хімічно активних сплавів зі значною концентрацією (до 80% (мас.)) Ti, Zr, Hf, Nb, V.

Методика досліджень та матеріали

Для виготовлення тиглів застосовували фториди лужноземельних металів, найчастіше фторид кальцію або суміші порошків на його основі. Методами порошкової металургії [8, 9] з використанням спеціальної оснастки отримано розбірні тиглі, чашки та форми для плавлення, лиття та гомогенізації хімічно агресивних сплавів з великим вмістом (до 80% (мас.)) титану, цирконію, гафнію та ніобію. Розміри виробів становлять від 20 до 50 мм у діаметрі та висотою від 10 до 50 мм. Поруватість тиглів складала до 20—40%. Розроблено режими пресування та спікання порошків (кальцій фтористий чистотою “ч” зернистістю 0,5—1 мкм).

Результати та їх обговорення

Для отримання функціональних сплавів з великим вмістом хімічно агресивних складових можна використовувати такі варіанти фторидних вогнетривких матеріалів:

фторидні тиглі, чашки, форми різних розмірів;

покриття з фторидного вогнетриву, які можна використовувати для нанесення їх на стандартні вогнетриви, а що особливо важливо, на металічні тиглі та форми;

тиглі, що розбираються. Тигель складається з двох, трьох або чотирьох частин.

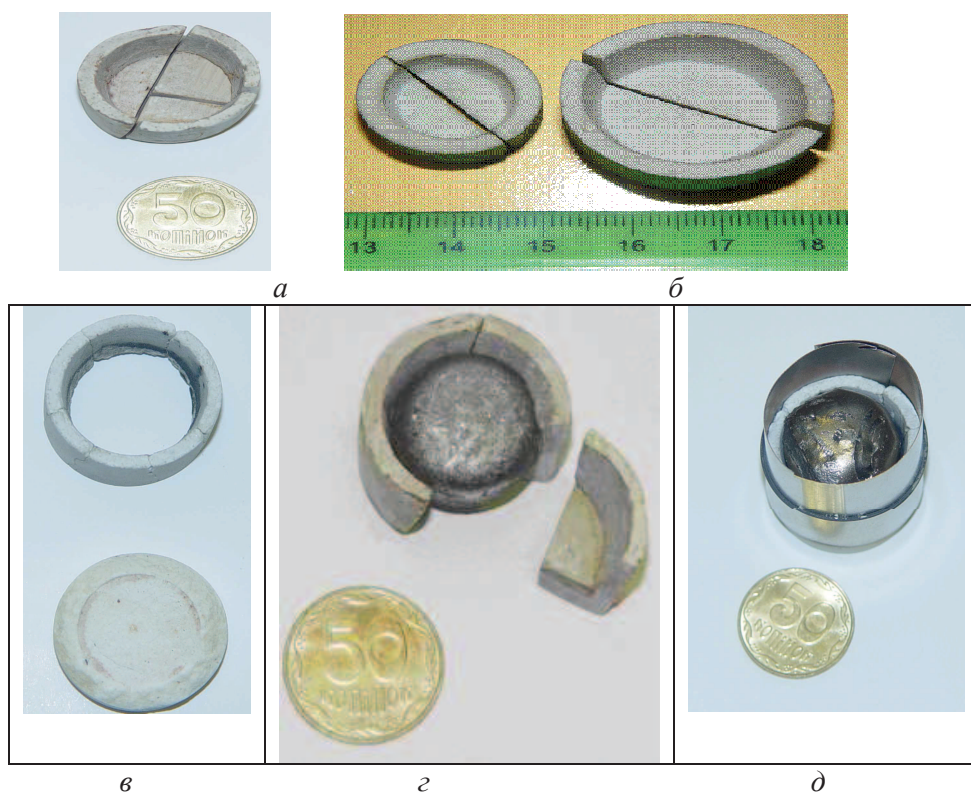


Рис. 3. Розбірні тиглі з фторидного вогнетриву: *а* — розбірний тигель з двох частин; *б* — розбірний тигель з трьох частин; *в* — розбірний тигель з чотирьох частин та окремо дно; *г* — сплав $\text{Cu—15\% Nb}$ (плавлення при 1573 К) у розбірному тиглі; *д* — сплав $\text{Cu—50\% Ti}$ (плавлення при 1423 К) у розбірному тиглі.

Капілярні властивості сплавів з пам'яттю форми аморфоздатних та припійних сплавів [12]

Склад, % (ат.)	T , °C	Час τ , хв	Кут змочу- вання, θ , град	Густина ρ , кг/м ³	Поверхневий натяг σ , мДж/м ²
Ti ₄₀ Zr ₁₀ Cu ₅₀	1100	20	131	6090	1463
	1200	10	132	5950	1413
Ti ₅₀ Ni ₅₀	1100	10	69	—	—
	1250	5	110	6450	1744
Zr ₆₀ Al ₁₅ Ni ₂₅	1250	5	123	5340	1512
Zr ₆₅ Al _{7,5} Cu _{27,5}	1000	30	124	—	—
	1200	10	125	5860	1401
Zr ₆₅ Al ₂₀ Cu ₁₅	1000	30	117	4800	1369
	1200	10	121	4680	1343
Zr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₀	1100	10	110	—	—
	1200	5	121	5710	1473
Zr ₅₅ Al ₁₀ Ni ₁₀ Cu ₂₅	1200	5	129	—	—
Zr ₆₀ Al ₁₀ Co ₃ Ni ₉ Cu ₁₈	1100	10	135	—	—
	1150	10	148	5760	1479
Zr ₆₀ Al ₁₅ Co _{2,5} Ni _{7,5} Cu ₁₅	1100	10	125	—	—
	1150	5	145	—	—
Zr ₆₀ Al ₁₀ Ni ₁₀ Pd ₅ Cu ₁₅	1200	5	124	5870	1468
Zr ₇₀ Ga ₁₀ Ni ₂₀	1150	10	129	6690	1512

Дослідження по плавленню хімічно агресивних сплавів з великим вмістом титану, цирконію, ніобію дозволили розробити способи плавлення і технологію проведення синтезу та гомогенізації активних сплавів у фторидних тиглях та чашках різних розмірів. Під час плавлення сплавів у фторидних тиглях встановлено, що через різницю в коефіцієнтах температурного лінійного розширення відбувається механічне стискання сплаву, який закристалізувався, в тиглі. Така різниця в КТЛР призводить до розтріскування та руйнування тиглів і до невеликої кількості раз вживання тиглів. Щоб запобігти такому явищу та з урахуванням результатів щодо змочування фторидів (великі крайові кути змочування), нами запропоновано використовувати для плавлення сплавів тиглі, що розбираються. Тигель складається з декількох частин (рис. 3). Такі тиглі можна застосовувати велику кількість разів.

У тиглях з CaF₂ отримано компактні однорідні по складу зливки сплавів з вмістом титану, цирконію, гафнію, ніобію до 80% (мас.) з гладенькою поверхнею. У зливках практично відсутні пори або раковини. У таблиці наведено деякі характеристики сплавів, що отримані в таких тиглях.

Висновки

Розроблено фторидні вогнетриви та вироби з них (тиглі, чашки, розбірні тиглі та покриття з вогнетриву), які можуть бути використані для

плавлення, синтезу та гомогенізації сплавів, що схильні до аморфізації, з ефектом пам'яті форми, високоентропійних металевих матеріалів та сплавів, котрі використовуються для паяння з великим вмістом активних домішок титану, цирконію, ніобію, ванадію та інших.

Для багатократного використання розроблено фторидні розбірні тиглі, які складаються з двох, трьох або чотирьох частин та в яких виконано високотемпературний синтез та ізотермічну довготривалу гомогенізацію розплавів, що містять хімічно активні компоненти.

Розроблений вогнетрив і спеціальні чашки, виготовлені з нього, дають також нові можливості для наукових досліджень: вивчення капілярних характеристик (поверхневого натягу) металевих розплавів з великим вмістом хімічно активних металів, яке раніше практично було неможливе, а також визначення термодинамічних властивостей (ентальпії змішування та утворення сплавів, активності компонентів) для зазначених сплавів.

Список літератури

1. Sun L., Pang S., Liu Y., Xiong H., Zhang T. A Ti—Zr—Cu—Ni—Co—Fe—Al—Sn amorphous filler metal for improving the strength of Ti—6Al—4V alloy brazing joint. *Progress in Natural Sci.: Mater. Int.* 2017. Vol. 27, No. 6. P. 687—694. doi: 10.1016/j.pnsc.2017.09.005
2. Turchanin M.A., Agraval P.G., Vodopyanova G.O., Korzun V.A. Thermodynamic properties of the glass-forming ternary (Fe, Co, Ni, Cu)—Ti—Zr liquid alloys I. Mixing enthalpies of liquid alloys. *Powder Metall Met. Ceram.* 2024. Vol. 62, No. 9/10. P. 621—631. doi: 10.1007/s11106-024-00422-8
3. Krasovskyy V.P., Shapiro A.E. Wetting and soldering of superhard materials based on dense boron nitride polymorphs with solder melts. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, No. 2. P. 93—102. doi: 10.3103/S1063457623020053
4. Wada T., Jiang J., Yubuta K., Kato H., Takeuchi A. Septenary Zr—Hf—Ti—Al—Co—Ni—Cu high-entropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability. *Materialia*. 2019. Vol. 7. P. 100372. doi: 10.1016/j.mtla.2019.100372
5. Krasovskyy V. Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts. *J. Adhesion Sci. Technology*. 2012. Vol. 26, No. 3. P. 1221—1231. doi: 10.1163/156856111X593568
6. Krasovskyy V.P. Interaction of singlecrystalline metal fluorides with titanium-containing melts. *Powder Metall Met. Ceram.* 2019. Vol. 58, No. 5/6. P. 334—340. doi: 10.1007/s11106-019-00083-y
7. Krasovskii V.P., Naidich Y.V. Wettability of calcium fluoride by V-, Nb-, and Cr- containing liquid alloys. *Powder Metall Met. Ceram.* 2002. Vol. 41, No. 1/2. P. 72—75. doi: 10.1023/A:1016016732586
8. Красовський В.П., Красовська Н.О. Галогенідні вогнетривкі тиглі багаторазового використання для плавлення, ізотермічної гомогенізації і високотемпературного синтезу хімічно агресивних сплавів на основі Ti, Zr, Nb, V. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2016. Вып. 49. С. 96—102.

9. Красовский В.П., Красовская Н.А. Огнеупоры для плавки, литья и гомогенизации химически агрессивных сплавов на основе титана, циркония, гафния. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2004. Вып. 37. С. 103—109.
10. CaF_2 (фторид кальцію) // Электронный ресурс: <http://www.tydexoptics.com>
11. Довідник хіміка 21 // Электронный ресурс: <http://www.chem21.info>
12. Красовский В.П., Найдич Ю.В., Красовская Н.А. Капиллярные характеристики сплавов, обладающих аморфообразующей способностью, на основе циркония и титана. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2005. Вып. 38. С. 44—50.

References

1. Sun, L., Pang, S., Liu, Y., Xiong, H. & Zhang, T. (2017). A Ti—Zr—Cu—Ni—Co—Fe—Al—Sn amorphous filler metal for improving the strength of Ti—6Al—4V alloy brazing joint. *Progress in Natural Sci.: Mater. Int.*, Vol. 27, No. 6, pp. 687—694. doi: 10.1016/j.pnsc.2017.09.005
2. Turchanin, M. A., Agraval, P. G., Vodopyanova, G. O. & Korzun, V. A. (2024). Thermodynamic properties of the glass-forming ternary (Fe, Co, Ni, Cu)—Ti—Zr liquid alloys I. Mixing enthalpies of liquid alloys. *Powder Metall Met. Ceram.*, Vol. 62, No. 9/10, pp. 621—631. doi: 10.1007/s11106-024-00422-8
3. Krasovskyy, V. P. & Shapiro, A. E. (2023). Wetting and soldering of superhard materials based on dense boron nitride polymorphs with solder melts. *J. Superhard Mater.*, Vol. 45, No. 2, pp. 93—102. doi: 10.3103/S1063457623020053
4. Wada, T., Jiang, J., Yubuta, K., Kato, H. & Takeuchi, A. (2019). Septenary Zr—Hf—Ti—Al—Co—Ni—Cu high-entropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability. *Materialia*, Vol. 7, pp. 100372. doi: 10.1016/j.mtla.2019.100372
5. Krasovskyy, V. (2012). Contact interaction and wetting of strontium fluoride by metal melts. *J. Adhesion Sci. Technology*, Vol. 26, No. 3, pp. 1221—1231. doi: 10.1163/156856111X593568
6. Krasovskyy, V. P. (2019). Interaction of singlecrystalline metal fluorides with titanium-containing melts. *Powder Metall Met. Ceram.*, Vol. 58, No. 5/6, pp. 334—340. doi: 10.1007/s11106-019-00083-y
7. Krasovskii, V. P. & Naidich, Y. V. (2002). Wettability of calcium fluoride by V-, Nb-, and Cr- containing liquid alloys. *Powder Metall Met. Ceram.*, Vol. 41, No. 1/2, pp. 72—75. doi: 10.1023/A:1016016732586
8. Krasovskyy, V. P. & Krasovskaya, N. O. (2016). Halide refractory crucibles of multiple use for melting, isothermal homogenization and high-temperature synthesis of chemically aggressive alloys based on Ti, Zr, Nb, V. *Adgeziya rasplavov i payka materialov*, Iss. 49, pp. 96—102 [in Ukrainian].
9. Krasovskyy, V. P. & Krasovskaya, N. A. (2004). Refractories for melting, casting and homogenization of chemically aggressive alloys based on titanium, zirconium, hafnium. *Adgeziya rasplavov i payka materialov*, Iss. 37, pp. 103—109 [in Russian].

10. CaF₂ (calcium fluoride) // Elektronnyi resyrs: <http://www.tydexoptics.com>
11. Handbook of the chemist 21 // Elektronnyi resyrs: <http://www.chem21.info> [in Ukrainian].
12. Krasovskyy, V. P., Naidich, Yu. V. & Krasovskaya, N. A. (2005). Capillary characteristics of alloys with amorphous-forming ability based on zirconium and titanium. *Adgeziya rasplavov i payka materialov*, Iss. 38, pp. 44—50 [in Russian].

Application of fluoride refractories to obtain functional alloys containing chemically active components Ti, Zr, Hf, Nb, V

N. O. Krasovskaya*, V. P. Krasovskyy

I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS
of Ukraine, Kyiv

*E-mail: vitalkras1955@gmail.com

Refractory crucibles, cups and other products made of material based on alkaline earth metals fluorides, which are used for casting, isothermal melting, high-temperature homogenization of chemically aggressive alloys containing a large amount of Ti, Zr, Hf, V, Nb, have been developed and manufactured. However, due to the large difference in coefficients of thermal linear expansion (KTLE) of fluorides and metals, mechanical compression of the crystallizing alloy in the crucible occurs. Such a difference in KTLE leads to cracking and destruction of crucibles. Crucibles that can be disassembled into several parts have been developed. This makes it possible to use such crucibles a large number of times for high-temperature homogenization and melting of chemically active alloys containing Ti, Zr, V, Nb. The developed refractory and special cups made from it also provide new opportunities for scientific research: studying the capillary characteristics (surface tension) of metal melts with a high content of reactive metals, which was previously practically impossible, as well as determining thermodynamic properties (enthalpy of mixing and formation of alloys, activity of components) for these alloys.

Keywords: *functional metal materials, refractory materials, fluorides of alkaline earth metals, collapsible crucibles, chemically aggressive metals.*