Физика

УДК.621.546.541.67-31

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА 75 МАС.% Al_2O_3 - 25 МАС.% ZrO_2 НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА

В.Е. Гладков, В.М. Березин, Н.Б. Жеханова

Представлены результаты по исследованию закономерностей в формировании макро- и микроструктуры слитков сплавов (75 мас. % Al_2O_3 - **25** мас. % ZrO_2), их фазового состава в зависимости от условий отвода тепла от различных объёмов кристаллизующегося расплава. Установлена зависимость структуры, фазового состава и прочности частиц (в составе узкой фракции **(1250 *d* 1600)** мкм), получаемых при дроблении слитков, от условий отвода тепла при кристаллизации расплава в различных объёмах и условиях охлаждения.

Ключевые слова: электрокорунд, кристаллизация, фазовый состав.

Введение

Способы охлаждения расплава в период кристаллизации доэвтектических сплавов Al_2O_3-ZrO_2 (циркониевый электрокорунд для нужд абразивной промышленности) выступают как своеобразный инструмент, с помощью которого получают форму и размеры слитков, удобных для их переработки на шлифовальное зерно с минимальными энергетическими затратами и материальными потерями. Изменение условий теплоотвода от кристаллизующегося расплава оказывает существенное влияние на формирование структуры и фазового состава сплава. На ряд традиционных вопросов о влиянии условий охлаждения расплава на формирование структуры циркониевого электрокорунда в [1] имеются данные. Результатов исследований по взаимосвязи фазового состава, структуры, прочности и геометрической формы абразивного зерна, получаемого при дроблении слитков, закристаллизованных в различных объемах и условиях охлаждения расплава, недостаточно.

Задача настоящей работы - исследование закономерностей в формировании макро- и микроструктуры слитков сплавов (75 мас. % Al_2O_3-25 мас. % ZrO_2) и их фазового состава в зависимости от условий отвода тепла от различных объемов кристаллизующегося расплава.

Объекты и методы исследования

Исходными шихтовыми материалами для синтеза сплавов были технической чистоты глинозем (γ-Al_2O_3) и ZrO_2. Шихту исходного состава 75 мас. % Al_2O_3 -25 мас. % ZrO_2 расплавляли в электродуговой печи, а кристаллизация расплава проходила при следующих условиях охлаждения.

1. В наборной металлической изложнице с изменением объёма в пределах 0,25 - 1,25x10^{-4} $м^3$, что позволяло получать слитки высотой 0,4-0,01 м.

2. В изложнице объёмом 0,25 $м^3$ при низкочастотном вибрировании расплава (50 Гц). Для этого в расплав (по оси изложницы) погружали водоохлаждаемый электромеханический вибратор, в виде стержня на глубину 0,4 м.

3. В металлической изложнице объёмом 0,25 $м^3$ с загрузкой в сливаемый расплав металлических шаров диаметром 40 мм. В этом случае кристаллизация проходила в объёмах (10^{-4} $м^3$), ограниченных шарами.

4. На валках-кристаллизаторах. Этот способ позволяет получать материал в виде пластин, толщина которых зависит от задаваемого зазора между валками. Величину зазора изменяли в пределах 1-5 мм.

Из полученных слитков отбирали образцы для изготовления аншлифов и порошковых препаратов для рентгеноструктурного анализа. При микроскопическом анализе аншлифов определяли размер первичных кристаллов корунда (α-Al_2O_3) и оценивали общий характер структуры кристаллизации в зависимости от условий охлаждения. Фазовый анализ проводили на дифрактомет-

ре ДРОН-2 в CuK_a излучении. После переработки слитков на шлифовальное зерно проводили оценку его геометрической формы и механических свойств (технологическая проба на разрушаемость). Испытанию на разрушаемость подвергали узкую по зерновому составу ($1250 \le d \le 1600$ мкм) фракцию зерна. Сущность метода состоит в разрушении зерна в лабораторной шаровой вибромельнице с последующим ситовым анализом. За показатель разрушаемости принимали величину $P, \% = (100 - 100G/M)$, где G - масса остатка шлифовального зерна после испытания и рассева на сите с размером стороны ячейки 1000 мкм; $M = 100$ г - масса исходной навески шлифзерна. За величину разрушаемости $P, \%$ принимали её среднеарифметическое значение по результатам трех испытаний.

Обсуждение результатов

Все слитки вне зависимости от условий их кристаллизации характеризуются наличием трех макроскопических зон: 1) мелкокристаллической корочки; 2) зоны столбчатых кристаллов; 3) зоны равноосных (полиэдрических) кристаллов. В зависимости от условий охлаждения и объемов кристаллизующегося расплава объемы зон в слитках изменяются в широких пределах (табл. 1).

Таблица 1

Содержание макроструктурных зон в слитках сплава 75 мас. % Al_2O_3–25 мас. % ZrO_2, закристаллизованных при различных условиях охлаждения

Способы охлаждения расплава	Объём структурных зон, %		
	Мелко-кристаллическая корочка	Зона столбчатых кристаллов	Зона равноосных кристаллов
В изложнице V = 0,25 м^3	≤1	30–50	50–70
В наборной изложнице V = $1{,}25\times10^{-4}$ м^3	≤4	90–95	0–6
В изложнице с шарами	≤2	0–10	90–98
На валках кристаллизаторах	20–50	20–70	20–80

Структура мелкокристаллической корочки толщиной 200-400 мкм (рис. 1, а), именуемая [2] как слой замороженных кристаллов, формируется при контакте расплава со стенками изложницы. Микроструктура зоны представлена сростками спутанно-волокнистых кристаллов корунда размером ≤ 5 мкм, не имеющих огранки. В промежутках между ними наблюдаются кристаллы $Zr0_2$.

Зона столбчатых кристаллов (рис. 1, б) наиболее сильно выражена при кристаллизации в малых изложницах (см. табл. 1). Она сформирована из кристаллов корунда (α-Al_2O_3) с размером в поперечном сечении 10-30 мкм (рис.2, б). Эвтектика и отдельные включения ZrO_2 расположены вдоль направления роста столбчатых кристаллов, которое совпадает с нормалью к охлаждающей поверхности. Объём слитков, закристаллизованных в промежутках между шарами, сравним с таковым, получаемым в малых наборных изложницах. Однако формирование зоны столбчатых кристаллов при данных условиях теплоотвода не типично (рис. 2, б), хотя присутствие отдельных единичных столбчатых кристаллов наблюдали.

При кристаллизации в валках зона столбчатых кристаллов сформирована из отдельных колоний, образованных из 7-30 кристаллов α-Al_2O_3 (рис. 2, а) с поперечным размером 4-15 мкм. Колонии разориентированы относительно друг друга и нормали к поверхности валков. Определенного направления наклона по отношению к положению нормали не наблюдали. Протяженность зоны столбчатых кристаллов (при постоянном зазоре между валками) зависит от скорости вращения валков.

Введение вибратора в кристаллизующийся расплав полностью устраняло формирование зоны столбчатых кристаллов. В этом случае на поверхности вибратора и на стенках изложницы формировались две плотные корки, растущие навстречу друг другу. Расплав, разделяющий эти два фронта кристаллизации, оказывался как бы вспененным. Закристаллизованный материал характеризуется значительной усадочной пористостью. Поры округлые размером до 5 мм равномерно распределены по сечению слитка. Участков эвтектической структуры, в привычном её представлении, при исследовании аншлифов данных сплавов не наблюдали. Значительную долю

объёма сплава занимают первичные кристаллы корунда, а остальной объём приходится на долю вырожденной эвтектики (грубого конгломерата фаз).

Зона равноосных (полиэдрических) кристаллов (рис. 1, в) сформирована беспорядочно ориентированными первичными кристаллами корунда и эвтектическими колониями, размеры которых соизмеримы. С увеличением объёма слитка и удалением от охлаждающих поверхностей размеры кристаллов корунда и эвтектических колоний возрастают (табл. 2).

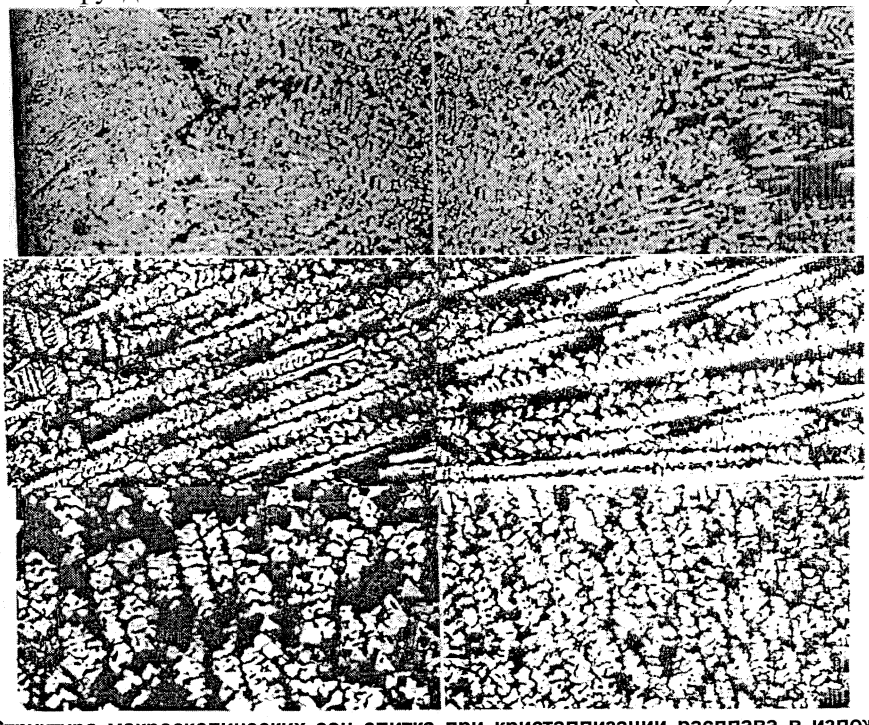


Рис. 1. Структура макроскопических зон слитка при кристаллизации расплава в изложнице объемом 0,25 м^3. Фрагменты: а) мелкокристаллическая корочка; б) зона столбчатых кристаллов; в) зона равноосных (полиэдрических) кристаллов. Травление HF, напыление Ag. Увеличение ×100

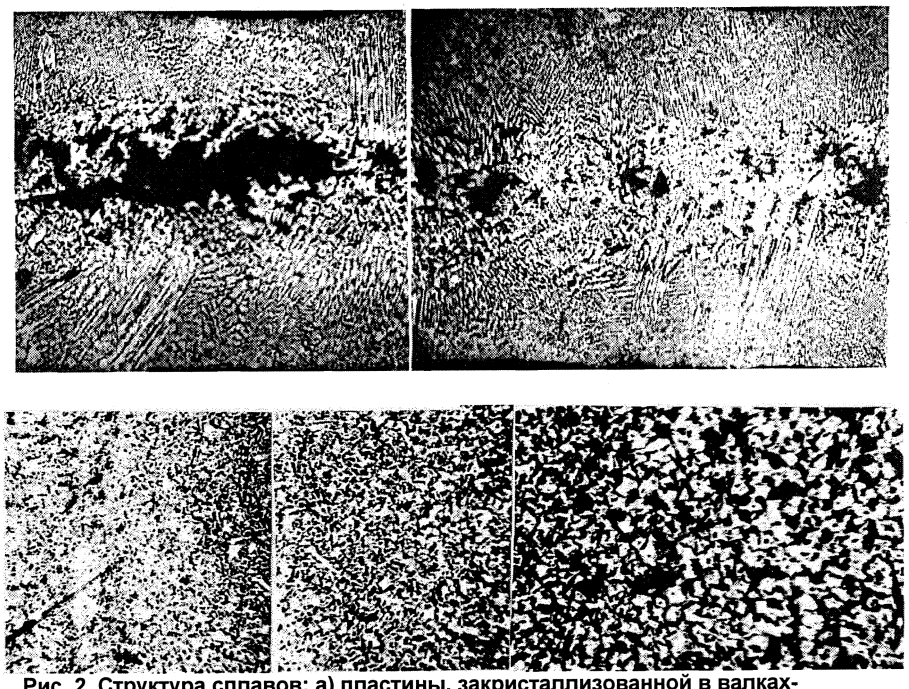
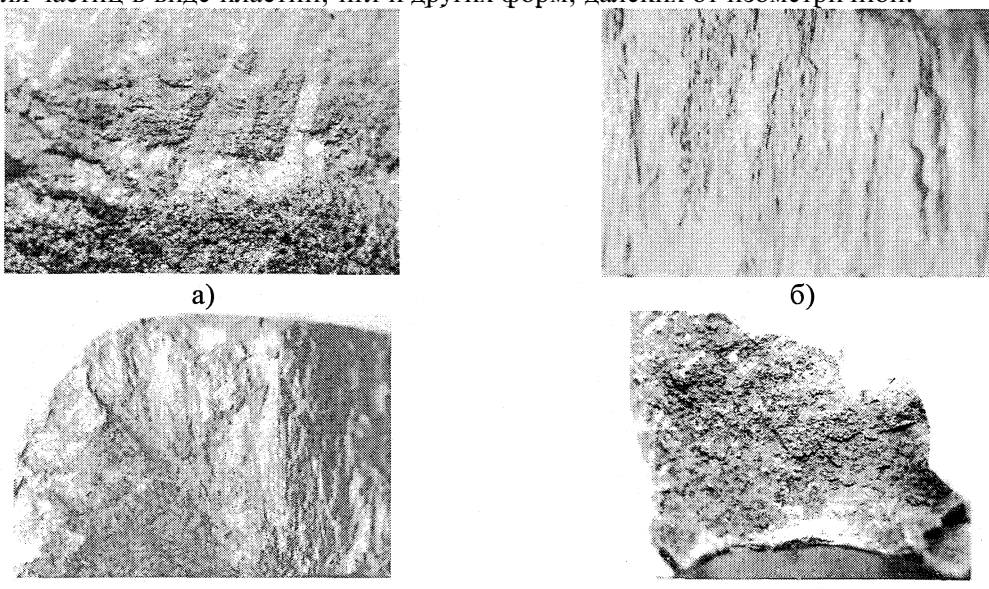


Рис. 2. Структура сплавов: а) пластины, закристаллизованной в валках-кристаллизаторах; б) слитка в изложнице с шарами. Увеличение ×100

Количественное соотношение между объёмами зон столбчатых и равноосных кристаллов, зависящее от условий отвода тепла от кристаллизующегося расплава (см. табл. 1), определяет структуру поверхности изломов слитков (рис. 3) и существенно сказывается на геометрической

форме частиц абразивного зерна, получаемых при дроблении слитков. С увеличением объёма зоны столбчатых кристаллов (рис. 3, б, в) в составе продуктов дробления пропорционально возрастает доля частиц в виде пластин, игл и других форм, далеких от изометричной.



а) б) в) г)

Рис. 3. Морфология поверхности изломов слитков, полученных при различных условиях кристаллизации расплава: а) в изложнице V = 025 м^3; б, в) в изложнице 1,25×10^{-4} м^3; г) в изложнице между шарами

Таблица 2

Влияние условий охлаждения расплава на размер первичных кристаллов корунда, содержание (β-ZrO_2) в составе сплавов и разрушаемость абразивного зерна

Условия охлаждения расплава	Размер кристаллов корунда, мкм	Содержание (β-ZrO_2), мас. %	Показатель разрушаемости*
В центре изложницы $V = 0{,}25$ м^3	100–250	Нет	1
У стенки изложницы $V = 0{,}25$ м^3	10–60	≤ 10	0,82
В центре изложницы $V = 1{,}25\times10^{-4}$ м^3	40–60	Нет	0,9
В изложнице с шарами	40–60	25–30	0,63
В изложнице с вибратором	40–60	10–20	0,75
В валках-кристаллизаторах	20–40	10–20	0

*Показатель разрушаемости абразивного зерна, полученного при дроблении материала из центра слитка V = 0,25 м^3, нормирован на единицу; для других материалов он представлен в долях от единицы.

Фазовый состав диоксида циркония в структуре сплавов зависит от условий охлаждения расплава (см. табл. 2). В зонах слитков, закристаллизованных при контакте с охлаждающими металлическими поверхностями (в наборных изложницах), диоксид циркония обнаруживали в виде двух модификаций: низкотемпературной моноклинной (α-ZrO_2) и высокотемпературной модификации (β-ZrO_2), индицируемой в ромбической либо тетрагональной сингонии. При кристаллизации в валках и в изложнице с шарами модификацию (β-ZrO_2) обнаруживали во всём объёме материала. Данный факт является необычным. Основное влияние принятых условий охлаждения расплава должно вызывать существенное воздействие только на период кристаллизации, проходящей при температуре ~2000 K, тогда как полиморфное превращение (β-ZrO_2) $\Rightarrow$ (α-ZrO_2) развивается в температурном интервале 1480-1000 K, а согласно [4] высокотемпературную модификацию (β-ZrO_2) нельзя сохранить в процессе закалки.

Следует отметить, что обсуждаемые выше экспериментальные результаты получены в производственных технологических процессах. В них отсутствует контроль нестехиометрии оксидных расплавов, поэтому этот очевидный вопрос в статье не обсуждается. Влияние нестехиометрии на фазовый состав циркониевого электрокорунда рассмотрено в работе [5].

Заключение и выводы

Анализ шлифовального зерна, полученного из слитков, закристаллизованных в различных условиях, показал, что геометрическая форма частиц в продуктах дробления существенно зависит от соотношения объемов, занимаемых зонами столбчатых и равноосных кристаллов. С увеличением объема зоны столбчатых кристаллов в составе продуктов дробления ($1250 \le d \le 2500$) мкм пропорционально возрастает доля зерен с неизометричной формой.

Показатель разрушаемости шлифовального зерна (см. табл. 2) более чувствителен к изменению содержания высокотемпературной модификации β-ZrO_2, чем к изменению дисперсности структурных составляющих сплава.

При изменении среднего размера первичных кристаллов α-Al_2O_3 в пределах 170-50 мкм показатель разрушаемости уменьшается на 10 % (см. табл. 2). Однако при сравнимом среднем размере первичных кристаллов (α-$Al_2O_3 \le 50$ мкм), но различном содержании β-ZrO_2 показатель разрушаемости отличается на 30 %. Рост показателя разрушаемости (табл. 2) при уменьшении высокотемпературной модификации диоксида циркония в структуре сплавов может быть связан с влиянием объемных изменений (7 %) при полиморфном превращении β-$ZrO_2 \Rightarrow \alpha$-ZrO_2 в процессе охлаждения. Возможные причины сохранения β-ZrO_2 в структуре сплавов могут быть связаны со значительными отклонениями от стехиометрического состава, с дисперсностью кристалликов и препятствиями для объёмных изменений в процессе перехода β-$ZrO_2 \Rightarrow \alpha$-ZrO_2 в эвтектике при охлаждении сплавов.

Литература

1. Гаршин, А.П. Абразивные материалы / А.П. Гаршин, Ю.В. Гропянов, Ю.В. Лагунов. - Л.: Машиностроение, 1983.-231 с.

2. Баландин, Г.Ф. Формирование кристаллического строения отливок. Кристаллизация в литейной форме / Г.Ф. Баландин. - 2-е изд., допол. и перераб. - М.: Машиностроение, 1973. - 283 с.

3. Gevales, G. Das Zustandsdiagramm Al_2O_3- ZrO_2 und die Bestimmung einer neuer Hochtemperaturphase *s* -$A1_20_3$ / G. Gevales // Ber. Dtsch. keram Ges. - 1968. - V. 45, № 5. - С 1413-1417.

4. Сухаревский, Б.Я. Влияние дефектов структуры на фазовые переходы в оксидах / Б.Я. Сухаревский, А.М. Гавриш // в кн.: Физическая химия оксидов металлов. - М.: Наука, 1981. - С . 156-164.

5. Попова Т.В. Физико-химические особенности фазовых переходов в циркониевом электрокорунде: автореферат дис. ... канд. техн. наук / Т.В. Попова. - Челябинск, 1994. - 19 с.

Поступила в редакцию 6 марта 2009 г.

INFLUENCE OF CONDITIONS OF MELT COOLING UPON STRUCTURE FORMATION AND PHASE COMPOSITION IN INGOTS OF Al_2O_3-ZrO_2 ALLOYS

The article presents the results of research of regularities in macro- and microstructure formation of ingots of alloys (75 mass % Al_2O_3-25 mass % ZrO_2) and their phase composition depending on the conditions of heat removal from different volumes of crystallizing melts. The dependence of structure, phase composition and strength of particles (as part of close-cut fraction (1250 d 1600) micrometer) obtained while grinding the ingots upon the conditions of heat removal while crystallizing the melt in different volumes and conditions of cooling.

Keywords: crystallization, electrocorundum, phase composition.

Gladkov Vladimir Evgenievich - Candidate of Science (Chemistry), associate professor, Instrument Production Technique department, South Ural State University.

Гладков Владимир Евгеньевич - доцент, кандидат химических наук, кафедра технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.

Berezin Vladimir Mikhailovich - Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Instrument Production Technique department, South Ural State University.

Березин Владимир Михайлович - доктор физико-математических наук, профессор, кафедра технологии приборостроения, Южно-Уральский государственный университет.

e-mail: bvm@susu.ac.ru

Zhckhanova Natalia Borisovna - pensioner.

Жеханова Наталья Борисовна - в настоящее время на пенсии.