

На правах рукописи

Анучкин Сергей Николаевич



**ФИЗИКОХИМИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ
СОЕДИНЕНИЙ С ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМ ВЕЩЕСТВОМ В
РАСПЛАВАХ НА ОСНОВЕ Ni И Fe И ИХ ВЛИЯНИЕ НА СТРУКТУРНЫЕ
СВОЙСТВА**

Специальность 05.16.02

Металлургия черных, цветных и редких металлов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научный руководитель
доктор технических наук, профессор

Бурцев Валентин Трофимович

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
(Центр физической химии, материаловедения,
биметаллов и специальных видов коррозии
ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина»)

Могутнов Борис Михайлович

доктор технических наук, профессор
(помощник генерального директора
ОАО «Металлургический завод «Электросталь»,
главный научный сотрудник)

Падерин Сергей Никитович

Ведущая организация:

ОАО НПО «ЦНИИТМАШ»

Защита состоится «11» декабря 2013 года в 11 часов на заседании диссертационного совета Д 002.060.03 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект 49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

Автореферат разослан « » ноября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат технических наук



Т.Н. Ветчинкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. За последние десять лет интенсивное развитие получили нанотехнологии в различных областях науки и техники. Они уже широко применяются в фармакологии, в производстве материалов для электроники, в машиностроении, строительстве, в авиационной и космической отраслях. Нанотехнологии используются и в металлургии, которая продолжает оставаться одной из базовых отраслей промышленности. Основной проблемой металлургии является повышение качества изделий, в связи с чем ведется непрерывный поиск новых, более эффективных и универсальных способов улучшения свойств металла, в том числе и за счет рафинирования его от вредных примесей. Примечательно, что за последнее время применение порошкообразных материалов для рафинирования и модифицирования металлических расплавов приобрело большие масштабы. Благодаря уменьшению размера частиц порошка увеличивается интенсивность взаимодействия с матрицей, что приводит к более качественным результатам и к повышению эффективности процесса. Поэтому разработка новых подходов с применением порошковых наночастиц открывает новые пути для улучшения качества металла (Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М.: Наука, 2007.168 с.). Обычные эндогенные неметаллические включения являются нежелательными, так как снижают эксплуатационные свойства изделий. Однако введенные экзогенные неметаллические наночастицы, за счет своей развитой поверхности, даже в очень малых количествах интенсивно взаимодействуют с примесями расплава, развивая процессы рафинирования, а также влияют на процесс кристаллизации, что может привести к улучшению механических свойств. В связи с этим, одним из перспективных направлений нанотехнологий в металлургии триады железа является использование наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) в жидком металле как в виде реагентов для рафинирования расплавов, так и в виде инокуляторов, влияющих на процесс кристаллизации и структуру металла.

На основании анализа результатов российских исследователей А.И. Русанова, Ю.А. Минаева, С.И. Попеля, М.Х. Шоршорова, М.Ф. Сидоренко и других, предложена гипотеза о взаимодействии НЧТФ с ПАВ металлического расплава с последующим адсорбционным механизмом удаления ПАВ из металла. При введении в жидкий металл экзогенных НЧТФ на образовавшейся межфазной границе частица-расплав будет происходить перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности НЧТФ. С учетом этой поверхности и кластерного строения расплава будут образовываться сложные структурные соединения – ансамбли. Благодаря градиенту ПАВ на частице, будут происходить процессы перемещения ансамблей в расплаве, их объединение и дальнейшее удаление под влиянием сил адсорбционной природы на границы раздела фаз Ме-газ/огнеупор/шлак, т.е. будет реализовываться процесс рафинирования металла от ПАВ. Особую значимость эта гипотеза приобретает с учетом существующей в настоящее время проблемы удаления ПАВ-примесей цветных металлов из расплавов на основе никеля и железа.

Цель работы. Целью настоящей работы является физико-химическое обоснование выдвинутой гипотезы о взаимодействии НЧТФ с ПАВ расплавов на основе никеля и железа, разработка методики введения НЧТФ в жидкий металл и экспериментальное исследование гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ в модельных расплавах Ni-S, Ni-Sn, Fe-Sn, а также

исследование влияния НЧТФ на структуру металла. Подтвердить эти положения о рафинировании металла от вредных примесей ПАВ-цветных металлов при изучении взаимодействия НЧТФ с расплавами промышленного производства сталей и сплавов на основе железа и никеля.

Методы исследования. В работе использовали НЧТФ, полученные методом плазменного синтеза (Цветков Ю.В., Самохин А.В. Автоматическая сварка. 2008. №11. С. 171-175.). При приготовлении композиционного материала, содержащего НЧТФ для введения в жидкий металл, использовали планетарные мельницы Retsch PM-400 и Fritsch Pulverisette 6. Удельную поверхность НЧТФ и композиционного материала анализировали методом БЭТ на анализаторе Micrometrics TriStar 3000, а дисперсный состав методом лазерной дифракции - на анализаторе Mastersizer 2000, Malvern. Рентгенофазовый анализ композиционного материала проводили на дифрактометрах ДРОН-3М и Rigaku Ultima 4. Структуру и морфологию композиционного материала исследовали на атомно-силовом микроскопе Solver P47-PRO, на сканирующем электронном микроскопе NVision 40 и на растровом электронном микроскопе Quanta 3D FEG. Содержание кислорода определяли фракционным газовым анализом на приборе «LECO» TC-600. Исследование гетерофазного взаимодействия реализовали при плавке в вакуумной индукционной печи в инертной атмосфере с дальнейшим анализом серы методом окислительного плавления на анализаторе фирмы «LECO» модели CS-400. Содержание олова анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой фирмы Jobin Yvon, модель «Ultima 2». Поверхностное натяжение и плотность расплавов измеряли методом большой капли с фотографированием капли в твердом и жидком состояниях цифровым фотоаппаратом Nikon D70 и обработкой полученных изображений с помощью ПО Adobe Photoshop 7.0 и Drop (расчет по методу Лапласа) (Krylov A.S., et al. Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. Т. 845. Р. 156-158).

Научная новизна. В работе получили следующие новые результаты:

Впервые выдвинута гипотеза о гетерофазном взаимодействии НЧТФ с ПАВ в металлическом расплаве с образованием ансамблей Ме-(НЧТФ+ПАВ) и об их удалении на границы раздела фаз Ме-газ, Ме-керамика, Ме-шлак, и на основании данной гипотезы подтвердили удаление ПАВ примесей серы/олова/меди из металлических расплавов.

Используя физико-химические методы исследования, впервые изучили распределение НЧТФ в матричном композиционном материале для ввода их в металлический расплав. Исследовали особенности строения и свойства композиционного материала с НЧТФ и усовершенствовали методику приготовления композиционного материала методами механохимии.

Впервые исследовали гетерофазное взаимодействие НЧТФ (на примере Al_2O_3 и TiN) с серой в модельном расплаве Ni-S и подтвердили удаление серы до 46 отн. % по адсорбционному механизму из расплава в виде ансамблей Ме-(НЧТФ+S) на границы раздела фаз. Изучили влияние размерных факторов (размер НЧТФ, их доля в расплаве и время изотермической выдержки) на степень удаления серы.

Впервые изучили удаление олова из модельных расплавов Ni-Sn и Fe-Sn в зависимости от доли НЧТФ и времени изотермической выдержки в расплаве и, с учетом термодинамического анализа испарения олова и опытов без введения НЧТФ, подтвердили удаление Sn до 21 отн. % при гетерофазном взаимодействии НЧТФ с оловом.

Впервые исследовали структурные свойства расплавов Ni-S, Ni-Sn и Fe-Sn в присутствии экзогенных НЧТФ и показали влияние ансамблей на эти свойства.

В лабораторных условиях впервые исследовали удаление примесей цветных металлов меди и олова из сталей и сплавов типа 12X18H10T и ЭП708ВД производства ОАО «Металлургический завод «Электросталь», 10Г2ФБ производства ОАО «Северсталь» при обработке их в вакуумной индукционной печи в инертной атмосфере, и показали, что после ввода НЧТФ степень удаления Cu составляла до 35 отн. %, а Sn до 25 отн. % в зависимости от размерных факторов.

Практическая ценность работы. Полученные в работе научные результаты послужат основанием для разработки новых элементов технологий рафинирования сложнолегированных сталей и сплавов от примесей цветных металлов, проявляющих поверхностно-активные свойства. Разработанные научно-обоснованные методики выбора тугоплавких наночастиц для соответствующих сталей и сплавов, созданные методики получения композиционного материала с тугоплавкими наночастицами и введения материала в металл в виде порошковой проволоки или спрессованных таблеток в контейнере позволят обеспечить управление этим процессом и равномерное распределение наночастиц в металле при плавке в ДСП, ВИП, ВДП, ЭШП с контролем процесса инокулирования при кристаллизации.

Апробация работы. Основные результаты доложены и обсуждены на: пяти Российских ежегодных конференциях молодых научных сотрудников и аспирантов Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (Москва, 2008-2012 гг.), Всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009 г.), III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» (Суздаль, 2010 г.), IV Всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011» (Москва, 2011 г.), XIII Российской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 2011 г.), Международной научной конференции «Физико-химические основы металлургических процессов», посвященной 110-летию со дня рождения академика А.М. Самарина (Москва, 2012 г.), III Международной конференции «Современные требования и металлургические аспекты повышения коррозионной стойкости и других служебных свойств углеродистых и низколегированных сталей» (Москва, 2012 г.), заседании НТС ЦИЛ ОАО «Металлургический завод «Электросталь»» (Электросталь, 2012 г.), заседании НТС металлургической лаборатории № 16 ФГУП «ВИАМ» (Москва, 2012 г.), научном совете по новым материалам при комитете МААН по естественным наукам (Киев, 2013 г.)

Публикации. Основное содержание диссертационной работы отражено в 11 статьях в рецензируемых журналах и в 10 сборниках трудов конференций.

Структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, приложения и списка литературы из 174 наименований. Общий объем диссертации 177 страниц, в том числе 86 рисунков и 25 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

I. Аналитический обзор литературы

Аналитический обзор отечественной и зарубежной литературы (свыше 50 источников) показал, что за последние годы в мире выполнены исследования, посвященные процессам инокулирования с использованием ультрадисперсных частиц (УДЧ) (оксидов, нитридов, карбидов, карбонитридов и т.д.) в расплавах на основе железа (чугуны, стали), никеля (сложнолегированные жаропрочные сплавы), алюминия и магния. Эти работы, посвящены, как правило, влиянию частиц на механические характеристики промышленных изделий, но недостаточно полно рассмотрены физико-химические закономерности выбора УДЧ для конкретных сплавов, а также недостаточно подробно рассмотрено теоретическое обоснование их возможного взаимодействия с жидким расплавом. Во всех работах отмечается положительный эффект, однако результаты действия УДЧ не стабильны и существенно зависят от выбранной системы. Данные о взаимодействии НЧТФ с вредными примесями в металлических расплавах в литературе отсутствуют.

Анализ влияния поверхностных явлений на удаление неметаллических включений показал, что для частиц менее 20 мкм особое значение играют не гравитационные, а поверхностно-адсорбционные силы (Минаев Ю.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургия. 1984. 152 с.). В результате адсорбции образовавшиеся частицы приобретают поверхностно-активные свойства и перемещаются в расплаве, сталкиваются, укрупняются и в дальнейшем всплывают под действием гравитационных сил на границы раздела фаз. При рассмотрении адсорбционных процессов в растворах при комнатной температуре было обнаружено, что при искривлении адсорбционная пленка обогащается тем компонентом, прибавление которого вызывает уменьшение объема поверхностного слоя. (Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Ленинград: «Химия». 1967. 388 с.). В новейшей литературе отмечено преобладающее влияние кривизны поверхности неорганических наночастиц на образование оболочки из поверхностно-активных веществ на их поверхности.

Исследования, посвященные процессам инокулирования, показали, что одной из главных проблем является введение НЧТФ в жидкий металл. Прямое введение нанопорошков затруднено в связи с тем, что при нагреве они достаточно легко агломерируют, интенсивно взаимодействуют с адсорбированными газами и плохо смачиваются жидким металлом. В ряде работ указано на плакирование поверхности наночастиц и их введение в металл в виде композиционного материала и связанные с этим процессы распределения НЧТФ в расплаве. Однако неполно изучена система Me/НЧТФ, в частности, процессы внедрения НЧТФ в частицы никеля или железа и распределение НЧТФ. Поэтому необходимы дальнейшие исследования достижения равномерного распределения НЧТФ в композиционном материале после обработки методами механохимии, а также по способам его ввода с достижением равномерного распределения НЧТФ в расплаве.

В настоящее время в результате постоянно растущей переработки металлического лома и увеличение его доли в шихтовых материалах плавок стали и сплавов происходит возрастающее загрязнение металла вредными примесями цветных металлов. Анализ работ, посвященных этой проблеме, показал возможность рафинирования металла за счет процесса адсорбции примесей цветных металлов на поверхности огнеупорных материалов. Это является основанием изучения влияния НЧТФ на указанный процесс, предполагая адсорбционный механизм удаления примесей.

Поэтому изучение физикохимии взаимодействия НЧТФ с ПАВ расплава приведет к дальнейшему совершенствованию технологии процессов рафинирования и модифицирования металлов.

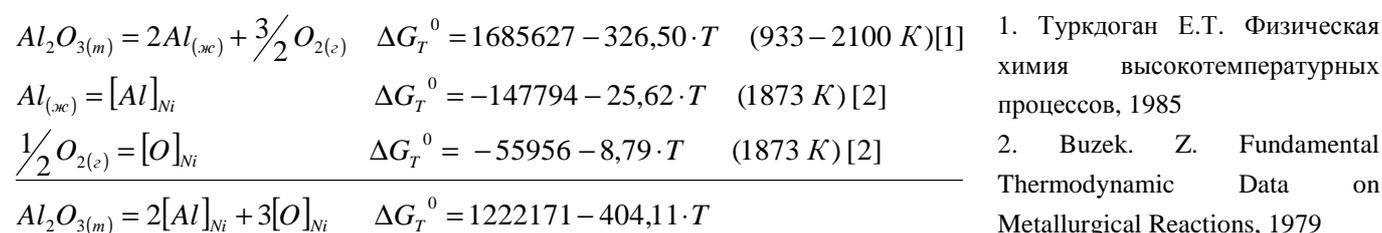
Таким образом, основными выводами литературного обзора являются:

- необходимость дальнейшего изучения физико-химических закономерностей процесса подготовки композиционного материала с учетом равномерности распределения НЧТФ в нем для реализации ввода НЧТФ в жидкий металл;
- необходимость изучения влияния размерных факторов (размер НЧТФ, время пребывания НЧТФ в расплаве и их концентрация) на адсорбционное взаимодействие НЧТФ с ПАВ расплава;
- необходимость исследования структуры металлических расплавов с введенными в них экзогенными НЧТФ в зависимости от размерных факторов;
- необходимость выработки рекомендаций по разработке новых процессов по удалению примесей цветных металлов из расплавов черных металлов при промышленном производстве.

II. Физико-химическое исследование композиционного материала, содержащего НЧТФ, для введения их в жидкий металл

Обоснованный выбор наночастиц для конкретных расплавов является важной задачей, так как от взаимодействия НЧТФ-расплав зависят дальнейшие адсорбционные процессы и влияние на структуру металла, а для наилучшей реализации процессов ввода НЧТФ в жидкий металл и равномерного распределения наночастиц в нем требуется разработать новую методику подготовки композиционного материала методом механохимии.

Термодинамический анализ выбора тугоплавких соединений. На основании проведенного литературного обзора (см. выше), проанализировали несколько десятков соединений, из которых для более детального термодинамического анализа отобрали шесть тугоплавких соединений: Al_2O_3 , MgO , SiO_2 , TiO_2 , TiN и WC . Их выбор основывался на существующих термодинамических, кинетических, межфазных и других свойствах взаимодействия веществ с расплавами никеля и железа. Для выбранных частиц рассчитали стандартную энергию Гиббса их диссоциации в расплавах никеля и железа, и результаты представили в таблице 1. В качестве примера расчета ниже привели уравнение диссоциации Al_2O_3 в расплаве никеля в следующем виде:



Анализ данных таблицы показал, что оксиды являются наиболее термодинамически стабильными в расплавах никеля и железа по сравнению с TiN и WC . Оксиды лиофобны по отношению к расплавам никеля и железа, TiN проявляет различные свойства в зависимости от расплава – он лиофилен по отношению к никелю, но лиофобен по отношению к железу. WC полностью смачивается как расплавом никеля, так и расплавом железа. На этом основании для экспериментального исследования выбрали соединения Al_2O_3 и TiN с различными термодинамическими и пограничными свойствами расплав – твердая фаза.

Таблица 1. Значения стандартной энергии Гиббса реакций диссоциации соединений и их смачиваемость расплавами никеля и железа.

| Соединение | T _{пл.} К | Ni | | | Fe | | |
|--------------------------------|--------------------|--|--------|---------------------|--|--------|---------------------|
| | | $\Delta G^{\circ}_{1873\text{ К}}$, Дж/моль | ln Kp | θ град, (°C) | $\Delta G^{\circ}_{1873\text{ К}}$, Дж/моль | Ln Kp | θ град, (°C) |
| Al ₂ O ₃ | 2327 | 465 272 | -29,95 | 150 (1500)[1] | 474 767 | -30,50 | 141 (1550) [1] |
| MgO | 3098 | 262 372 | -16,86 | 152 (1500)[1] | 225 269 | -14,47 | 130 (1550) [1] |
| SiO ₂ | 1996 | 198 671 | -12,76 | 125 (1550)[1] | 168 588 | -10,83 | 127 (1550) [5] |
| TiO ₂ | 2143 | 265 155 | -17,04 | 130 (1550)[2] | 245 882 | -15,80 | 105 (1500) [6] |
| TiN | 3223 | 15 876 | -1,02 | 67 (1700) [3] | 95 764 | -6,15 | 132 (1550) [1] |
| WC | 2873 | -66 916 | 4,30 | 0 (1500) [4] | -39 657 | 2,55 | 0 (1500) [4] |

Литература: 1. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. 1972. 2. Григорян В.А. и др. / Смачиваемость и поверхностные свойства расплавов и твердых тел. 1972. С. 78-80; 3. Егоров Ф.Ф. и др. Адгезия расплавов и пайка материалов. 1987. № 19. С. 59-63; 4 Ясинская Г.А. Порошковая металлургия. №7 (43) 1966. с.53-55; 5. Kapilashrami E. et al. Metallurgical and Materials Transactions B. 2003. V 34. № 5. P. 647-652; 6. Yu-ming Wang at al. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2010. V 20. № 5. P 924–929.

Материалы и методика эксперимента. Указанные наночастицы получали с помощью плазмохимического синтеза и их исследование показало, что они полидисперсны и распределение частиц по размерам близко к логарифмически нормальному. Значения удельной поверхности изменялись в зависимости от серии экспериментов, но в среднем $S_{уд}$ для Al₂O₃ была равна 25 м²/г, для TiN – 20 м²/г. Для одной из серий на рисунке 1 представили данные счетной концентрации интегрального распределения НЧТФ по размерам для Al₂O₃: $d_{10} = 35$ нм, $d_{50} = 60$ нм, $d_{90} = 110$ нм, и для TiN: $d_{10} = 50$ нм, $d_{50} = 85$ нм, $d_{90} = 140$ нм, где $d_{(x)}$ – размер, ниже которого располагается x % частиц. Форма частиц Al₂O₃ сферическая, форма частиц TiN кубическая. По результатам РФА состав НЧТФ Al₂O₃ характеризовался присутствием δ – (50-60 %), θ – (10-20 %) и γ фаз – (10-20 %), а TiN – однофазный с присутствием незначительного количества титана.

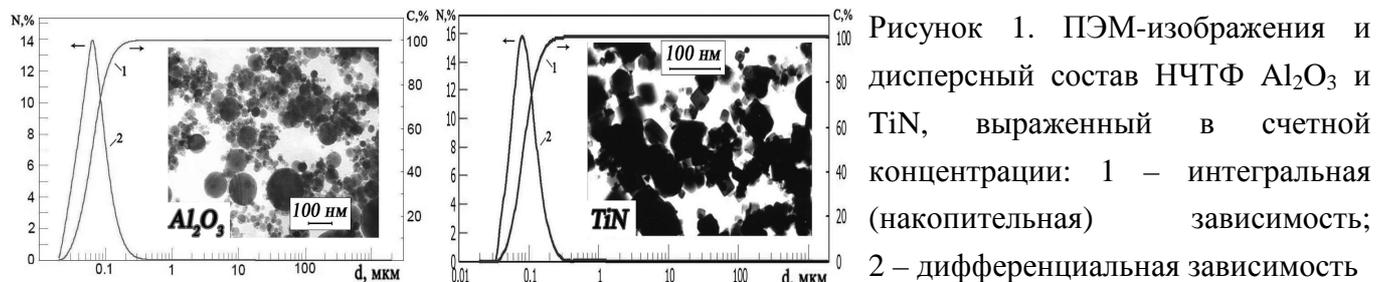


Рисунок 1. ПЭМ-изображения и дисперсный состав НЧТФ Al₂O₃ и TiN, выраженный в счетной концентрации: 1 – интегральная (накопительная) зависимость; 2 – дифференциальная зависимость

Основным этапом приготовления композиционного материала, состоящего из НЧТФ и матричных металлов Ni или Fe, была обработка смеси порошков в высокоэнергетичной планетарной мельнице (ПМ). Во время обработки происходит интенсивное перемешивание и распределение НЧТФ в матричном материале, а также интеграция и закрепление НЧТФ, как более твердой фазы, на поверхности и в объеме матричного металла. Равномерность распределения НЧТФ в матричном материале позволяет не только свести к минимуму агломерацию наночастиц и их взаимодействие с газами, но и позволяет достичь наилучшего распределения НЧТФ в расплаве.

С целью исследования влияния различных параметров на процессы внедрения и равномерного распределения НЧТФ в матричном материале, провели более 30 опытов в двух планетарных мельницах Retsch PM-400 (№ 1) и Fritsch Pulverisette 6 (№ 2) с различной газовой атмосферой (воздух, аргон) и с различной удельной энергонапряженностью (соотношение значений энергонапряженности ПМ №1 и №2 в условиях эксперимента равно 2,06).

Исследование структуры и морфологии композиционного материала. Во время обработки в ПМ параллельно идут несколько процессов: покрытие и интеграция НЧТФ в поверхность микронных частиц металла, диспергирование и консолидация микронных частиц металла. В результате многократного диспергирования и консолидации частиц металла, в поверхность которых интегрированы НЧТФ, образуются частицы композиционного материала, в которых наблюдается распределение НЧТФ как на поверхности, так и в объеме. Поэтому изучили строение частиц композиционного материала и исследовали распределение НЧТФ как на поверхности, так и в объеме этих частиц. Энергодисперсионный анализ различных участков поверхности частиц композиционного материала Ni + НЧТФ Al₂O₃ (20 мас. %) после обработки в ПМ в течение 300 мин. показал, что существуют локальные области, обогащенные Ni и области, обогащенные Al и O. При этом анализ большого участка поверхности, площадью около 80 мкм², показал равномерное распределение НЧТФ. С целью исследования распределения НЧТФ в объеме частицы, реализовали срез данной частицы ионным пучком. На рисунке 2 показали изображения поверхности среза при различных увеличениях. Четко наблюдается наличие НЧТФ в матрице никеля по всему объему крупной частицы. Как и ранее, видно, что существуют локальные области (2 и 3), при этом анализ большого участка среза частицы (1), площадью около 30 мкм², показывает равномерное распределение НЧТФ. Данные зависимости полностью аналогичны для композиционного материала с НЧТФ TiN, а также для смесей с различным содержанием НЧТФ. Таким образом, результаты однозначно свидетельствуют, что при обработке в ПМ смеси НЧТФ с микронными частицами более пластичного материала никеля происходит равномерное распределение НЧТФ в матрице металла.

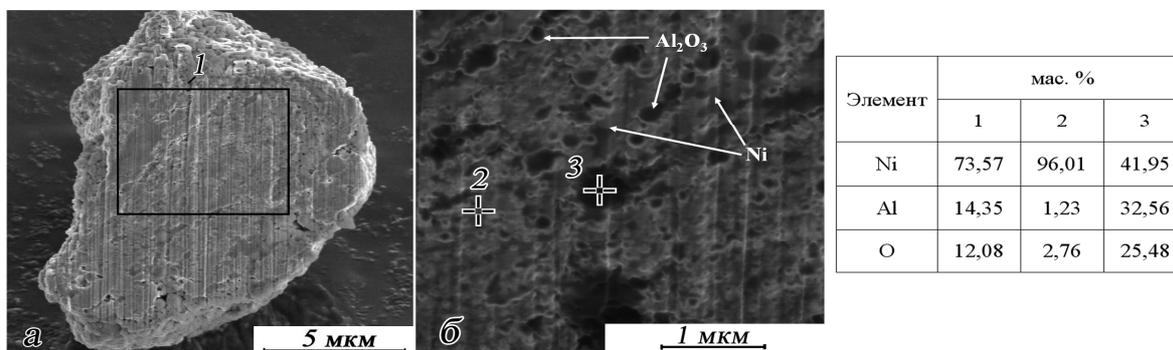


Рисунок 2. РЭМ-изображения поверхности среза частицы композиционного материала и энергодисперсионный анализ различных участков поверхности среза частицы.

Анализ удельной поверхности и дисперсного состава. Анализ удельной поверхности, и дисперсного состава различных смесей показал, что процессы интегрирования НЧТФ (Al₂O₃ и TiN) в частицы никеля зависят от времени обработки, доли НЧТФ в смеси и энергонапряженности ПМ. При низких концентрациях НЧТФ в смеси (10 мас.% и менее) при обработке в ПМ процессы консолидации Ni идут интенсивнее, чем процессы диспергирования, что позволяет достичь равномерности распределения НЧТФ в частицах композиционного материала при меньших временах обработки в ПМ. При обработке смесей с большой долей наночастиц (20 мас. % и более) процессы диспергирования идут быстрее, поэтому для равномерного распределения НЧТФ в объеме, необходима более длительная обработка в ПМ. При этом данные зависимости аналогичны для композиционного материала с матричным металлом Fe, что свидетельствует об аналогичных процессах внедрения НЧТФ в частицы железа.

Химический анализ. Важным следствием обработки порошков Ni+НЧТФ (Al_2O_3 , TiN) в ПМ является изменение химического состава. Результаты химического анализа алюминия и титана в порошках показали хорошее соответствие по сравнению с расчетными значениями, что указывает на равномерность распределения. Результаты химического анализа железа и хрома показали, что доля намола в смеси во всех случаях составляет сотые доли процентов и не может оказывать значительного влияния на изменение химического состава. С целью исследования процессов окисления провели фракционный газовый анализ (ФГА) различных смесей порошков в зависимости от времени обработки и от атмосферы в стакане ПМ. По результатам ФГА обнаружили, что процессы адсорбции кислорода и окисления в атмосфере воздуха идут достаточно интенсивно, что приводило к увеличению содержания кислорода в смеси на 9 отн. %. В серии экспериментов в атмосфере аргона наблюдали незначительное увеличение содержание кислорода на 3 отн. %. Это учитывалось в дальнейшем при разработке методики получения композитного материала с НЧТФ.

Рентгенофазовый анализ. После обработки смеси порошков в ПМ исследовали изменение состава методом рентгенофазового анализа и показали, что при интенсивной обработке в ПМ происходит незначительное изменение исходного фазового состава в основном из-за окисления матричного материала в атмосфере воздуха. Присутствие интерметаллидов и других химических соединений обнаружили на уровне следовых концентраций, не зависящее от времени обработки от 30 до 300 мин. и природы НЧТФ.

Таким образом, разработали методику приготовления композиционного материала: обработка смеси НЧТФ с матричным металлом Ni (марки ПНК-У) или Fe (ОСЧ 6-2) (предварительно восстановленным в атмосфере водорода в течение 1 часа при 400 °С) в ПМ (оптимальным вариантом является смесь с долей НЧТФ 2,5-5 мас. % и временем обработки 30-60 мин), одноосное прессование при давлении 35 МПа и дегазация композиционного материала в печи сопротивления в токе Ar в течение 2 часов при 300 °С, дегазация в вакуумной печи сопротивления при 0,1 Па и 300 °С в течение 4 часов и последующее хранение в вакууме при 25 °С

III. Физико-химические закономерности гетерофазного взаимодействия экзогенных наночастиц тугоплавких фаз с ПАВ металлического расплава

Для подтверждения гипотезы об адсорбционном удалении ПАВ из расплавов на основе никеля и железа исследовали физико-химические закономерности гетерофазного взаимодействия НЧТФ Al_2O_3 и TiN с поверхностно-активными веществами – серой и оловом в модельных системах Ni-S, Ni-Sn и Fe-Sn.

Гетерофазное взаимодействие в модельной системе Ni-S-НЧТФ

Базовая модельная система Ni-S в настоящее время хорошо изучена (Вайсбурд С.Е. Физико-химические свойства и особенности строения сульфидных расплавов. М.: «Металлургия». 1996. 304 с.), где ПАВ-сера проявляет сильные поверхностно-активные свойства. Концентрацию серы в металле варьировали от 0,01 до 0,20 мас. %.

Термодинамический анализ. Рассмотрели вероятность удаления серы из металлического расплава в виде газовых компонентов, а также возможность образования сульфидов. Для этого рассчитали значения парциальных давлений S_2 , SO_2 , H_2S . Для расчета P_{S_2} использовали реакцию:

$$[S]_{Ni} = \frac{1}{2} S_{2(g)} \quad \Delta G_T^0 = 249000 - 83,26 \cdot T \quad (1773 - 1873 \text{ K})$$

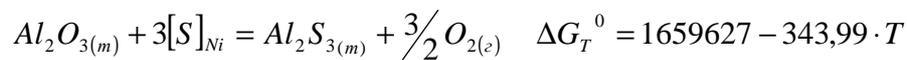
и по уравнению зависимости константы равновесия реакции от температуры определили $P_{S_2}^{1/2} = a_S \cdot \exp\{-\Delta G^0/RT\}$, значение которого при 1873 К составило $1,63 \cdot 10^{-2}$ Па. Очевидно, что количество серы, перешедшей из расплава в газовую фазу, мало.

В связи с присутствием кислорода в расплаве, а также наличие водорода в газовой фазе (10% объем) рассчитали значение P_{SO_2} и P_{H_2S} по уравнениям реакций:



Значения P_{SO_2} и P_{H_2S} при 1873 К равны 31,5 Па и 3,18 Па, соответственно, что свидетельствует о возможном удалении серы в газовую фазу, что, однако, мало вероятно в условиях опыта при давлении 0,2 МПа.

Также провели необходимые термодинамические расчеты образования сульфидов, где, для примера, реакция образования Al_2S_3 представлена в виде:



При 1873 К для Al_2S_3 , TiS и TiS_2 значения $\Delta G_T^0 = 1015; 72,9$ и $137,8$ кДж/моль, а $\lg K_p = -28,3; -2,03$ и $-3,84$, соответственно, что свидетельствует о малой вероятности образования сульфидов в жидком никеле.

Таким образом, термодинамический анализ процессов удаления серы в виде газообразных соединений, а также образования сульфидов указывает на возможное удаление серы, однако в условиях эксперимента при избыточном давлении 0,2 МПа и незначительных изотермических выдержках до 600 с. указанные процессы не могут определять значимое снижение содержания серы при наличии сильных связей в расплаве Ni-S.

Методика эксперимента. Модельный сплав Ni-S выплавляли в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем в корундовом тигле емкостью 200 г при $P_{He+H_2} = 0,1$ МПа с вводом в расплав (Ni электролитный марки Н-0) без нарушения герметичности добавки Ni_3S_2 и с 20 минутной изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле.

Эксперименты по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ с серой проводили в вакуумной индукционной печи (ВИП) (рисунок 3), которая имеет специальный корзиночный индуктор, который обеспечивал концентрированный ввод в расплав ВЧ энергии и интенсивное перемешивание металла с НЧТФ как на поверхности, так и внутри расплава. Опыты проводили в атмосфере He с 10%-ым содержанием H_2 при давлении 0,2 МПа. Нагрев и плавление металла контролировали оптическим пирометром ЭОП-66 с обработкой данных ПО

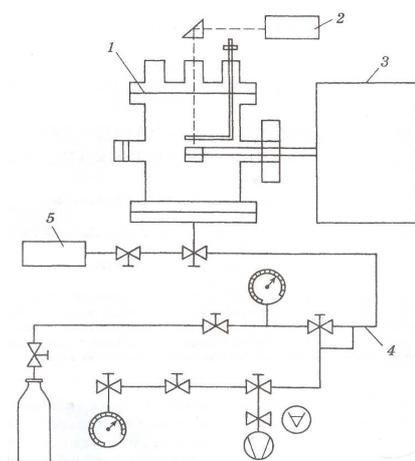


Рисунок 3. 1 – индукционная печь, 2 – пирометр оптический ЭОП-066, 3 – ВЧ генератор ЛГЗ-10А, 4 – система напуска газа, 5 – форвакуумный насос.

«Экохром». Ввод композиционного материала осуществляли без нарушения герметичности с последующей изотермической выдержкой (1660 °С) от 2 до 10 мин. в зависимости от опыта. После окончания плавки определяли содержание серы в металле методом окислительного плавления (см. выше) с чувствительностью 0,0002 %.

Результаты опытов. Всего провели около 40 экспериментов с 7 материалами (езде размер частиц в нм): №1 – Ni-S(0,0775-0,1750 мас. %); №2 – Ni-S-Al₂O₃ (35-110); №3 – Ni-S-TiN (50-140); №4 – Ni-S-Al₂O₃ (150); №5 – Ni-S-Al₂O₃ (35); №6 – Ni-S-TiN (20 мкм) и №7 – Ni-S-TiN (30), а результаты представили в виде степени удаления серы $\alpha = (([S]_{исх} - [S]_{кон}) / [S]_{исх})$, отн. %.

Влияние времени выдержки на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с серой. На рисунке 4 представили зависимости содержания серы от времени изотермической выдержки в ВИП, где доля НЧТФ в расплаве составила 1,2 мас. %. Анализ полученных данных показал, что введение в расплав НЧТФ Al₂O₃ привело к снижению содержания серы от 33 до 46 отн. %, а введение НЧТФ TiN – от 27 до 42 отн. %. Опыт, проведенный в аналогичных условиях, но без введения НЧТФ (верхняя прямая на графиках) также показал, что содержание серы оставалось неизменным, что подтверждает тот факт, что удаление серы происходило в результате взаимодействия с НЧТФ.

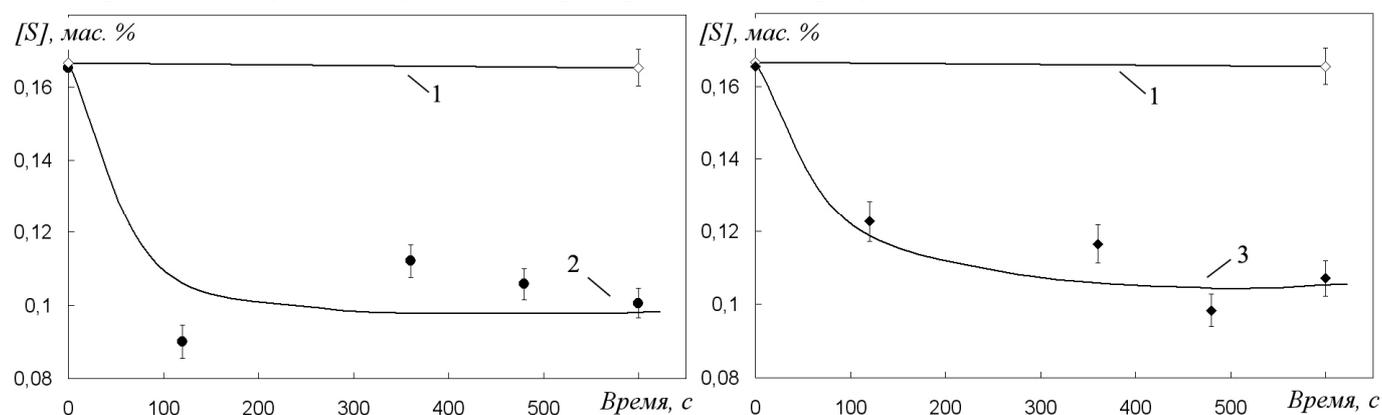


Рисунок 4. Зависимость содержания серы в системе Ni-S от времени изотермической выдержки в ВИП: 1 – №1 – Ni-S; 2 – №2 – Ni-S-Al₂O₃ (35-110 нм); 3 – №3 - Ni-S-TiN (50-140 нм).

С учетом термодинамического анализа и опытов без введения НЧТФ очевидно, что зафиксированное экспериментальное снижение концентрации серы является следствием гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ в расплаве Ni-S с образованием и удалением ансамблей Ni-(НЧТФ+S) на границу раздела фаз Ме-газ/керамика. Вид кривых зависимости $[S] = f(\tau)$ связан с влиянием кинетики адсорбции серы на НЧТФ и кинетики адсорбции ансамблей на поверхности раздела фаз при влиянии лиофобности и лиофильности НЧТФ к расплаву Ni-S.

Теоретический анализ процесса удаления ансамблей НЧТФ+ПАВ из расплава. Рассчитали скорости движения ансамблей под действием адсорбционных сил из модельного расплава Ni-S. Расчет основан на предложенном и доказанном экспериментально механизме диффузиофореза (Минаев Ю.А. Поверхностные явления в металлургических процессах. М.: Металлургия. 1984. 152 с.) т.е. движении микронных частиц неметаллических включений в поле градиента концентраций, вызванный градиентом поверхностного натяжения. Выражение, описывающее составляющую скорости, обусловленную адсорбционными силами, имеет вид:

$$v_a = -\frac{2r}{3\eta} \frac{\Gamma RT}{C} \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

где r - размер частицы, м; Γ - адсорбция, моль/м²; C - концентрация ПАВ, мас. %, η - динамическая вязкость среды, Н·с/м². Отметим, что ниже представленный расчет имеет оценочный характер, т.к. в нем использовали значения среднего размера частицы НЧТФ Al₂O₃ $r = 65$ нм, а не размеры ансамблей Ni-(НЧТФ+S). С учетом полученных результатов ($[S]=0,1667$ мас. %, НЧТФ Al₂O₃, $\alpha_{ср.} = 38,8$ %, $\Gamma = 4,99 \cdot 10^{-5}$ моль/м², $(dC/dx)=0,034$ %/см) получили значения скорости $v_a = 1,33 \cdot 10^{-4}$ м/с. Оценили гравитационную составляющую скорости, возникающую из-за разности плотностей дисперсной и дисперсионной фаз, по выражению:

$$v_r = \frac{2r^2 g \Delta \rho}{9\eta} \quad (2)$$

где g - ускорение свободного падения, м/с², $\Delta \rho$ - разность плотностей дисперсной и дисперсионной сред, кг/м³. Результаты расчета показали, что для наночастиц скорость, обусловленная гравитационными силами, составляет $v_r = 7,23 \cdot 10^{-9}$ м/с. Сравнивая полученные величины скоростей, очевидна определяющая роль поверхностных явлений, что свидетельствует о значительном влиянии процесса адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц, образования ансамблей Ni-(НЧТФ+S) и удаления их на границы раздела фаз.

Влияние размера НЧТФ на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с серой. Для экспериментального изучения влияния размера НЧТФ провели 4 серии опытов с НЧТФ различных фракций. Использовали крупную и мелкую фракции частиц Al₂O₃ со средним размером 150 нм и 35 нм, соответственно, и крупную и мелкую фракции частиц TiN со средним размером 20 мкм и 30 нм, соответственно. Экспериментальные результаты изменения содержания серы в зависимости от размера НЧТФ представили на рисунке 5, где доля наночастиц в расплаве, как и ранее, составила 1,2 мас. %. Видно, что для НЧТФ Al₂O₃ $\alpha_{ср.}$ возрастала от 12,8 до 35,1 отн. % с уменьшением размера частиц от 150 до 35 нм, а для НЧТФ TiN от 20,6 до 30,3 отн. % с уменьшением размера частиц от 20 мкм до 30 нм. Таким образом, эффективность мелких фракций более значительная по сравнению с крупной фракцией. Все это является подтверждением того, что для адсорбционного механизма удаления ПАВ важную роль играет размер и кривизна поверхности наночастиц.

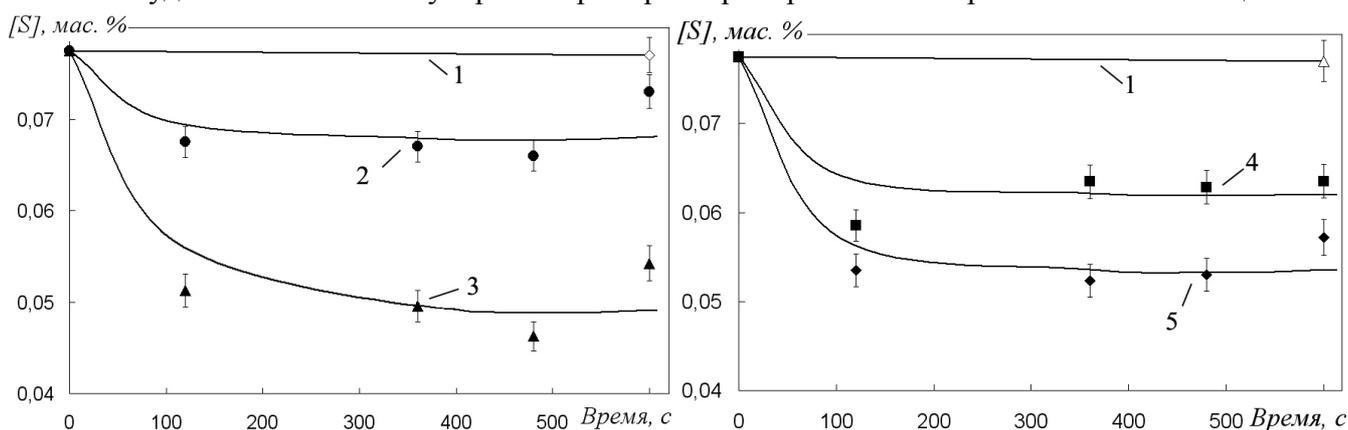


Рисунок 5. Зависимость содержания серы от размера НЧТФ и времени выдержки в ВИП:

- 1 – №1 – Ni-S; 2 – №4 – Ni-S-Al₂O₃ (150 нм); 3 – №5 – Ni-S-Al₂O₃ (35 нм);
4 – №6 – Ni-S-TiN (20 мкм); 5 – №7 – Ni-S-TiN (30 нм)

Влияние доли НЧТФ в расплаве на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с серой. При больших концентрациях НЧТФ в расплаве могут возникать процессы объединения и укрупнения ансамблей с образованием агломератов со сложной структурой Ni-(НЧТФ+S)_x, что может

привести к десорбции серы с поверхности наночастиц. Поэтому рассмотрели влияние доли НЧТФ в расплаве на процессы гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ и степень удаления серы, а результаты представили на рисунке 6.

Видно, что при больших концентрациях НЧТФ наблюдается возрастание содержания серы. Это может быть связано либо с сильной агломерацией НЧТФ на начальных этапах плавки, что приводит к уменьшению степени адсорбции ПАВ на их поверхности, либо к интенсивным процессам объединения ансамблей и десорбции серы с поверхности НЧТФ. Поэтому при рассмотрении адсорбционного механизма удаления ПАВ низкие концентрации НЧТФ в расплаве являются более эффективными, несмотря на меньшие значения степени удаления серы.

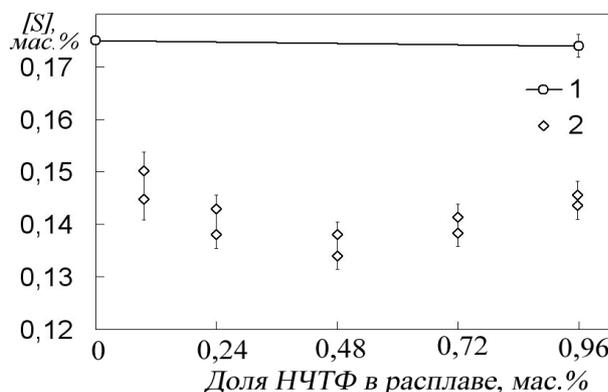


Рисунок 6. Зависимость содержания серы от концентрации НЧТФ Al_2O_3 в расплаве при выдержке 360 с: 1 – №1 – Ni-S; 2 – Ni-S- Al_2O_3 (50-145 нм).

Гетерофазное взаимодействие в модельной системе Ni-Sn-НЧТФ

С целью расширения объектов исследования и исследования возможности удаления примесей цветных металлов из металлических расплавов выбрали модельную систему Ni-Sn. Концентрацию олова в системе варьировали от 0,05 до 0,20 мас. %, как приближенную к содержаниям в сталях промышленного производства.

Поверхностное натяжение системы Ni-Sn. Анализ литературы (см. литературу диссертации) показал, что олово является ПАВ в металлических расплавах никеля, но были неизвестны значения поверхностного натяжения для указанных выше концентраций. Поэтому исследовали влияние малых добавок олова на поверхностное натяжение модельной системы Ni-Sn (см. IV главу) и подтвердили снижение поверхностного натяжения при низких концентрациях Sn.

Термодинамический анализ. При изучении возможных процессов удаления олова из расплава Ni-Sn рассмотрели литературные данные по испарению и рассчитали значения парциальных давлений олова над расплавом никеля. Значения P_{Sn} и P_{SnO} при 1873 К составили $1,05 \cdot 10^{-4}$ и $4,69 \cdot 10^{-3}$ Па, соответственно. Очевидно, что вероятность удаления олова в газовую фазу в условиях эксперимента весьма мала и поэтому испарение олова не может оказывать существенного влияния на снижение его концентрации при взаимодействии с НЧТФ.

Методика эксперимента. Как и ранее, модельный сплав Ni-Sn выплавляли в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем в корундизовом тигле емкостью 200г при $P_{He+H_2}=0,1$ МПа с вводом в расплав (Ni электролитный марки Н-0) без нарушения герметичности добавки чистого олова марки ОВЧ-000 и с 20 минутной изотермической выдержкой и кристаллизацией металла в тигле. Методика эксперимента по изучению гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ аналогична описанной для модельной системы Ni-S, при этом содержание олова анализировали на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (см. выше) с чувствительностью 0,001 %.

Результаты опытов. Всего провели более 20 экспериментов с 3 материалами (везде размер частиц в нм): № 8 – Ni-Sn (0,0460-0,1560 мас. %); № 9 – Ni-Sn-Al₂O₃ (34-115) и № 10 – Ni-Sn-TiN (25-50), а результаты представили в виде степени удаления олова $\alpha = ([Sn]_{исх} - [Sn]_{кон}) / [Sn]_{исх}$, отн. %.

Влияние времени выдержки и доли НЧТФ на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с оловом. На рисунке 7 представили экспериментальные результаты гетерофазного взаимодействия НЧТФ с оловом, где на рис. 7а представлена зависимость $[Sn]=f(\tau)$ при доли НЧТФ в расплаве = 0,24 мас. %, а на рис.7б зависимость $[Sn]=f(\% \text{НЧТФ})$, где область I соответствует опытам после введения композиционного материала Ni+НЧТФ(5%), а область II - Ni+НЧТФ(2,5%), при этом время изотермической выдержки в ВИП во всех опытах составляло 600 с.

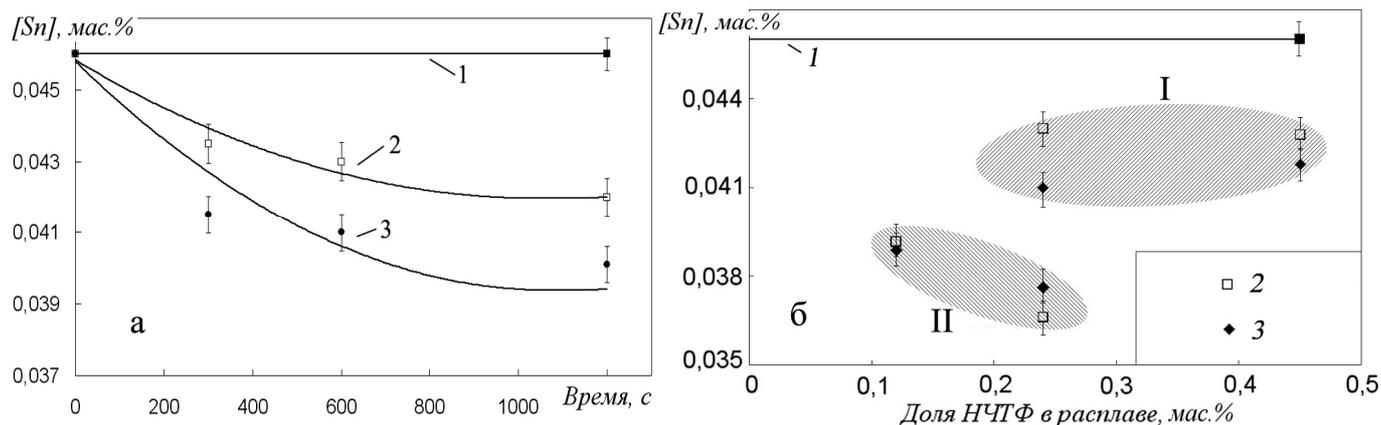


Рисунок 7. Зависимость содержания олова в системе Ni-Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б): 1– №8 – Ni-Sn; 2 – №9 – Ni-Sn-Al₂O₃ (34-115 нм); 3 – №10 – Ni-Sn-TiN (25-50 нм).

Анализ полученных данных показал, что, как и в случае с системой Ni-S, введение в расплав НЧТФ Al₂O₃ и TiN привело к удалению олова до 20 отн. %. С учетом термодинамического анализа и опыта без введения НЧТФ очевидно, что удаление олова происходило в результате гетерофазного взаимодействия НЧТФ с оловом с образованием ансамблей и их удалением на границу раздела фаз. Также очевидно, что для эффективного удаления олова требуется более длительное время выдержки по сравнению с системой Ni-S. При рассмотрении влияния концентрации НЧТФ в расплаве на α видно, что, как и для системы Ni-S, в случае адсорбционного механизма удаления ПАВ низкие концентрации НЧТФ в расплаве являются более эффективными.

Гетерофазное взаимодействие в модельной системе Fe-Sn-НЧТФ

Для изучения процесса удаления примесей цветных металлов из расплавов на основе железа исследовали модельную систему Fe-Sn с концентрацией олова от 0,05 до 0,20 мас. %.

Поверхностное натяжение системы Fe-Sn. По аналогии с модельной системой Ni-Sn проанализировали литературные данные, посвященные поверхностному натяжению расплава Fe-Sn, и исследовали влияние малых добавок олова на поверхностное натяжение железа. Результаты подтвердили известные ранее данные, что олово является ПАВ в расплавах железа.

Термодинамический анализ. Как и в случае системы Ni-Sn, рассмотрели литературные данные и рассчитали значения парциальных давлений олова над расплавом железа. Значение P_{Sn} при 1873 К составило $8,76 \cdot 10^{-2}$ Па, и поэтому испарение олова не могло оказать существенного влияния на процесс снижения его концентрации.

Методика эксперимента. Методика аналогична описанной для модельной системы Ni-Sn.

Результаты опытов. Всего провели более 20 экспериментов с 3 типами материалов (везде размер частиц в нм): №11 – Fe-Sn (0,0561-0,2010 мас. %); №12 – Fe-Sn-Al₂O₃ (34-115) и №13 – Fe-Sn-TiN (25-50), а результаты представили в виде степени удаления олова α, отн. %.

Влияние времени выдержки и доли НЧТФ на гетерофазное взаимодействие НЧТФ с оловом. На рисунке 8 представили экспериментальные результаты гетерофазного взаимодействия НЧТФ с оловом в модельной системе Fe-Sn, где на рис. 8а приведена зависимость [Sn]=f(τ) при доли НЧТФ в расплаве = 0,12 мас. %, а на рис.8б зависимость [Sn]=f(%НЧТФ), где τ = 600 с.

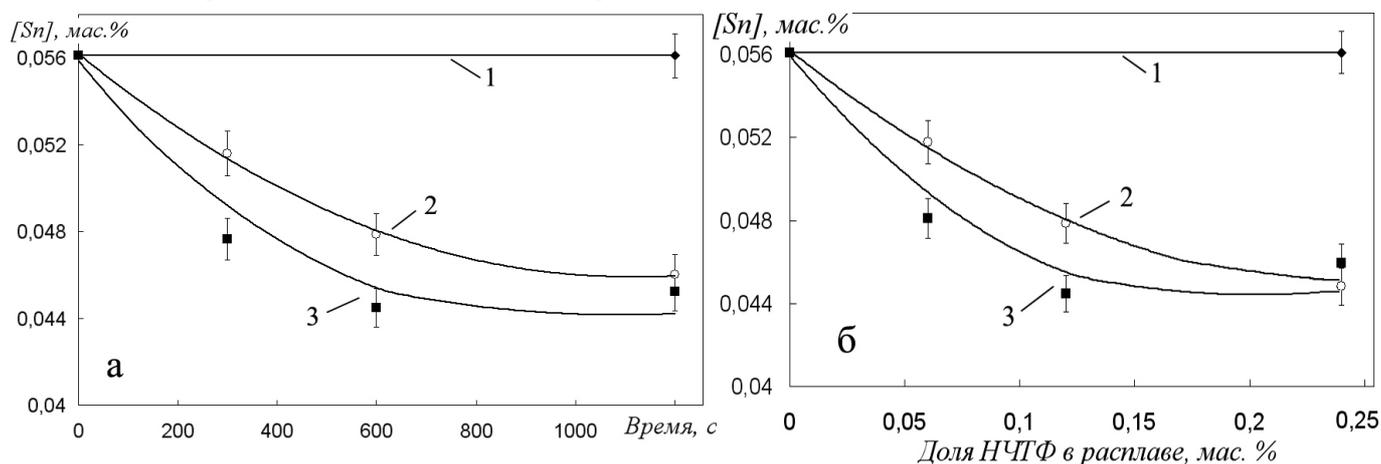


Рисунок 8. Зависимость содержания олова в системе Fe-Sn от времени изотермической выдержки (а) и доли НЧТФ в расплаве (б): 1 – №11 – Fe-Sn; 2 – №12 – Fe-Sn-Al₂O₃ (34-115 нм); 3 – №13 – Fe-Sn-TiN (25-50 нм).

Анализ результатов показал, что, как и в случае системы Ni-Sn, введение в расплав Fe-Sn тугоплавких наночастиц различного размера в течение изотермической выдержки приводит к удалению олова до 21 отн. %, что очевидно связано с образованием ансамблей Fe-(НЧТФ+ПАВ) и удалением их на границу раздела фаз. Резюмируем, что в обеих системах обнаружена общая закономерность влияния различных размерных факторов на процесс удаления олова по адсорбционному механизму, что подтверждает превалирующее влияние размера НЧТФ и структуры ансамблей на рафинирование металла от примесей ПАВ.

IV. Физико-химические закономерности влияния экзогенных НЧТФ на структурные свойства расплавов Ni-S, Ni-Sn и Fe-Sn

Для развития физико-химических основ взаимодействия экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз с металлической матрицей необходимы более полные сведения об их влиянии на структурные свойства при температурах выше $T_{пл}$ металла. С этой целью исследовали поверхностное натяжение (ПН) и плотность расплавов (ПР) Ni-S, Ni-Sn и Fe-Sn с введенными в металл НЧТФ Al₂O₃, TiN (см. главу III).

Материалы и методика эксперимента. В качестве материалов использовали 13 образцов металла после плавки в ВИП, где изучали гетерофазное взаимодействие НЧТФ с ПАВ (см. главу III). Для исследования ПН и ПР применили метод большой капли. Были реализованы новые методики фотографирования капли в твердом и жидком состояниях цифровым фотоаппаратом и обработки полученных изображений с помощью специальных программ Photoshop и Drop (расчет

по методу Лапласа). Вакуумная печь сопротивления имеет графитовый нагреватель, внутри которого находится цельнокатаная молибденовая труба, что позволяет избежать попадания испаряющегося графита с нагревателя на металл. Фиксация температуры осуществляется с помощью W-Re термопары, аналого-цифрового преобразователя и ПО “Экохром”. Печь с образцом юстировали с помощью теодолита FET 500. Эксперименты проводили при $P_{At}=0,1$ МПа и изменении температуры от $T_{пл.}$ до 1650 °С с промежуточными остановками каждые 20-30 °С по 5 мин. Далее снимки обрабатывали с помощью указанных программ. Погрешность в определении ПН не превышала 1,5 %.

Результаты опытов. Всего провели более 40 опытов и проанализировали около 1000 фотографий жидкой капли. Полученные результаты зависимостей ПН и ПР от температуры обработали методом наименьших квадратов, и представили на рисунках 9-12 и в таблицах 2-4 (см. $\sigma = f(T)$ и $\rho = f(T)$, где σ в мН/м, ρ в г/см³, T в К). Из данных по плотности оценили степень разрыхленности при повышении температуры на 100 °С. Для этого рассчитали значения параметра $\beta = \{(\rho^{1723} - \rho^{1823}) / \rho^{1723}\} \cdot 100$, %, где ρ^T – значения плотности при заданной температуре.

Таблица 2. Результаты измерения ПН и ПР систем Ni, Ni-S, Ni-S-Al₂O₃ и Ni-S-TiN в зависимости от размера и природы НЧТФ, времени выдержки в ВИП и концентрации серы в расплаве.

| Серия опыта | Система ^{1*} | [S], мас % | $\sigma = f(T)$ | σ^{1823K} мН/м | $\rho = f(T)$ | ρ^{1823K} г/см ³ |
|-------------|--|------------|---------------------------------------|--------------------------|----------------|-------------------------------------|
| 0-1 | Ni | - | 2116-0,223·T | 1709 | 9,143-0,0010·T | 7,32 |
| 1-1 | Ni-S | 0,1667 | 1837-0,218T | 1439 | 11,356-0,0024T | 7,04 |
| 2-1 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (2) | 0,0901 | 9818,1-9,742T+0,00281T ² | 1396 | 8,658-0,0007T | 7,47 |
| 2-2 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (6) | 0,1121 | 7687,5-7,492T+0,00224T ² | 1474 | 9,806-0,0012T | 7,56 |
| 2-3 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (8) | 0,1058 | 18145,2-19,009T+0,00539T ² | 1405 | 8,519-0,0005T | 7,59 |
| 2-4 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (10) | 0,1006 | 18663,9-18,864T+0,00517T ² | 1456 | 10,848-0,0018T | 7,57 |
| 3-1 | Ni-S-TiN(2) | 0,1227 | 1885,5-0,226T | 1473 | 10,471-0,0016T | 7,52 |
| 3-2 | Ni-S-TiN(6) | 0,1165 | 1597,4-0,096·T | 1423 | 9,106-0,0009T | 7,48 |
| 3-3 | Ni-S-TiN(8) | 0,0984 | 2080,6-0,369·T | 1408 | 11,502-0,0024T | 7,20 |
| 3-4 | Ni-S-TiN(10) | 0,1071 | 1695,2-0,113·T | 1489 | 10,253-0,0014T | 7,72 |
| 1-2 | Ni-S | 0,0775 | 1907-0,236T | 1477 | 9,871-0,0014T | 7,32 |
| 4-1 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (2) | 0,0640 | 1886-0,216T | 1492 | 8,428-0,0006T | 7,33 |
| 4-2 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (6) | 0,0670 | 1283+0,125T | 1511 | 9,090-0,0008T | 7,63 |
| 4-3 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (8) | 0,0660 | 616+0,485T | 1500 | 9,394-0,0011T | 7,39 |
| 4-4 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (10) | 0,0730 | -85,6+0,843T | 1451 | 8,592-0,0006T | 7,50 |
| 5-1 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (2) | 0,0513 | 1106,3+0,180T | 1434 | 10,144-0,0015T | 7,41 |
| 5-2 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (6) | 0,0495 | 1112,5+0,139T | 1366 | 9,484-0,0013T | 7,11 |
| 5-3 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (8) | 0,0482 | 502+0,539T | 1485 | 9,453-0,0011T | 7,45 |
| 5-4 | Ni-S-Al ₂ O ₃ (10) | 0,0542 | 1204,7+0,183T | 1538 | 10,507-0,0015T | 7,77 |
| 6-1 | Ni-S-TiN(2) | 0,0577 | 1438,4+0,018T | 1471 | 9,203-0,0009T | 7,56 |
| 6-2 | Ni-S-TiN(6) | 0,0641 | 1330+0,074T | 1465 | 10,369-0,0015T | 7,63 |
| 6-3 | Ni-S-TiN(8) | 0,0620 | 1187,6+0,186T | 1527 | 10,357-0,0015T | 7,65 |
| 6-4 | Ni-S-TiN(10) | 0,0625 | 1488,9+0,031T | 1545 | 9,585-0,0011T | 7,58 |
| 7-1 | Ni-S-TiN(2) | 0,0535 | 1039,8+0,224T | 1448 | 8,984-0,001T | 7,16 |
| 7-2 | Ni-S-TiN(6) | 0,0523 | 1240,3+0,102T | 1426 | 10,659-0,0017T | 7,56 |
| 7-3 | Ni-S-TiN(8) | 0,0530 | 806,4+0,408T | 1550 | 10,606-0,0018T | 7,33 |
| 7-4 | Ni-S-TiN(10) | 0,0572 | 1100,1+0,228T | 1515 | 9,137-0,0009T | 7,50 |

^{1*} – цифры в скобках – выдержка во время плавки в ВИП, мин;

Структурные свойства систем Ni, Ni-S и Ni-S-НЧТФ. В таблице 2 приведены зависимости ПН и ПР для систем (везде размер частиц в нм): №1 – Ni-S; №2 – Ni-S-Al₂O₃ (35-110); №3 – Ni-S-TiN (50-140); №4 – Ni-S-Al₂O₃ (150); №5 – Ni-S-Al₂O₃ (35); №6 – Ni-S-TiN (20 мкм) и №7 – Ni-S-TiN (30).

На рисунке 9 представили типичные зависимости ПН для систем Ni, Ni-S и Ni-S-НЧТФ. Видно, что для образца №2-1 системы Ni-S-Al₂O₃ (35-110 нм) форма зависимости $\sigma = f(T)$, в отличие от Ni, имеет нетрадиционный вид ($\sigma = a-bT+cT^2$), т.е. зафиксировано положительные значения $\partial\sigma/\partial T$ с увеличением температуры (факт инверсии), что указывает на перестройку структуры поверхностного слоя расплавов с участием ансамблей Ni-(Al₂O₃+S) и также свидетельствует о сложном строении этого слоя. Форма зависимости $\sigma = f(T)$ для образца №3-1 системы Ni-S-TiN (50-140 нм) имеет традиционный линейный вид, т.е. отрицательные значения $\partial\sigma/\partial T$ с увеличением температуры, что указывает на превалирующее влияние серы в составе ансамблей TiN+(Ni-S) на поверхности расплава.

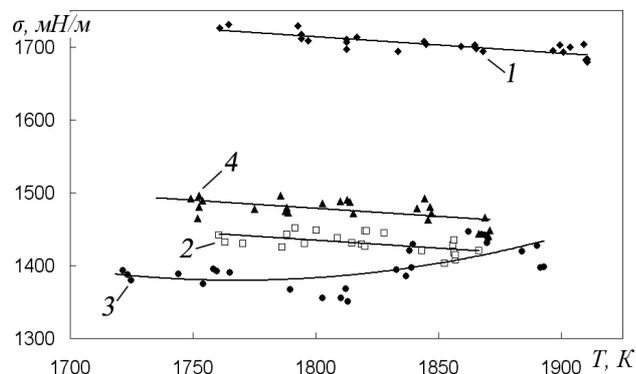


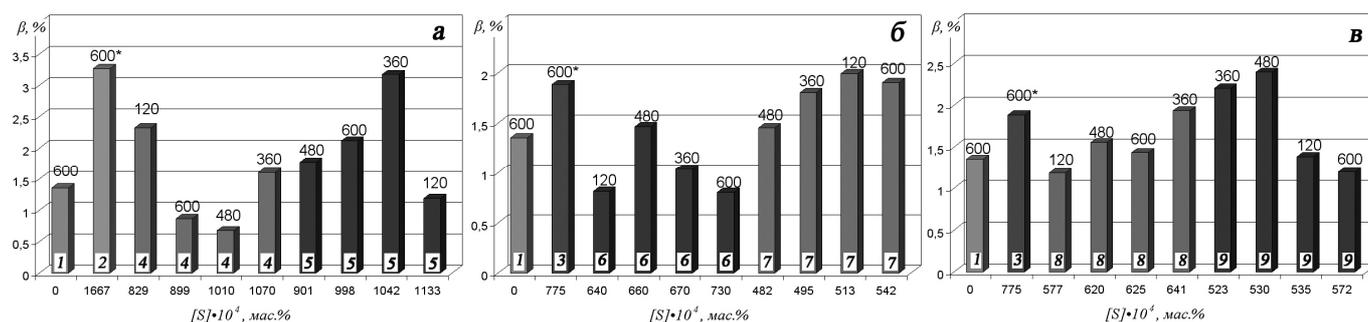
Рисунок 9. Температурные зависимости ПН расплавов: 1 – №0-1 – Ni; 2 – №1-1 – Ni-S; 3 – №2-1 – Ni-S-Al₂O₃; 4 – №3-1 – Ni-S-TiN

Сравнивая значения ПН образцов систем № 4 и 5 (Ni-S-Al₂O₃) с различными фракциями наночастиц, обнаружили, что для зависимостей ПН из 8 опытов в 7 наблюдали факт инверсии, т.е. положительные значения $\partial\sigma/\partial T$, причем наибольшие значения $\partial\sigma/\partial T$ наблюдали в опытах с длительными выдержками (480-600 с.) плавки в ВИП. При этом наибольшее влияние на ПН оказывают ансамбли, сформировавшиеся при введении экзогенных наночастиц НЧТФ малой фракции. Это, очевидно, свидетельствует о превалирующем влиянии сил адсорбционной природы для НЧТФ на формирование сложной структуры агломератов ансамблей Ni-(Al₂O₃+S)_x, образовавшихся при интенсивном перемешивании в ВИП.

На рисунке 10 привели результаты влияния НЧТФ на ПР системы Ni-S-НЧТФ. Обнаружили, что в большинстве случаях наблюдается влияние ансамблей Ni-(НЧТФ+S) на структуру расплава с уменьшением степени разрыхленности по сравнению с чистым никелем (компрессия). При рассмотрении значений коэффициента разрыхленности, видно, что введение в металл Al₂O₃ (35-110 нм) (№ 2–(1-4)) приводит к уменьшению разрыхленности с минимальными значениями β при выдержках в ВИП 120-480 с. Среднее значение $\beta=1,36$ отн. % (3-6 столбики на рис.10а). При введении TiN (50-140 нм) (№ 3–(1-4)) разрыхленность меньше, чем у сплава Ni-S, но наибольшее значение β соответствует выдержке в ВИП 480 с., а среднее значение $\beta=2,05$ (7-10 столбики на рис.10а). Таким образом, обнаружено разнонаправленное влияние различных НЧТФ на структуру расплава, что, очевидно, связано с изменением свойств ансамблей.

Введение в металл Al₂O₃ размером 150 нм (№4–(1-4)) приводило к уменьшению разрыхленности с минимальными значениями β при выдержках в ВИП 120-480 с. Среднее значение $\beta=1,02$ отн. % (3-6 столбики на рис.10б). При введении Al₂O₃ размером 35 нм (№5–(1-4)) разрыхленность увеличивается и значения β имеют экстремум при выдержках в ВИП 120-360 с. Среднее значение $\beta=1,75$ отн. % (7-10 столбики на рис.10б). Очевидно, что Al₂O₃ размером 35 нм

образуют ансамбли, которые обеспечивают более рыхлую структуру расплава (на 42 отн. %), чем при введении более крупных НЧТФ. Однако по степени разрыхленности расплава при введении НЧТФ размером 35 нм металл становится подобен расплаву Ni-S без НЧТФ. Введение в металл TiN размером 20 мкм (№6–(1-4)) приводит к незначительному уменьшению разрыхленности с минимальными значениями β при выдержках в ВИП 120-480 с. Среднее значение $\beta=1,52$ (3-6 столбики на рис.10в). При введении НЧТФ TiN размером 30 нм (№7–(1-4)) разрыхленность увеличивается и значения β имеют экстремум при выдержках в ВИП 360-480 с. Среднее значение $\beta=1,70$ отн. % (7-10 столбики на рис.10в). Видно, что TiN размером 30 нм образуют ансамбли, которые обеспечивают более рыхлую структуру расплава (на 10 отн. %), чем при введении более крупных НЧТФ. Однако, как и ранее, по степени разрыхленности расплава при введении НЧТФ размером 30 нм металл становится подобен Ni-S без НЧТФ.



* - время изотермической выдержки в ВИП

Рисунок 10. Зависимость значений β от природы и размеров НЧТФ: 1 – №0-1 – Ni; 2 – №1-1 – Ni-S; 3 – №1-2 – Ni-S; 4 – №2 – Ni-S-Al₂O₃ (35-110 нм); 5 – №3 – Ni-S-TiN (50-140 нм); 6 – №4 – Ni-S-Al₂O₃ (150 нм); 7 – №5 – Ni-S-Al₂O₃ (35 нм); 8 – №6 – Ni-S-TiN (20мкм); 9 – №7 – Ni-S-TiN (30 нм)

Структурные свойства систем Ni, Ni-Sn и Ni-Sn-НЧТФ. В таблице 3 приведены зависимости ПН и ПР в опытах с образцами (везде размер частиц в нм): № 8 – Ni-Sn; № 9 – Ni-Sn-Al₂O₃ (34-115) и №10 – Ni-Sn-TiN (25-50). На рисунке 11 представили типичные зависимости ПН для указанных систем. Видно, что в отличие от систем Ni-S-НЧТФ, для системы Ni-Sn-Al₂O₃ наблюдается традиционный вид $\sigma = f(T)$, т.е. отрицательные значения $\partial\sigma/\partial T$ с увеличением температуры. Это связано с различным строением агломератов ансамблей Ni-(НЧТФ+Sn)_x по сравнению с Ni-(НЧТФ+S)_x и с различным влиянием ансамблей на поверхностные свойства. При сравнении значений ПН в зависимости от времени выдержки в ВИП и доли НЧТФ в расплаве обнаружено различное влияние природы НЧТФ на структуру поверхностного слоя. Все это связано с влиянием сил адсорбционной природы на образование ансамблей со сложной структурой Ni-(НЧТФ+Sn)_x в зависимости от природы НЧТФ.

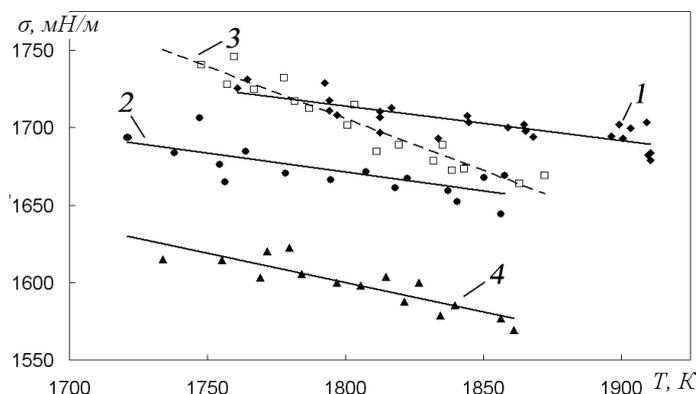


Рисунок 11. Температурные зависимости ПН расплавов: 1 – №0-1 – Ni; 2 – №8-1 – Ni-Sn; 3 – №9-2 – Ni-Sn-Al₂O₃; 4 – №10-2 – Ni-Sn-TiN

Анализ значений коэффициента разрыхленности β , представленный в таблице 3, показал, что введение в металл НЧТФ Al_2O_3 приводит к увеличению разрыхленности с максимальным значением β при выдержке в ВИП в течение 1200 с. и с наименьшим значением концентрации олова в расплаве. Влияние доли НЧТФ в жидком металле также отражается на значении β , однако в гораздо меньшей степени. Введение в металл НЧТФ TiN приводит к увеличению разрыхленности с максимальным значением β при доле НЧТФ в расплаве 0,45 мас. % и с максимальным значением концентрации олова в расплаве. Влияние времени выдержки в ВИП также отражается на значении β , однако в гораздо меньшей степени. В связи с этим отметим разнонаправленное влияние различных НЧТФ на структуру расплава, что, связано с изменением свойств и строения ансамблей Ni-(НЧТФ+Sn).

Таблица 3. Результаты измерения ПН и ПР систем Ni-Sn- Al_2O_3 , Ni-Sn-TiN, Fe-Sn- Al_2O_3 и Fe-Sn-TiN в зависимости от времени выдержки в ВИП и доли НЧТФ в расплаве.

| Серия опыта | Система ^{1*} | [Sn], мас. % | ε^{2*} , % | $\sigma=f(T)$ | σ^{1823K} , МН/м | $\rho=f(T)$ | ρ^{1823K} , г/см ³ | β , % |
|-------------|-----------------------|--------------|------------------------|----------------|-------------------------|----------------|------------------------------------|-------------|
| 0-1 | Ni | - | - | 2115,7-0,223Т | 1709 | 9,144-0,0010Т | 7,32 | 1,35 |
| 8-1 | Ni-Sn | 0,0510 | - | 2083,5-0,229Т | 1666 | 9,149-0,0009Т | 7,51 | 1,18 |
| 9-1 | Ni-Sn- Al_2O_3 (10) | 0,0430 | 0,24 | 2072,6-0,224Т | 1664 | 9,057-0,0009Т | 7,50 | 1,13 |
| 9-2 | Ni-Sn- Al_2O_3 (20) | 0,0421 | 0,24 | 2919,1-0,674Т | 1691 | 10,844-0,0019Т | 7,44 | 2,45 |
| 9-3 | Ni-Sn- Al_2O_3 (10) | 0,0428 | 0,45 | 2032,4-0,209Т | 1652 | 9,656-0,0011Т | 7,74 | 1,34 |
| 10-1 | Ni-Sn-TiN (10) | 0,0410 | 0,24 | 2348,8-0,397Т | 1625 | 10,136-0,0013Т | 7,73 | 1,67 |
| 10-2 | Ni-Sn-TiN (20) | 0,0401 | 0,24 | 2283,8 -0,380Т | 1591 | 9,302-0,0010Т | 7,45 | 1,35 |
| 10-3 | Ni-Sn-TiN (10) | 0,0418 | 0,45 | 3371,6-0,953Т | 1634 | 17,183-0,0056Т | 6,98 | 7,42 |
| 0-2 | Fe | - | - | 2027,2-0,203Т | 1647 | 8,871-0,00102Т | 6,96 | 1,45 |
| 11-1 | Fe-Sn | 0,0561 | - | 1994,7-0,218Т | 1586 | 8,575-0,00081Т | 7,06 | 1,14 |
| 12-1 | Fe-Sn- Al_2O_3 (5) | 0,0516 | 0,12 | 813,3+0,393Т | 1550 | 8,358-0,00076Т | 6,93 | 1,10 |
| 12-2 | Fe-Sn- Al_2O_3 (10) | 0,0479 | 0,12 | 1007,5+ 0,255Т | 1485 | 9,025-0,00113Т | 6,90 | 1,63 |
| 12-3 | Fe-Sn- Al_2O_3 (20) | 0,0460 | 0,12 | 1731,9-0,141Т | 1467 | 8,327-0,00076Т | 6,91 | 1,09 |
| 12-4 | Fe-Sn- Al_2O_3 (10) | 0,0518 | 0,06 | 321,3+ 0,637Т | 1514 | 8,380-0,00075Т | 6,98 | 1,07 |
| 12-5 | Fe-Sn- Al_2O_3 (10) | 0,0448 | 0,24 | 853,1+ 0,360Т | 1527 | 9,365-0,00139Т | 6,76 | 2,03 |
| 13-1 | Fe-Sn-TiN (5) | 0,0477 | 0,12 | 1982-0,249Т | 1515 | 8,966-0,00112Т | 6,86 | 1,62 |
| 13-2 | Fe-Sn-TiN (10) | 0,0445 | 0,12 | 2196,2-0,383Т | 1479 | 8,164-0,00067Т | 6,91 | 0,97 |
| 13-3 | Fe-Sn-TiN (20) | 0,0452 | 0,12 | 890,8+ 0,343Т | 1534 | 8,666-0,00099Т | 6,80 | 1,45 |
| 13-4 | Fe-Sn-TiN (10) | 0,0481 | 0,06 | 1938,3-0,233Т | 1502 | 8,404-0,00077Т | 6,95 | 1,11 |
| 13-5 | Fe-Sn-TiN (10) | 0,0459 | 0,24 | 841,3+ 0,331Т | 1462 | 8,511-0,00100Т | 6,64 | 1,49 |

^{1*} – цифры в скобках – выдержка во время плавки в ВИП, мин; ^{2*} – доля НЧТФ в расплаве, мас. %

Структурные свойства систем Fe, Fe-Sn и Fe-Sn-НЧТФ. В таблице 3 представили зависимости ПН и ПР в опытах с образцами (везде размер частиц в нм): №11 – Fe-Sn; №12 – Fe-Sn- Al_2O_3 (34-115) и №13 – Fe-Sn-TiN (25-50), при этом значения коэффициента разрыхленности рассчитывали как $\beta = \{(\rho^{1823} - \rho^{1923}) / \rho^{1823}\} \cdot 100$, %. На рисунке 12 представили зависимости ПН для указанных систем. Видно, что в отличие от системы Ni-Sn- Al_2O_3 , наблюдается факт инверсии в 6 опытах из 10, т.е. положительные значения $\partial\sigma/\partial T$, что может свидетельствовать о разном влиянии ансамблей и их структуры на поверхностные свойства систем Fe-Sn и Ni-Sn. Как и ранее,

обнаружили преобладающее влияние строения ансамблей Fe-(НЧТФ+Sn), образовавшихся при длительных выдержках в ВИП под действием адсорбционных сил и природы НЧТФ на изменение структуры поверхностного слоя.

Анализ значений коэффициента разрыхленности β , представленный в таблице 4, показал, что введение в металл НЧТФ Al_2O_3 в большинстве случаев не приводит к значительному изменению величины β . Однако, при содержании 0,24 мас. % НЧТФ в расплаве происходит значительное увеличение разрыхленности, что свидетельствует о преобладающем влиянии агломератов со сложной структурой Fe-(НЧТФ+Sn)_x, образовавшихся при больших концентрациях НЧТФ. Введение в металл НЧТФ TiN приводит к увеличению разрыхленности с экстремальным значением в зависимости от концентрации олова. Это, вероятно, связано с преобладающим влиянием олова в составе ансамблей Fe-(TiN+Sn) на структурные свойства расплава.

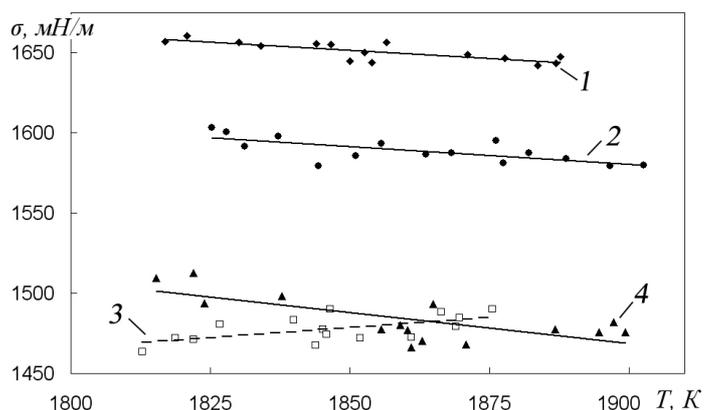


Рисунок 12. Температурные зависимости ПН расплавов: 1 – №0-2 – Fe; 2 – №11-1 – Fe-Sn; 3 – №12-2 – Fe-Sn- Al_2O_3 ; 4 – №13-2 – Fe-Sn-TiN

Удаление примесей цветных металлов меди и олова из сталей и сплавов промышленного производства.

Для изучения процесса удаления примесей цветных металлов из образцов металла коммерческого производства провели опыты с нержавеющей сталью 12X18H10T и сложнолегированным никелевым сплавом ЭП708ВД производства ОАО «Металлургический завод «Электросталь», а также трубной сталью 10Г2ФБ производства ОАО «Северсталь».

Методика эксперимента. Методика эксперимента аналогична описанной для модельных систем Ni-Sn и Fe-Sn (см. главу III). Содержание примесных компонентов определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в ООО «Аналитический центр «ДЦМ-АНАЛИТИКА» (Аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.518036 от 03 сентября 2010 г.), в том числе медь и олово с чувствительностью 0,001 %.

Результаты опытов. Всего провели более 30 плавов с 3 типами материалов: №14 – 12X18H10T-НЧТФ Al_2O_3 (34-115 нм); №15 – ЭП708ВД-НЧТФ Al_2O_3 (34-115 нм) и №16 – 10Г2ФБ-НЧТФ Al_2O_3 (34-115 нм), а удаление примесей выразили в виде степени уменьшения меди/олова $\alpha = (([Me]_{исх} - [Me]_{кон}) / [Me]_{исх})$, отн. %. На рисунках 13-15 представили экспериментальные результаты удаления меди/олова после ввода НЧТФ Al_2O_3 в жидкий металл данного состава, где на рис. 13а, 14а и 15 изображены зависимости $[Cu, Sn]=f(\tau)$ при доли Al_2O_3 в расплаве 0,12 мас. % (рис. 13а, 14а) и 0,06 мас. % (рис. 15), а на рис.13б и 14б зависимости $[Cu, Sn]=f(\%Al_2O_3)$, где τ было равно 600 с. Средняя температура изотермической выдержки составляла 1650 °С.

Удаление меди из нержавеющей стали 12X18H10T. Металл содержал (мас. %): С(0,06); Si(0,46); Mn(1,31); Cu(0,16); S(0,004); P(0,031); Cr(17,67); Ni(10,52); Mo(0,24); W(0,11); V(0,06); Ti(0,55); Sn(0,006); Al(0,17); Nb(0,04); Co(0,09); Pb(0,001).

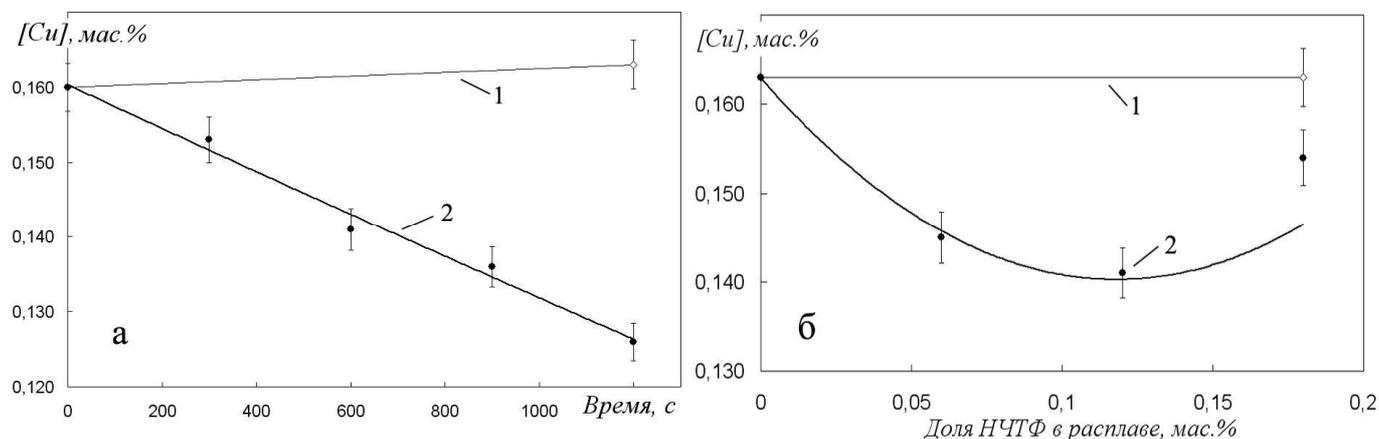


Рисунок 13. Зависимость содержания меди в стали от времени изотермической выдержки расплава в ВИП (а) и доли Al_2O_3 в расплаве (б): 1 – 12X18H10T; 2 – 12X18H10T- Al_2O_3 (34-115 нм).

Анализ результатов показал, что, как и в случае с модельными системами (см. выше), введение в расплав НЧТФ Al_2O_3 привело к снижению содержания меди до 23 отн. % при выдержке 20 мин. Из этих данных с учетом термодинамического анализа испарения меди и опыта без введения НЧТФ следовало, что удаление меди происходило в виде ансамблей $\text{Me}-(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Cu})$, которые переносились на границу раздела фаз Me -керамика и там адсорбировались огнеупором. Также очевидно, что для эффективного удаления меди требуется более длительное время изотермической выдержки в ВИП. При рассмотрении влияния концентрации НЧТФ в расплаве на степень удаления олова видно, что, как и в модельных системах, в случае адсорбционного механизма удаления ПАВ низкие концентрации НЧТФ в расплаве являются более эффективными.

Удаление меди и олова из сложнoleгированного никелевого сплава ЭП708ВД. Металл содержал (мас. %): C(0,06); Si(0,37); Mn(0,06); S(0,001); P(0,002); Cr(18,18); V(0,04); Mo(4,60); Fe(1,35); Ti(1,17); Al(2,06); Nb(0,12); Cu(0,041); Co(0,08); Pb(0,0001); Mg(0,024); B(0,006); Zr(0,001); Sn(0,0005). Однако для более корректного описания поведения олова в данном расплаве перед вводом Al_2O_3 в него вводили лигатуру Ni-Sn для увеличения содержания Sn до 0,050 мас. %

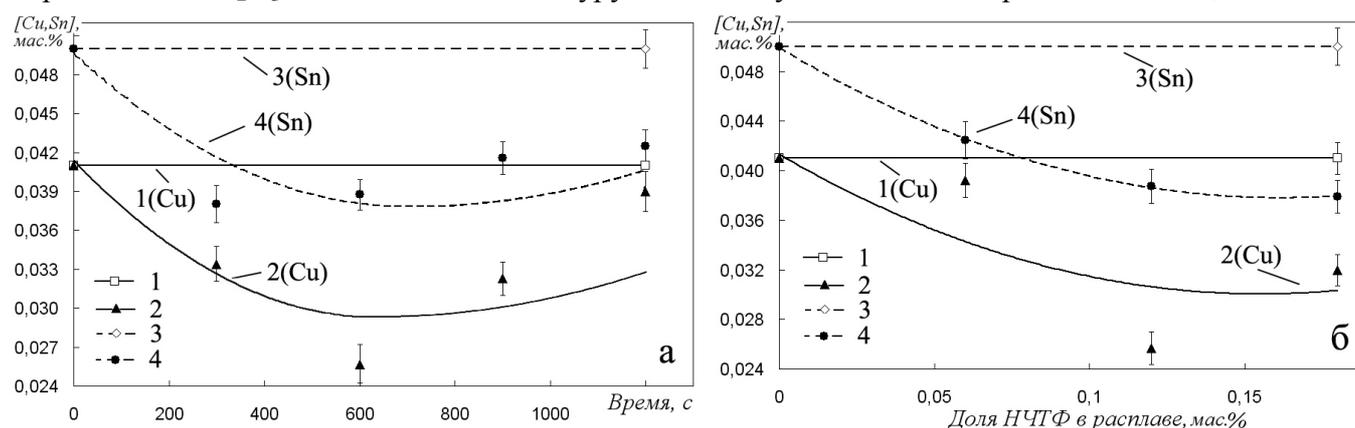


Рисунок 14. Зависимость содержания Cu (1 и 2) и Sn (3 и 4) от времени изотермической выдержки расплава (а) и доли Al_2O_3 в расплаве (б): 1 и 3 – ЭП708ВД; 2 и 4 – ЭП708ВД- Al_2O_3 (34-115 нм).

Результаты опытов подтвердили, что, как и ранее, введение НЧТФ Al_2O_3 обеспечивало снижение содержания меди до 30 отн. % и олова до 24 отн. % при определенной выдержке. Отметим, что в отличие от нержавеющей стали экстремальный ход зависимости изменения содержания меди может свидетельствовать об изменении механизма рафинирования, что можно

объяснить деградацией ансамблей Me-(Al₂O₃+Cu) при длительных временах выдержки и различной прочностью связей ансамблей с матрицей и границей раздела фаз, т.е. это может быть следствием адсорбции и десорбции ансамблей с материалом огнеупора.

Поведение олова характеризуется подобными закономерностями, но с менее четко выраженным экстремумом уменьшения содержания примеси, что объясняется различным составом и структурой ансамблей Me-(Al₂O₃+Sn) и их лиофильными и лиофобными свойствами к матрице и к материалу огнеупора.

Удаление меди и олова из трубной стали 10Г2ФБ. Металл содержал (мас. %): С(0,08); Si(0,116); Mn(1,105); S(0,004); P(0,014); Cr(0,099); Ni(0,010); Al(0,042); V(0,047); Nb(0,014) Cu(0,063); Sn(0,004).

Известно, что трубная сталь указанной марки содержит повышенное содержание меди, но низкое содержание олова и поэтому для более корректного описания поведения олова в расплав вводили лигатуру для увеличения содержания олова до 0,042 мас.%. Также, в отличие от предыдущих плавов, уменьшили количество НЧТФ Al₂O₃,

введенное в расплав, до 0,06 %. Анализ результатов показал, что, несмотря на уменьшение количества НЧТФ, введение Al₂O₃ привело к снижению содержания Cu до 17 % и Sn до 8 отн. %

Таким образом, можно констатировать, что в лабораторных условиях доказано удаление примесей цветных металлов меди и олова из образцов металла промышленного производства (нержавеющей стали, сложнoleгированного никелевого сплава, трубной стали) и показано, что на степень удаления примесей значительное влияние оказывают состав металла, поверхностно-активные свойства примеси и кинетика взаимодействия НЧТФ с ПАВ.

ВЫВОДЫ

1. Предложили гипотезу о взаимодействии НЧТФ размером 30-100 нм с ПАВ расплавов никеля и железа и экспериментально изучили удаление серы/олова из модельных систем Ni-S, Ni-Sn и Fe-Sn. Разработали физико-химическое обоснование выбора НЧТФ и исследуемого металла с ПАВ, включающую термодинамику реакций диссоциации соединений тугоплавкой фазы в расплаве, сведения по межфазному натяжению Me-тугоплавкая фаза и кристаллографическое соответствие НЧТФ с матричным твердым металлом.
2. Используя физико-химические методы исследования, разработали методику приготовления композиционного материала, состоящего из порошка матричного металла и НЧТФ, для введения их в металлический расплав. Она включала в себя обработку смеси НЧТФ с порошком чистым от примесей Ni или Fe в планетарной мельнице с оптимальной долей НЧТФ 2,5-5 мас. % и временем обработки 30-60 мин.; одноосное прессование при давлении 35 МПа и дегазацию

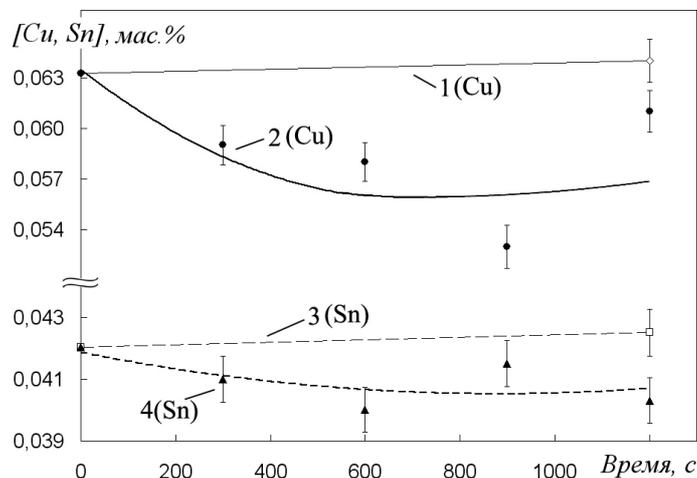


Рисунок 15. Зависимость содержания Cu (1 и 2) и Sn (3 и 4) от времени изотермической выдержки в расплаве: 1 и 3 – 10Г2ФБ; 2 и 4 – 10Г2ФБ-Al₂O₃

композиционного материала в атмосфере Ar при 300 °С и в вакууме при 300 °С с последующим хранением в вакууме при 25 °С. Изучили распределение НЧТФ в композиционном материале и доказали его равномерное распределение.

3. Впервые исследовали закономерности гетерофазного взаимодействия НЧТФ (на примере Al_2O_3 и TiN) с ПАВ систем Ni-S, Ni-Sn и Fe-Sn. Расчетным и экспериментальным путем подтвердили адсорбционный механизм удаления ансамблей НЧТФ с ПАВ и исследовали влияние размерных факторов на степень удаления ПАВ: влияние природы и размера НЧТФ (Al_2O_3 от 150 до 35 нм; TiN от 20 мкм до 30 нм), их доли в расплаве (0,05-1,20 мас. %) и времени изотермической выдержки в ВИП (120-1200 с) и показали, что эффективными являются НЧТФ меньших фракций с их содержанием не больше 0,1 мас. %.
4. Особенности размерного фактора впервые изучили при исследовании поверхностного натяжения и плотности систем Ni-S-НЧТФ, Ni-Sn-НЧТФ и Fe-Sn-НЧТФ при температурах от плавления до 1650 °С. Для систем с НЧТФ Al_2O_3 в большинстве случаев наблюдали факт инверсии значений температурного коэффициента $\partial\sigma/\partial T$, что связали с изменением структуры поверхностного слоя в зависимости от длительности изотермической выдержки при плавке в ВИП. Для систем с НЧТФ TiN наблюдали традиционный вид значений температурного коэффициента $\partial\sigma/\partial T$, однако при длительных выдержках наблюдали факт инверсии. Это свидетельствует также о вытеснении поверхностно-активных ансамблей Me-(НЧТФ+ПАВ) в поверхностный слой расплава, изменяя его строение и свойства.
5. В рамках квазихимической теории металлических расплавов рассмотрели влияние ансамблей Me-(НЧТФ+ПАВ) и их агломератов на плотность расплава. Показали, что для системы Ni-S-НЧТФ, как правило, наблюдали уменьшение разрыхленности (увеличение компрессии) расплава в зависимости от размера НЧТФ (крупные фракции НЧТФ обеспечивали менее рыхлую структуру (Al_2O_3 на 42 отн. %; TiN на 10 отн. %)). Увеличение разрыхленности (уменьшение компрессии) зафиксировали в системах Ni-Sn-НЧТФ (Al_2O_3 на 28 отн. %; TiN на 66 отн. %) и Fe-Sn-НЧТФ (Al_2O_3 на 18 отн. %; TiN на 14 отн. %). Это свидетельствует о различном влиянии строения ансамблей и влиянии ПАВ в их составе на структуру металла.
6. На основании экспериментальных результатов по удалению серы и олова с использованием НЧТФ Al_2O_3 , TiN из модельных сплавов Ni-S, Ni-Sn, Fe-Sn исследовали удаление меди и олова из нержавеющей стали 12X18H10T, сложнолегированного никелевого сплава ЭП708ВД производства ОАО «Металлургический завод «Электросталь», и трубной стали 10Г2ФБ производства ОАО «Северсталь». Показали, что после ввода НЧТФ Al_2O_3 степень удаления меди составляла до 35 отн. %, а олова до 25 отн. % в зависимости от времени пребывания НЧТФ в расплаве (5-20 мин.) и их концентрации (0,06-0,18 мас. %).
7. По заключению ОАО «Металлургический завод «Электросталь», результаты работы с использованием НЧТФ могут быть реализованы при разработке новых элементов технологий рафинирования сталей и сплавов от примесей цветных металлов, проявляющих поверхностно-активные свойства, с предварительным получением композиционного материала с НЧТФ, с управляемым введением его в металл в виде порошковой проволоки или спрессованных таблеток в контейнере при плавке в ДСП, ВИП, ВДП, ЭШП с контролем процесса инокулирования при кристаллизации.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор выражает огромную благодарность за поддержку, ценные обсуждения, полезные консультации по теме диссертации и оказанное содействие в проведении экспериментов с.н.с. ИМЕТ РАН, *к.т.н. Самохину Андрею Владимировичу*.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Анучкин С.Н. Исследование плотности жидкого никеля и сложнoleгированных расплавов никеля методом большой капли при $P_{At}=0,1$ МПа / С.Н. Анучкин // Перспективные материалы. Специальный выпуск №5 – 2008. – С.160-165.
2. Анучкин С.Н. Взаимодействие наноразмерных частиц Al_2O_3 и TiN с ПАВ в расплаве на основе никеля. / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, Г.В. Серов // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – С.78-85.
3. Анучкин С.Н. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. I. Поверхностное натяжение / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загуменников и др. // Металлы. – 2010. – № 1. – С.15-20.
4. Анучкин С.Н. Исследование поверхностных свойств расплавов на основе никеля методом большой капли. II. Плотность / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, М.В. Загуменников и др. // Металлы. – 2010. – № 3. – С.3-7.
5. Анучкин С.Н. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве никеля. I. Гетерофазное взаимодействие / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Металлы. – 2010. – №6. – С.30-37
6. Анучкин С.Н. Взаимодействие наночастиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве на основе никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Перспективные материалы. Специальный выпуск №9. – 2010. – С.16-23.
7. Анучкин С.Н. Исследование взаимодействия наноразмерных частиц тугоплавких соединений с поверхностно-активным веществом в расплаве никеля. II. Поверхностное натяжение и плотность / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Металлы. – 2011. – №2. – С.15-20
8. Гвоздков И.А. Получение композиционного материала нано- Al_2O_3/Ni методом механохимии / И.А. Гвоздков, С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Перспективные материалы. Специальный выпуск №11. – 2011. – С. 467-472.
9. Анучкин С.Н. Свойства композиционного наноматериала Al_2O_3/Ni , полученного методом механохимии / С.Н. Анучкин, И.А. Гвоздков, А.В. Самохин и др. // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – №4. – С.71-78.
10. Анучкин С.Н. Влияние размерных факторов на гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в модельном расплаве никеля / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, И.А. Гвоздков // Металлы. – 2012. – № 2. – С.11-19.
11. Анучкин С.Н. Особенности взаимодействия экзогенных наночастиц тугоплавких фаз с ПАВ в модельном расплаве никеля с учетом размерного фактора. / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, М.А. Синайский // Российские нанотехнологии. – 2012. – №7-8. – С. 73-79

Публикации в сборниках трудов конференций:

1. Бурцев В.Т. Исследование взаимодействия частиц оксидной тугоплавкой фазы с ПАВ расплава никеля при $P_{At}=0,1$ МПа и 1500 - 1650 °С / В.Т. Бурцев, С.Н. Анучкин // Труды XII Российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. – Т.3. Экспериментальное изучение шлаковых расплавов; взаимодействие металл шлак. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2008. – С.216-219.
2. Бурцев В.Т. Исследование взаимодействия наночастиц тугоплавкой фазы с ПАВ никеля при 1500-1650°C / В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, С.Н. Анучкин // Сб. материалов третьей всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2009». – Екатеринбург: Уральское издательство. – 2009. – С.159-162
3. Анучкин С.Н. Исследование взаимодействия наночастиц Al_2O_3 с микрочастицами Ni методом механохимии/ С.Н. Анучкин // Сборник материалов VII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Физико-химия и технология неорганических материалов. – 2010. – С.111-112.
4. Анучкин С.Н. Взаимодействие наночастиц Al_2O_3 и TiN с ПАВ расплава никеля при 1500-1650°C / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев // Избранные труды всероссийской конференции «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение». 2011. – С.127-140.
5. Анучкин С.Н. Гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с серой в расплаве никеля с учетом размерных факторов / С.Н. Анучкин // Сборник материалов VIII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Физико-химия и технология неорганических материалов. – 2011. – С.501-503.
6. Анучкин С.Н. Гетерофазное взаимодействие наноразмерных частиц тугоплавких соединений с ПАВ в модельном расплаве никеля с учетом размерных факторов/ С.Н. Анучкин, И.А. Гвоздков, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Сб. материалов IV всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2011». – М.: ИМЕТ РАН. – 2011. – С.147
7. Анучкин С.Н. Исследование структурных свойств модельных расплавов никель-сера с введенными экзогенными наночастицами тугоплавких соединений / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин, И.А. Гвоздков // Труды XIII Российской конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов”. – Т.4. Взаимосвязь структуры и свойств кристаллического, нанокристаллического и неупорядоченного строений. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2011. – С.30-33.
8. Бурцев В.Т. Физикохимия взаимодействия наноразмерных экзогенных частиц тугоплавких фаз с ПАВ в модельных расплавах Ni и Fe. / В.Т. Бурцев, С.Н. Анучкин, А.В. Самохин // Сборник трудов конференции «Физико-химические основы металлургических процессов». – 2012. - С. 29.
9. Анучкин С.Н. Получение и исследование композиционного материала – тугоплавкие нанопазы Al_2O_3 , TiN и микронный Ni. / С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // Сборник материалов «Химия и технология полимерных и композиционных материалов». – 2012. – С. 72
10. Анучкин С.Н. Гетерофазное взаимодействие экзогенных наночастиц тугоплавких соединений с оловом в расплавах никеля и железа. / С.Н. Анучкин // Сборник материалов IX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов. Физико-химия и технология неорганических материалов. – 2012. – С. 416-418.