

А.М. Верховлюк, д-р техн. наук, проф., зав. відділу, e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com,

<https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

О.В. Железняк, мол. наук. співр., e-mail: alekszel43@gmail.com,

<https://orcid.org/0000-0001-8495-8045>

Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України (Київ, Україна)

Міжфазна взаємодія розплавів на основі алюмінію, що містять цирконій, з вогнетривами

Дослідження міжфазної взаємодії розплавів на основі алюмінію, що містять цирконій, з вогнетривами проводили методом лежачої краплі. Він дозволяє визначити стійкість вогнетривів до дії розплавлених металів та сплавів. Експерименти проводили на автоматизованій установці у вакуумі та інертній атмосфері в інтервалі температур від 750 до 1450 °С. Робочу зону печі нагрівали зі швидкістю 100–150 град./хв. Досягнувши заданої температури, рідку краплю витримували протягом 10 хвилин і неперервно знімали зображення за допомогою цифрової відеокамери.

В якості підложок використовували: графіти (дрібнозернистий щільний, щільний, дрібнозернистий та електродний) та керамічні матеріали: алунд, оксид алюмінію, кварцове скло, оксид ітрію. Рідку фазу представляли розплави такого складу: $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_6$, $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{La}_8$.

Найбільш стійким матеріалом до розплаву $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_6$ виявився дрібнозернистий щільний графіт. Розтікання розплаву по його поверхні починається лише при температурі 1200 °С. Встановлено, що змочування цих вогнетривких матеріалів розплавом розпочинається не одразу при досягненні вищевказаних температур, а через певний проміжок часу. Так рідкий сплав розтікається по електродному графіту через 4 хвилини, дрібнозернистому щільному графіту — через 6 хвилин, пірографіту — через 7 хвилин та по дрібнозернистому графіту — через 10 хвилин. Дослідження змочування в системі розплав $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$ — графіт привели до подібних результатів.

Отримані дані з міжфазної взаємодії розплавів $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_6$ та $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$ з вогнетривкими матеріалами показали, що для їхньої плавки можна використовувати графітові та алундові тиглі (до температури 1180 °С). Щодо сплавів $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{La}_8$, то їх можна плавити в алундових тиглях (до 1227 °С) і тиглях з кварцового скла (до 1227 °С для сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$ і до 1180 °С для сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{La}_8$).

Ключові слова: міжфазна взаємодія, змочування, вогнетриви, розплави на основі алюмінію, хімічно-активні елементи.

Вступ. Плавка хімічно-активних сплавів та одержання їх у метастабільному стані потребує застосування вогнетривких матеріалів, інертних до їх розплавів. Одним з основних методів, що дозволяють визначити стійкість вогнетривів до дії розплавлених металів, є дослідження міжфазної взаємодії на границі «розплав — твердий матеріал». Аналіз літературних джерел стосовно міжфазної взаємодії розплавів, до складу яких входили хімічно-активні елементи — цирконій, ітрій, алюміній та ін. [1], показав, що дослідженню міжфазної взаємодії в системах вогнетрив — розплав на основі хімічно-активних елементів присвячено порівняно мало робіт. Однак, з проведеного літературного аналізу можна зробити деякі висновки:

— розплави на основі алюмінію з підвищеним

вмістом цирконію взаємодіють майже з усіма вогнетривкими матеріалами;

— стійкими матеріалами по відношенню до сплавів систем Al-Cu-Zr та Al-Cu-Zr-Ni є вогнетриви на основі фторидів лужноземельних металів, але їх використання ускладнене в зв'язку з низькими температурами плавлення.

Щодо цирконію та сплаву на його основі (Zr-Cu-Ni-Al), внаслідок їх хімічної активності, вони відновлюють майже всі оксиди [2, 3]. При цьому в результаті різниці швидкостей дифузії кисню в алюмінії, магнії, ітрії та інших елементах останній розчиняється в кристалографічній ґратці цирконію, а відновлені елементи головним чином збираються в зоні хімічної реакції, тобто на міжфазній границі тверде-рідке. Крім того, в зоні контакту може спостерігатися утворення зв'язку метал-кисень за рахунок поверхне-

вого окиснення сплаву системи Zr-Cu-Ni-Al. Після чого спостерігається взаємодія утворених оксидних плівок металу з оксидами, тобто зі стабілізуючими добавками дослідних керамік. Вони ж зв'язуються міцним іонним зв'язком з аніоном твердого окислу і добудовують його ґратку. Іони кисню з рідкого металу концентруються на додатнозаряджених катіонах металів, тобто на границі розділення утворюються складні оксиди рідкої фази. Встановлено, що підложки з карбонітриду і нітриду алюмінію змочуються цирконієвим розплавом зразу після появи рідкої фази. Вірогідно, що в цих системах хімічна реакція протікає в твердому стані з утворенням карбиду, нітриду та оксикарбідів цирконію.

Методика дослідження. Для дослідження міжфазної взаємодії в системі вогнетрив — хімічно-активний розплав було використано метод лежачої краплі. Експерименти проводили на автоматизованій установці у вакуумі та інертній атмосфері в інтервалі температур від 750 до 1450 °C (рис. 1) [4, 5]. Установка містить камеру нагріву, яка виконана в цільному металічному корпусі з водяним охолодженням та вікнами для освітлення та фотографування. В середині камери нагріву встановлена піч, що містить нагрівач 1, виготовлений з молібдену і оточений набором молібденових екранів 2. На столику 3, зробленому з ніобію, встановлюється підложка з досліджуваного матеріалу 4. На підложці розміщується крапля розплаву 5. Для захисту дзеркальної поверхні краплі від відбиття в ній оточуючих деталей встановлений допоміжний керамічний екран 6 з двома протилежними вікнами.

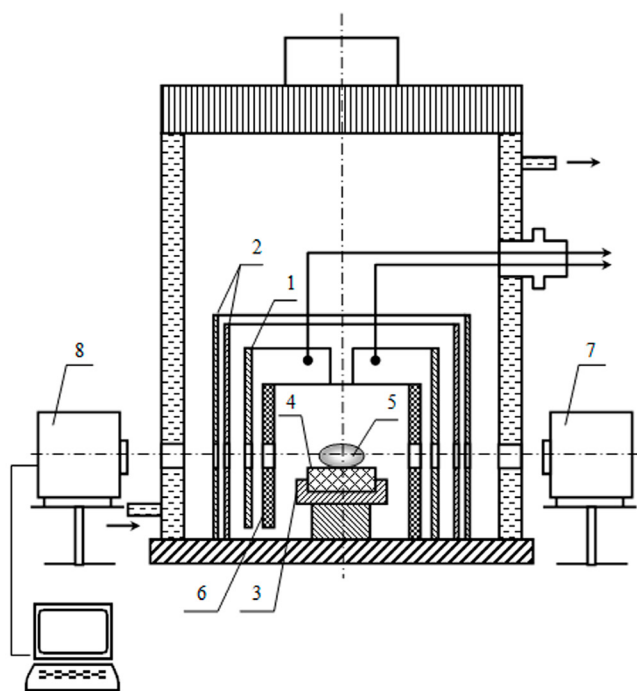


Рис. 1. Схема герметичної камери високотемпературної установки для дослідження міжфазних властивостей розплавів методом лежачої краплі: 1 — нагрівач; 2 — захисні молібденові екрани; 3 — столик; 4 — підложка; 5 — крапля розплаву; 6 — керамічний екран; 7 — освітлювач; 8 — відеокамера

Для фотографування зображення профілю краплі використовували освітлювач 7 та цифрову відеокамеру 8 марки: GR-DVL 9600. Столик з краплею обладнаний механізмом повороту на 90°. Це дозволяє знімати краплю з двох взаємно перпендикулярних сторін.

Для проведення вимірів на столику розміщували підложку зі зразком вагою 0,6—1,2 г з досліджуваного матеріалу, після герметизації печі вмикали вакуумну систему. Після досягнення заданого вакууму ($P = 10^2 - 10^3$ Па) та заповнення камери інертним газом, вмикали нагрів. Температуру вимірювали за допомогою термопар ПП1, гарячий спай якої знаходився поблизу зони контакту підложки з розплавом. Регулювання температури здійснювали високоточним регулятором температури ВРТ-3 з точністю $\pm 1,0$ °C.

Робочу зону печі нагрівали зі швидкістю 100—150 град./хв. Досягнувши заданої температури, рідку краплю витримували протягом 10 хвилин і неперервно знімали зображення за допомогою цифрової відеокамери. Відеокамера дозволяє візуально спостерігати за процесами, що протікають в експериментальній камері, та здійснювати їх відеозапис в режимі реального часу.

Одержані фото профілю крапель з відеокамери передавали на комп'ютер, де обробляли програмою Photoshop для одержання контуру краплі, далі — програмою WinDig для того, щоб задати координати для кожної точки контуру краплі (рис. 2), а потім за допомогою спеціальних програм в MatLab обчислювались густина розплаву, його поверхневий натяг та контактний кут змочування (θ).

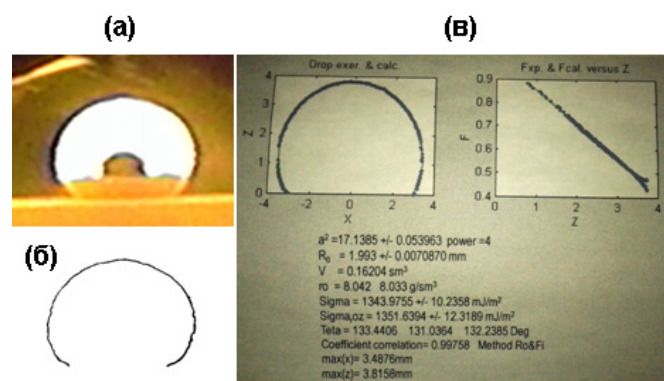


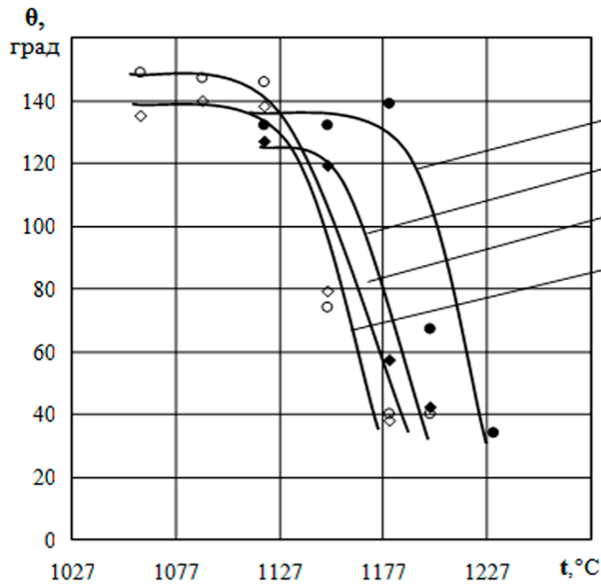
Рис. 2. Приклад обробки краплі у Photoshop, результатом якої є отримання її контуру: (а) — крапля; (б) — контур краплі після обробки у фотошопі; (в) — результати обробки краплі спеціальною програмою

В якості підложок використовували: графіти (дрібнозернистий щільний, щільний, дрібнозернистий та електродний) та керамічні матеріали: алунд, оксид алюмінію, кварцове скло, оксид ітрію. Рідку фазу представляли розплави такого складу: $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$, $Al_{69}Cu_{25}Zr_4Ni_2$, $Al_{86}Ni_6La_8$.

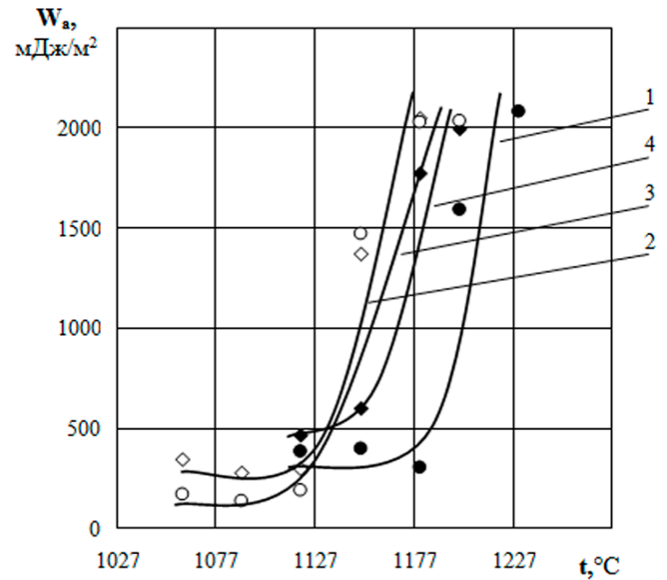
Результати та обговорення. Дослідження міжфазної взаємодії в системі розплав $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$ — вуглеграфітовий матеріал показали [6, 7], що до температури 1130 °C контактний кут змочування для всіх досліджених систем перевищує 90 град (рис. 3а). При

цьому робота адгезії (W_a) складає біля 500 мДж/м² (рис. 3б). Однак, незначне збільшення температури (на 20—30 °С) призводить до розтікання розплаву по підложкам, які виготовлені з дрібнозернистого графіту та пірографіту. Контактні кути у даному випадку дорівнюють 70 град. та 80 град. відповідно, що і характеризує початок взаємодії між твердою і рідкою фазами. Щодо підложки, виготовленої з електродного графіту, то вона починає активно взаємодіяти з розплавом при температурі 1180 °С, про що свідчать значення контактного кута змочування (60 град.) та роботи адгезії (1750 мДж/м²). Найбільш

стійким матеріалом до розплаву $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$ виявився дрібнозернистий щільний графіт. Розтікання розплаву по його поверхні починається лише при температурі 1200 °С. Разом з цим встановлено, що змочування цих вогнетривких матеріалів розплавом розпочинається не одразу при досягненні вищевказаних температур, а через певний проміжок часу (рис. 4). Так рідкий сплав розтікається по електродному графіту через 4 хвилини, дрібнозернистому щільному графіту — через 6 хвилин, пірографіту — через 7 хвилин та по дрібнозернистому графіту — через 10 хвилин.

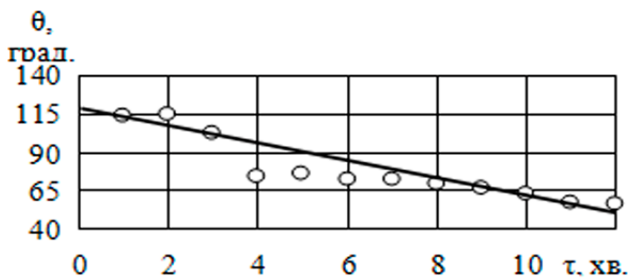


а

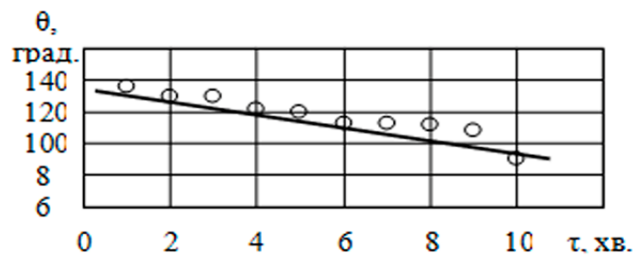


б

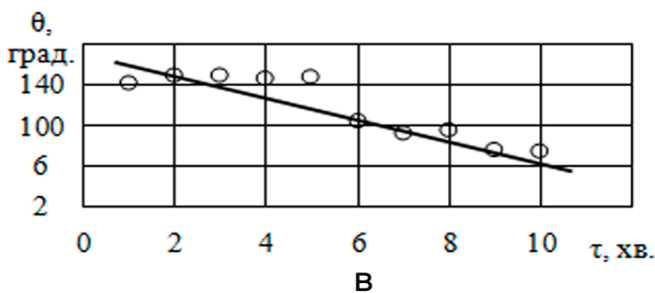
Рис. 3. Температурні залежності контактного кута змочування (а) та роботи адгезії (б) в системі вуглеграфітовий матеріал — розплав $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$: 1 — дрібнозернистий щільний графіт; 2 — дрібнозернистий графіт; 3 — пірографіт; 4 — електродний графіт



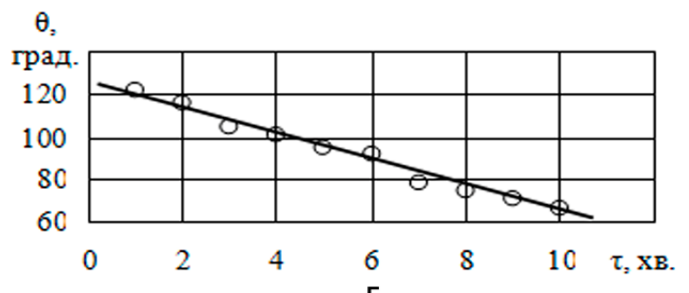
а



б



в



г

Рис. 4. Часові залежності контактного кута змочування в системі вуглеграфітовий матеріал — розплав $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$: а — вогнетрив: електродний графіт, температура: 1150 °С; б — вогнетрив: дрібнозернистий графіт, температура: 1150 °С; в — вогнетрив: пірографіт, температура: 1150 °С; г — вогнетрив: дрібнозернистий щільний графіт, температура: 1150 °С

Експерименти з дослідження змочування в системі розплав $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$ — графіт дали подібні результати (рис. 5а). Так встановлено, що контактний кут змочування для всіх вивчених систем (окрім системи розплав — пірографіт) лежить в області нижче 90 град. вже при температурі 1180 °С. Значення θ при цій температурі для різних систем різні, а саме, змінюються від 30 град. до 85 град. Відповідно робота адгезії при цій температурі для вказаних систем дорівнює від 1500 до 2200 мДж/м² (рис. 5б). Це та-

кож свідчить про те, що на міжфазній границі починає протікати активна хімічна взаємодія. Пірографіт починає змочуватись розплавом $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$ при ще нижчій температурі, а саме, при 1150 °С. Тут контактний кут змочування дорівнює 50 град., а W_a — близько 2000 мДж/м². Дослідження часових залежностей θ дозволило встановити, що змочування вказаних вогнетривів починається через 2—8 хвилин (рис. 6).

Аналогічні результати було одержано при

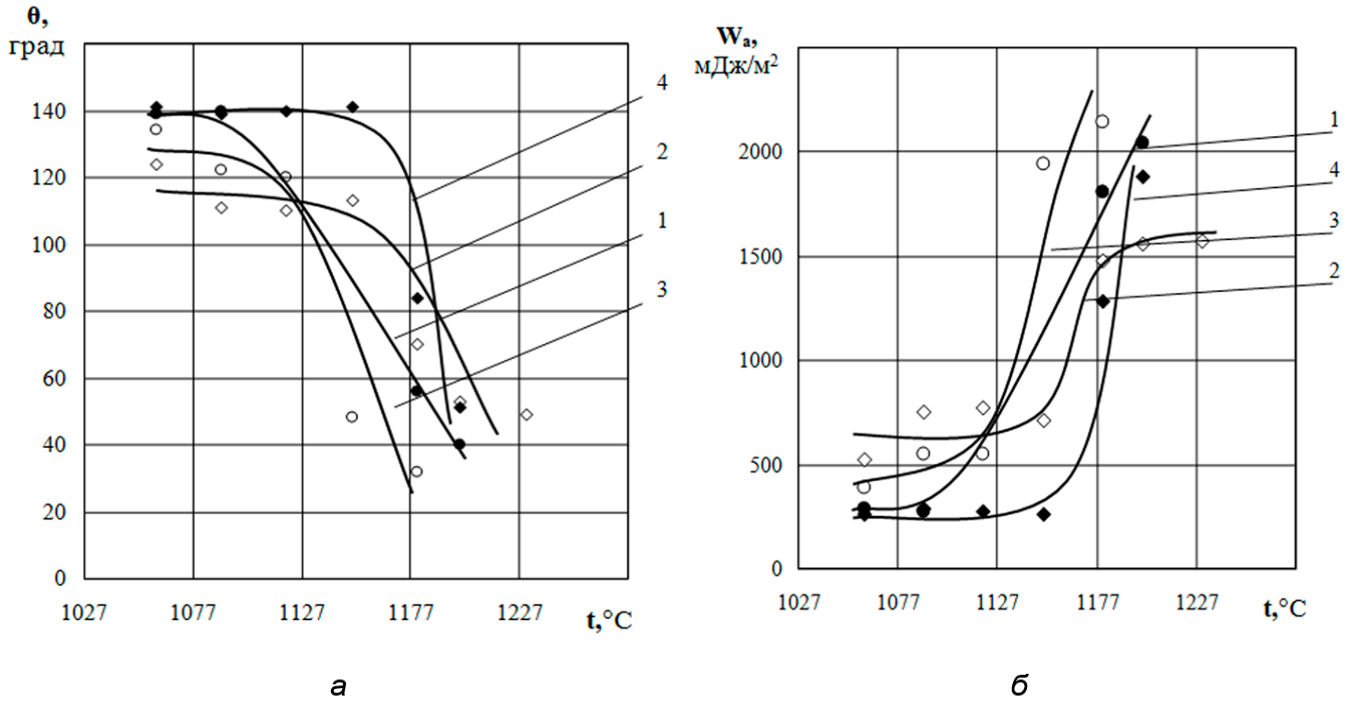


Рис. 5. Температурні залежності контактного кута змочування (а) та роботи адгезії (б) в системі вуглеграфітовий матеріал — розплав $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$: 1 — дрібнозернистий щільний графіт; 2 — дрібнозернистий графіт; 3 — пірографіт; 4 — електродний графіт

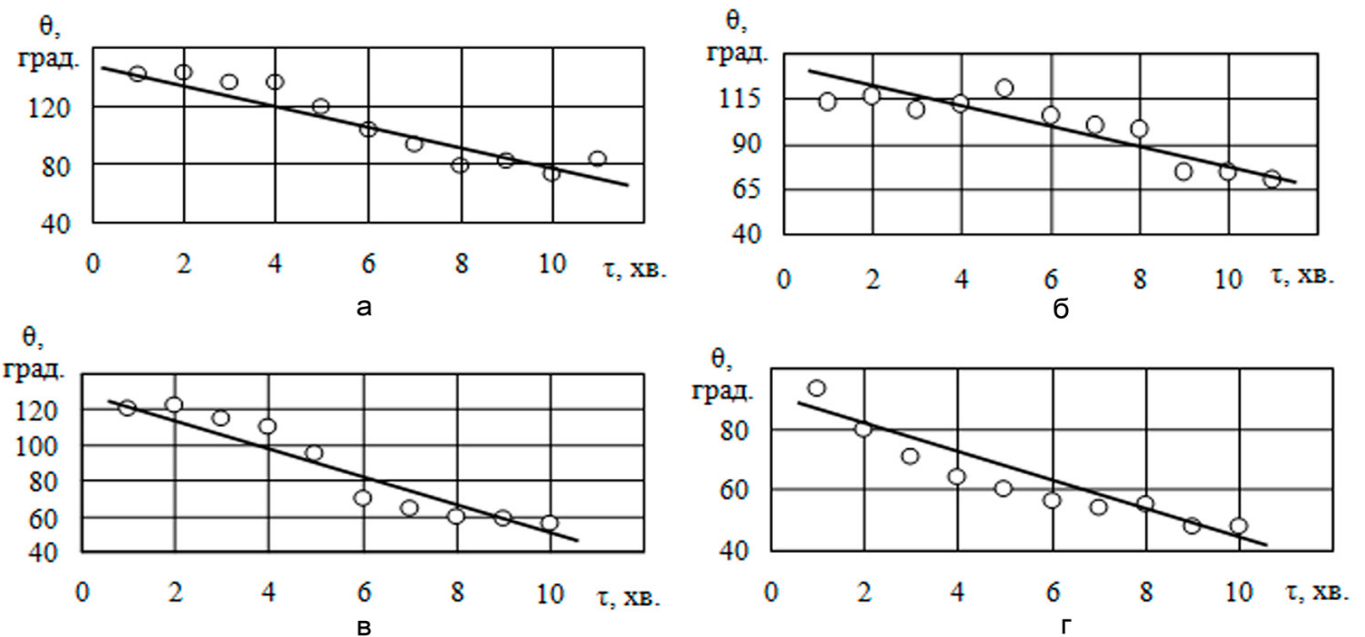
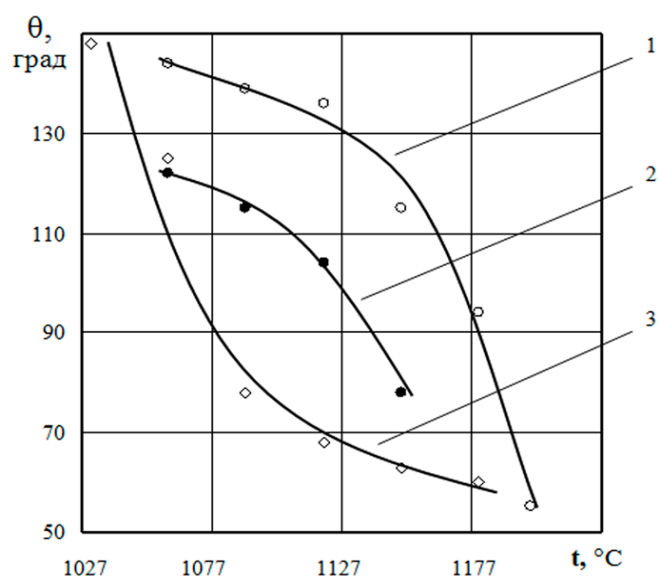


Рис. 6. Часові залежності контактного кута змочування в системі вуглеграфітовий матеріал — розплав $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$: а — вогнетрив: електродний графіт, температура: 1150 °С; б — вогнетрив: дрібнозернистий графіт, температура: 1150 °С; в — вогнетрив: дрібнозернистий щільний графіт, температура: 1150 °С; г — вогнетрив: пірографіт, температура: 1150 °С

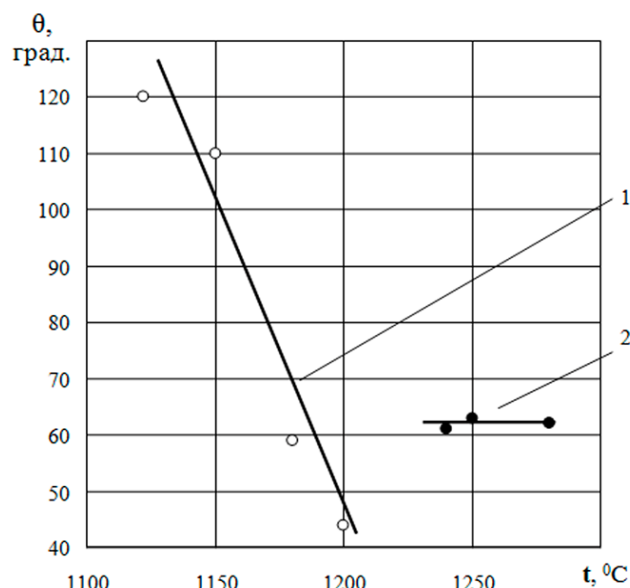
дослідженні міжфазної взаємодії в системі розплав $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_6$ — алунд. Рідкий сплав починає розтікатися по поверхні алундової підложки при температурі 1180 °C (рис. 7а). Однак заміна в його складі двох відсотків цирконію на нікель ($\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$) призво-

дить до незначного зниження температур змочування як алунду, так і кварцового скла. Температури відповідно складають 1150 °C та 1090 °C.

Стосовно сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{La}_8$, то він розтікається по алундовій підложці при температурі 1240 °C, а по



а



б

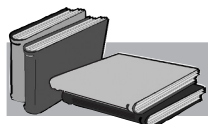
Рис. 7. Температурні залежності контактних кутів змочування розплавами на основі алюмінію вогнетривких матеріалів: (а): 1 — (Al-Cu-Zr) — алунд; 2 — (Al-Cu-Zr-Ni) — алунд; 3 — (Al-Cu-Zr-Ni) — кварцове скло; (б): 1 — (Al-Ni-La) — алунд; 2 — (Al-Ni-La) — кварцове скло

кварцовому склу — при 1180 °C (рис. 7б). Значення W_a у цьому випадку дорівнюють 1080 мДж/м² і 1340 мДж/м² відповідно.

Висновки

Отримані дані з міжфазної взаємодії розплавів $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_6$ та $\text{Al}_{69}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_4\text{Ni}_2$ з вогнетривкими матеріалами показали, що для їхньої плавки можна

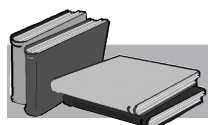
використовувати графітові та алундові тиглі (до температури 1180 °C). Щодо сплавів $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{La}_8$, то їх можна плавити в алундових тиглях (до 1227 °C) і тиглях з кварцового скла (до 1227 °C для сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Y}_8$ і до 1180 °C для сплаву $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{La}_8$).



ЛІТЕРАТУРА

1. Верховлюк А.М., Щерецкий А.А., Рабкин Е.Б., Витусевич В.Т., Семенов В.Н. Межфазное взаимодействие монокристаллов ниобия и железа с легкоплавкими металлами и сплавами. *Порошковая металлургия*. 2003. № 7—8. С. 86—91.
2. Верховлюк А.М., Беспалый А.А., Шумихин В.С. Термодинамические особенности взаимодействия расплавов Zr-Cu-Ni-Al с огнеупорными материалами. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 2004. Вып. 37. С. 62—72.
3. Верховлюк А.М., Беспалый А.А., Шумихин В.С. Термодинамика взаимодействия циркония с оксидами, карбидами и нитридами. *Расплавы*. 2005. № 6. С. 51—60.
4. Верховлюк А.М., Беспалый А.А. Смачивание огнеупорных материалов высокотемпературными металлами и сплавами. *Процессы литья*. 2003. № 2. С. 22—31.
5. Верховлюк А.М. Взаимодействие жидких и твердых фаз в металлургических процессах. Киев: Наукова думка, 2014. 168 с.
6. Верховлюк А.М., Беспалый А.А., Железняк А.В. Смачивание графитов расплавами на основе алюминия. Сборник тезисов докладов Международной научно-практической конференции «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейной промышленности» 19—21 октября 2010 года. г. Киев.
7. Верховлюк А.М., Беспалый А.А., Левченко Ю.Н., Железняк А.В. Межфазное взаимодействие расплавов систем Al-Cu-Zr и Al-Cu-Zr-Ni с углеродными материалами. В кн. «Перспективные технологии, материалы и оборудование в литейном производстве: материалы III Международной научно-технической конференции 12—16 сентября 2011 года». Краматорск: ДГМА, 2011. С. 24—25.

Надійшла 10.07.2025



REFERENCES

1. Verkhovliuk, A. M., Shcheretsky, A. A., Rabkin, E. B., Vytusevich, V. T., & Semenov, V. N. (2003). Mezsfaznoe vzaimodeystvie monokristallov niobiya i zheleza s legkoplavkimi metallami i splavami [Interphase interaction of single crystals of niobium and iron with low-melting metals and alloys]. *Powder metallurgy*, (7-8), 86-91 [in Russian].
2. Verkhovliuk, A. M., Bepalyi, A. A., & Shumykhin, V. S. (2004). Termodinamicheskie osobennosti vzaimodeystviya rasplavov Zr-Cu-Ni-Al s огнеупорными материалами [Thermodynamic features of the interaction of Zr-Cu-Ni-Al melts with refractory materials]. *Adhesion of melts and brazing materials*, (37), 62-72 [in Russian].
3. Verkhovliuk, A. M., Bepalyi, A. A., & Shumykhin, V. S. (2005). Termodinamika vzaimodeystviya tsirkoniya s oksidami, karbidami i nitridami [Thermodynamics of the interaction of zirconium with oxides, carbides and nitrides]. *Rasplavy [Melts]*, (6), 51-60 [in Russian].
4. Verkhovliuk, A. M., & Bepalyi, A. A. (2003). Smachivanie огнеупорных материалов высокотемпературными металлами i splavami [Wetting of refractory materials with high-temperature metals and alloys]. *Casting processes*, (2), 22-31 [in Russian].
5. Verkhovliuk, A. M. (2014). Vzaimodeystvie zhidkih i tverdykh faz v metallurgicheskikh protsessah [Interaction of liquid and solid phases in metallurgical processes]. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
6. Verkhovliuk, A. M., Bepalyi, A. A., & Zheleznyak, A. V. (October 19-21, 2010). Smachivanie grafitov rasplavami na osnove alyuminiya [Wetting of graphite with aluminum-based melts]. Collection of abstracts of reports of the International scientific and practical conference "Prospective technologies, materials and equipment in the foundry industry". Kyiv [in Russian].
7. Verkhovliuk, A. M., Bepaly, A. A., Levchenko, Yu. N., & Zheleznyak, A. V. (2011). Mezsfaznoe vzaimodeystvie rasplavov sistem Al-Cu-Zr i Al-Cu-Zr-Ni s ugleodnymi materialami [Interphase interaction of melts of the Al-Cu-Zr and Al-Cu-Zr-Ni systems with carbon materials]. In the book "Advanced technologies, materials and equipment in foundry production: proceedings of the III Int. scientific and technical conference of September 12-16, 2011". Kramatorsk: DSEA, 24-25 [in Russian].

Received 10.07.2025

Summary

A.M. Verkhovliuk, Dr. Sci. (Engin), Professor, Head of Department,
e-mail: anatoliiverkhovliuk@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0002-2670-4052>

O.V. Zheleznyak, Junior Researcher, e-mail: alekszel43@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0001-8495-8045>

Physico-technological Institute of Metals and Alloys of the National Academy of Sciences of Ukraine (Kyiv, Ukraine)

Interfacial Interaction of Aluminum-Based Melts Containing Zirconia with Refractories

The study of the interfacial interaction of aluminum-based melts containing zirconium with refractories was carried out using the lying drop method. It allows determining the resistance of refractories to the action of molten metals and alloys. The experiments were carried out on an automated installation in a vacuum and inert atmosphere in the temperature range from 750 to 1450 °C. The working zone of the furnace was heated at a rate of 100–150 °C/min. Having reached the set temperature, the liquid drop was kept for 10 minutes and images were continuously taken using a digital video camera.

As substrates, the following were used: graphites (fine-grained dense, dense, fine-grained and electrode) and ceramic materials: alundum, aluminum oxide, quartz glass, yttrium oxide. The liquid phase was represented by melts of the following composition: $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$, $Al_{69}Cu_{25}Zr_4Ni_2$, $Al_{86}Ni_6La_8$.

The most resistant material to the $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$ melt was fine-grained dense graphite. The melt spreads over its surface only at a temperature of 1200 °C. It was established that the wetting of these refractory materials by the melt does not begin immediately upon reaching the above temperatures, but after a certain period of time. Thus, the liquid alloy spreads over electrode graphite after 4 minutes, fine-grained dense graphite after 6 minutes, pyrographite after 7 minutes, and fine-grained graphite after 10 minutes. Studies of wetting in the $Al_{69}Cu_{25}Zr_4Ni_2$ melt-graphite system led to similar results.

The obtained data on the interfacial interaction of $Al_{69}Cu_{25}Zr_6$ and $Al_{69}Cu_{25}Zr_4Ni_2$ melts with refractory materials showed that graphite and alundum crucibles can be used for their melting (up to a temperature of 1180 °C for the $Al_{86}Ni_6La_8$ alloy, for the $Al_{86}Ni_6Y_8$ alloy and up to 1180 °C and quartz glass crucibles (up to 1227 °C). As for the $Al_{86}Ni_6Y_8$, $Al_{86}Ni_6La_8$ alloys, they can be melted in alundum crucibles (up to 1227 °C).

Keywords

Interfacial interaction, wetting, refractories, aluminum-based melts, chemically active elements.