

УДК 621.74; 699.131.7

Поступила 24.03.2014

О. С. КОМАРОВ, БНТУ, В. И. ВОЛОСАТИКОВ, Минобразования,
И. Б. ПРОВОРОВА, Т. Д. КОМАРОВА, БНТУ,
К. Э. БАРАНОВСКИЙ, ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник»

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ ЧАСТИЦЫ В ЛИТЕЙНЫХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Дан анализ наличия исходного сырья для производства ультрадисперсных порошков $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 в Республике Беларусь, а также определены параметры технологического процесса их получения золь-гель-методом. Приведены сведения о степени эффективности добавок порошков традиционным модификатором, устраняющим отбел в отливках из серого чугуна.

Analysis of existence of initial raw materials for production of the superdispersed powders $Al(OH)_3$ and Al_2O_3 in the Republic of Belarus is given, and also parameters of technological process of their production by sol-gel method are determined. Data on degree of efficiency of additions of powders to the traditional modifiers eliminating chill in castings of gray cast iron is provided.

В последние десятилетия наноразмерные и ультрадисперсные частицы используются в различных литейных технологиях. Наиболее широкое применение они находят в качестве компонентов в модифицирующих смесях. Экспериментально установлено, что наилучший эффект дает модифицирование порошками с размером частиц менее 100 нм [1]. Добавка смеси ультрадисперсных (УД) порошков 70 % SiC + 30%TiN + TiC в количестве 0,025% позволила повысить стойкость изложниц на 24–29%. Модификатор в виде УД порошка вдували в поток металла при переливе расплава из чугуно-возного ковша в разливочный [2].

В работе [3] приведены сведения о влиянии широкого спектра наноразмерных порошков (SiC, B_4C , BN, TaN, TiCNO, TiN, TiO_2 и др.) на структуру и свойства деформируемых алюминиевых сплавов, медных сплавов, серого чугуна, высокохромистого чугуна и сталей. Во всех случаях наблюдали измельчение структуры и рост прочностных характеристик на 15–30%.

Модифицирование непрерывнолитой стали нанопорошками оксида иттрия и нитрида титана дало более скромные результаты [4]. Увеличение прочностных характеристик наблюдали в пределах 3–10%. Хорошие результаты по устранению отбела и измельчению размера включений графита получены при добавке в чугун с шаровидным графитом мелкоизмельченного графита и кремния [5].

Сложный комплекс наноразмерных частиц кобальта, лантана, вольфрама, церия, железа, никеля,

нитридов, силицидов, боридов и оксидов предложен в работе [6] с целью повышения прочности, износостойкости, пластичности и других свойств при добавке до 500 г на 1 т различных сплавов. Отмечается высокая эффективность модификатора, но, учитывая сложность его состава и производства плазмохимическим методом, вызывает сомнение целесообразности его применения. Положительное влияние на структуру и свойства различных сплавов отмечали в ряде работ [7–9].

В литейном производстве, помимо модифицирования сплавов, ультрадисперсные частицы находят применение в составе красок, способствуя повышению их прочности при высоких температурах [10]. Кроме литейного производства, ультрадисперсные частицы Al_2O_3 применяются для строительных смесей и бетонов с целью ускорения их схватывания и твердения [11–13].

Так как эффективность использования наноразмерных и ультрадисперсных тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, оксидов и др.) в литейных технологиях не вызывает сомнений, оправдана попытка оценить сырьевую базу Республики Беларусь для их производства и хотя бы в общих чертах представить технологию изготовления в промышленных масштабах. Наиболее дешевым считается производство, когда для получения продукта, в данном случае тугоплавких соединений, используются отходы или вторичные ресурсы. Анализ образующихся в республике отходов показывает, что из тугоплавких соединений здесь при-

сутствует только оксид алюминия в виде гранул поглотителя и никелевых и молибденовых катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В состав катализаторов входит до 20% оксида молибдена или никеля. Общий объем этих отходов составляет порядка 100–120 т ежегодно и может служить базой для производства чистого Al_2O_3 . Известно несколько способов получения ультрадисперсных и наноразмерных порошков: метод размолла в высокоскоростных мельницах, термолиз, химическое осаждение из водных растворов солей, плазмохимический, электровзрыва проводников в кислороде, лазерное осаждение и др.

Анализ особенностей каждого из методов показывает, что наиболее подходящим для нас является золь-гель-метод, который позволяет подключать его к технологии извлечения никеля и молибдена из отработанных катализаторов [14]. Побочным продуктом этой технологии является алюминат натрия в растворе, из которого методом выкручивания можно осадить $\text{Al}(\text{OH})_3$, и после прокалики получить $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Необходимо лишь установить технологические параметры процесса осаждения гидроксида алюминия, оценить его качество и проверить эффективность использования после прокалики в составе модификатора для серого чугуна.

Для изучения технологических факторов, влияющих на кинетику выделения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из пересыщенного раствора NaAlO_2 , в НИИЛ НКМ БНТУ спроектирована и изготовлена установка, показанная на рис. 1. Вокруг электродвигателя 1, расположенного на платформе, находится пять емкостей 2, внутри которых мешалки 3, связанные через систему блоков и пассиков с моховиком 4 на валу электродвигателя. Система управления током 5, подаваемым на электродвигатель, позволила регулировать скорость вращения мешалок, которые обеспечивали перемешивание (выкручивание) раствора.

В ходе проведения экспериментов изучали кинетику самопроизвольного осаждения $\text{Al}(\text{OH})_3$ из

раствора и при выкручивании с использованием заправки – предварительно полученного $\text{Al}(\text{OH})_3$.

С целью определения влияния концентрации NaAlO_2 в растворе на кинетику выделения кристаллов гидроксидов алюминия из пересыщенного раствора провели серию экспериментов, в ходе которых поглотитель (99% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) смешивали со щелочью (NaOH) в пропорции 60:84 вес. ч., смесь спекали при 400 °С и растворяли в 450, 475, 500, 525, 550 г воды. В результате получали исходные растворы различной плотности, но с одинаковым количеством NaAlO_2 в растворах, которые заливали в мерные цилиндры, плотно закрывали резиновыми пробками и визуально наблюдали процесс зарождения и роста кристаллов.

Эксперименты показали, что плотность раствора существенно влияет на длительность инкубационного периода, но скорость выпадения гидроксида алюминия и его количество к моменту завершения кристаллизации одинаковы для всех растворов (рис. 2). Точки на кривой 1 соответствуют исходной плотности раствора к моменту завершения инкубационного периода, а точки на кривой 2 – моменту завершения кристаллизации. Для дальнейших экспериментов выбран базовый раствор плотностью 1210 г/см³. Метод самопроизвольного выпадения в связи с его длительностью не может быть использован для получения больших количеств $\text{Al}(\text{OH})_3$, поэтому дальнейшие эксперименты проводили при механическом перемешивании раствора (см. рис. 1).

В связи с длительностью процесса самопроизвольной кристаллизации необходимо оценить роль заправки и определить оптимальное количество ее добавки в пересыщенный раствор. С этой целью приготовили заправочную суспензию, содержащую 20 г $\text{Al}(\text{OH})_3$ в 100 мл. В пять емкостей объемом 1,5 л заливали по 1 л исходного раствора плотностью 1210 кг/м³ и в него добавляли 12,5; 25; 37,5; 50% $\text{Al}(\text{OH})_3$ в виде суспензии от массы $\text{Al}(\text{OH})_3$,

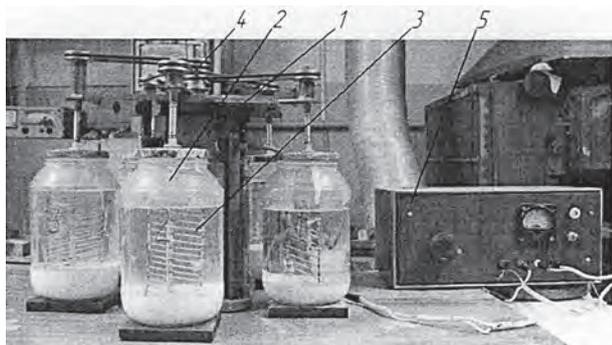


Рис. 1. Экспериментальная установка с механическим перемешиванием

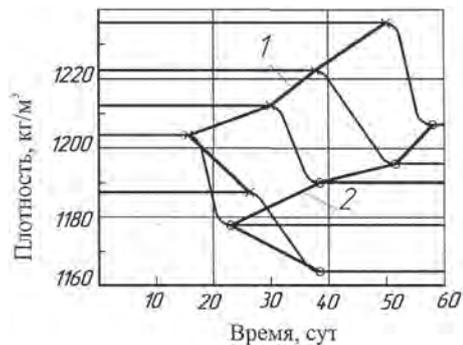


Рис. 2. Изменение плотности раствора во времени: 1 – начало кристаллизации; 2 – конец кристаллизации

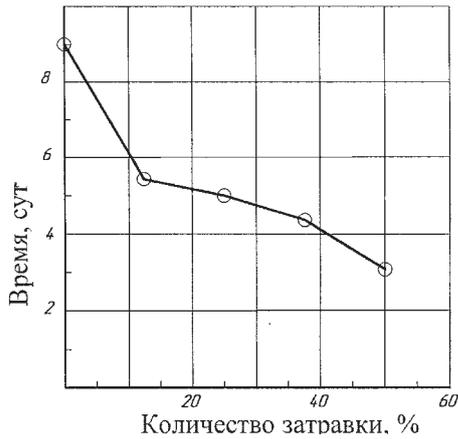


Рис. 3. Влияние количества затравки на время выпадения кристаллов $Al(OH)_3$

содержащейся в исходном растворе. В раствор одной из емкостей затравку не добавляли. По ходу перемешивания производили замеры плотности раствора, что позволяло судить о кинетике выделения из раствора $Al(OH)_3$ (рис. 3). Из рисунка следует, что добавка затравки в количестве 12,5–50% не влияет на длительность процесса кристаллизации. Дополнительные исследования по влиянию количества добавки на гранулометрический состав кристаллов гидроксида алюминия показали, что чем больше величина добавки затравки, тем мельче размер кристаллов. В связи с чем в дальнейших исследованиях ее величина составляла 25%.

На процесс зарождения и роста кристаллов из пересыщенного раствора должен влиять температурный режим кристаллизации. Для создания благоприятных условий образования центров кристаллизации исходный раствор охлаждали при $0\text{ }^{\circ}C$ в течение 4 ч без перемешивания, далее в него добавляли 25% затравки и один раствор выдерживали при $0\text{ }^{\circ}C$, а остальные при 20, 40 и $60\text{ }^{\circ}C$. Как следует из рис. 4, с ростом температуры наблюдается сокращение времени выпадения кристаллов, но их общий объем одинаков для всех температур. Ускорение процесса выделения из раствора кристаллов $Al(OH)_3$ связано со снижением вязкости раствора, наблюдаемым по мере роста температуры, в результате чего ускоряются процессы диффузионного переноса в растворе.

Для оценки влияния температуры образования зародышей на кинетику выделения гидроксида алюминия из раствора по описанной выше методике приготовили растворы, в них добавили по 25% затравки и выкручивали в течение 4 ч при температуре 0, 20, 40 и $60\text{ }^{\circ}C$, после чего дальнейшее осаждение осуществляли при $20\text{ }^{\circ}C$. Результаты замеров изменения плотности во времени приведены на рис. 5. Из рисунка следует, что с увеличением температуры раствора в индукционном периоде ско-

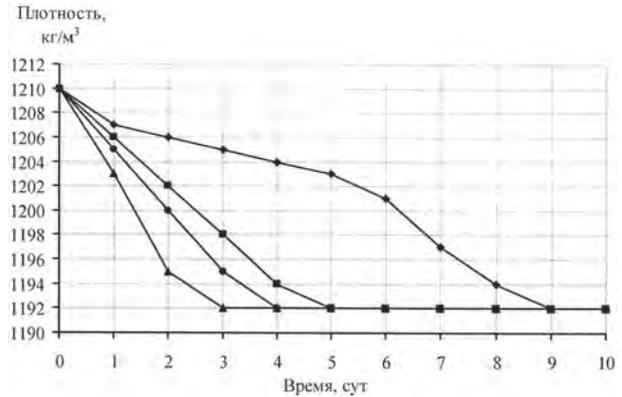


Рис. 4. Кинетика образования гидроксида алюминия при различных температурах раствора: 1 – 0; 2 – 20; 3 – 40; 4 – $60\text{ }^{\circ}C$

рость выделения твердой фазы возрастает, не оказывая влияния на ее конечное количество.

Анализ размера частиц $Al(OH)_3$ показал, что при повышении температуры инкубационного периода и периода выпадения основной массы кристаллов наблюдается увеличение их среднего размера от 0,5 до 1 мкм.

Исследование механизма роста кристаллов $Al(OH)_3$ в пересыщенном растворе в условиях его интенсивного перемешивания показало, что параллельно с отложением частиц на растущих кристаллах происходит отрыв части из них потоком быстро движущейся жидкости [15]. Для проверки влияния скорости вращения мешалки на кинетику выделения кристаллов $Al(OH)_3$ на установке изменяли размеры шкивов, что позволило вращать мешалки с разной скоростью (от 74 до 750 об/мин). Замеры плотности показали, что только при большой скорости вращения достигается порог, превышение которого ускоряет процесс выделения кристаллов (рис. 6) и уменьшает их средний размер. Конгломераты кристаллов $Al(OH)_3$ показаны на рис. 7 для скорости вращения 74 (а) и 750 об/мин (б).

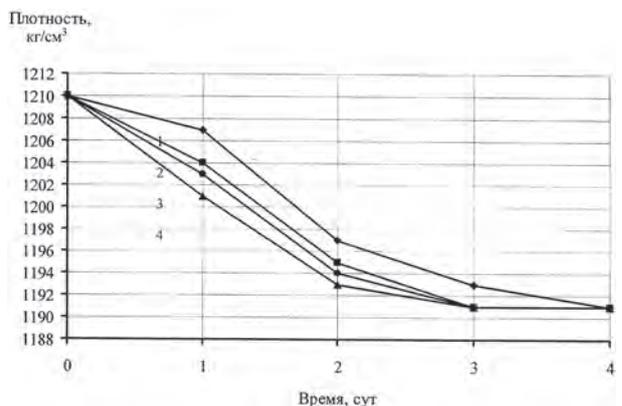


Рис. 5. Кинетика образования гидроксида алюминия при различных температурах раствора в индивидуальном периоде: 1 – $0\text{ }^{\circ}C$; 2 – 20; 3 – 40; 4 – $60\text{ }^{\circ}C$

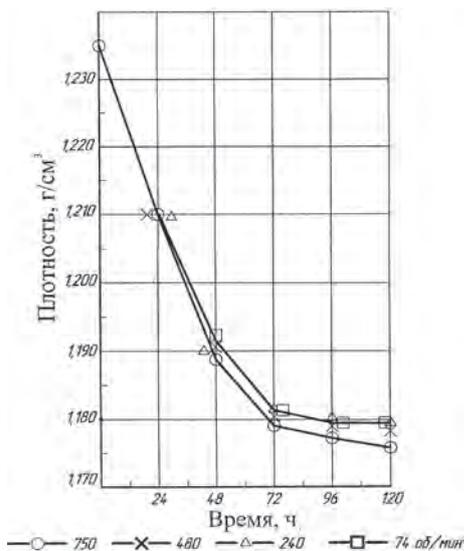


Рис. 6. Влияние скорости вращения мешалки на время выделения $Al(OH)_3$

Выше дан анализ материальной базы для организации масштабного производства ультрадисперсных порошков Al_2O_3 в Республике Беларусь и приведены результаты исследований, которые могут служить основой для выбора параметров технологического процесса их получения золь-гель-методом. Необходимо еще ответить на вопрос о целесообразности и эффективности их использования в литейном производстве. Эффективность использования УД порошка Al_2O_3 для повышения прочности литейных красок при высоких температурах подтверждается исследованиями [10]. Многочисленные эксперименты подтверждают способность ультрадисперсных и наноразмерных частиц тугоплавких соединений улучшать структуру литейных сплавов. Основным литейным сплавом в Республике Беларусь является серый чугун, а глав-

ной проблемой – устранение отбела в отливках из этого сплава. В связи с изложенным ниже представляла интерес попытка дать объективную оценку эффективности ультрадисперсных частиц как средства для устранения отбела. С этой целью проведена серия экспериментов, в ходе которых в расплав серого чугуна вводили таблетку из алюминиевого порошка, механически легированного ультрадисперсными частицами Al_2O_3 . Расплав заливали в стандартную пробу для измерения отбела, оценивая эффективность добавки. Результаты представлены в таблице.

Величина отбела в стандартной пробе

Величина и состав добавки	Величина отбела, мм		Примечание
	полного	половинчатого	
–	7,5	23	
0,1 Al	4,0	11	Таблетка из порошка
0,1Al+ 5% Al_2O_3	3,3	7	Таблетка из порошка
0,1Al+ 10% Al_2O_3	3,0	5	Таблетка из порошка

Как следует из таблицы, ультрадисперсные частицы Al_2O_3 не являются панацеей при решении проблемы устранения отбела, но они усиливают действие традиционных модификаторов, в данном случае алюминия.

Аналогичные результаты получены и при использовании наноразмерных порошков карбидов и нитридов [9].

Таким образом, в Республике Беларусь имеется база для масштабного производства ультрадисперсных порошков $Al(OH)_3$ и Al_2O_3 . Проведенными исследованиями определены технологические параметры их получения золь-гель-методом и показана степень эффективности применения в качестве добавок, усиливающих действие модификаторов.

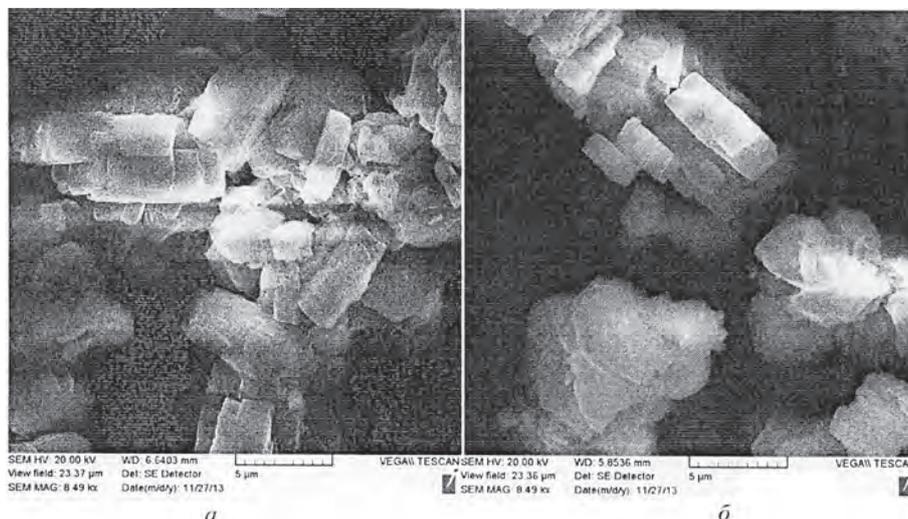


Рис. 7. Размер кристаллов $Al(OH)_3$ при 74 об/мин (а) и 750 об/мин (б)

Литература

1. Повышение качества чугунных отливок с помощью нанопорошков / Г. Г. Крушенко, И. С. Ямских, А. А. Бонченков, А. С. Мишин // *Металлургия машиностроения*. 2002. № 2 (9). С. 20–21.
2. Влияние ультрадисперсных модификаторов на эксплуатационные свойства чугунных изложниц / В. В. Титов, А. Н. Трошан, А. С. Арнаут // *Вестник приазовского державного техничного университета*. 2009. Вип. № 19. С. 87–90.
3. К о р т а е в а З. А. Получение ультрадисперсных порошков механическим способом и их применение для модифицирования материалов / Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Кемерово, 2008. С. 25.
4. Модифицирование непрерывнолитой стали нанопорошками тугоплавких соединений / В. П. Комшуков, Д. Б. Фойгт, А. Н. Черепанов, А. В. Амелин // *Сталь*. 2009. № 4. С. 65–68.
5. Особенности графитизирующего модифицирования высокопрочного чугуна смесевыми модификаторами / Д. А. Болдырев, Н. В. Чайкина // *Литейщик России*. 2007. № 4. С. 1–3.
6. Пат. № 2468110, 07.02.2011. Наномодификатор нового поколения / В. А. Курганов, М. А. Раяк, Е. А. Егоров.
7. Ультрадисперсные модификаторы для повышения качества отливок / В. Е. Хрычиков, В. Г. Калинин // *Литейное производство*. 2007. № 7. С. 2–5.
8. Изменение наследственности чугуна с помощью модификатора на основе фуллеренов / С. В. Матвеев, А. И. Орехова, Е. В. Черешнева // *Литейное производство*. 2009. № 3. С. 2–3.
9. Ультрадисперсные включения в составе модификаторов для серого чугуна / О. С. Комаров, Н. И. Урбанович, В. И. Волосатиков, Т. Д. Комарова // *Литейное производство*. 2011. № 11. С. 8–10.
10. Повышение высокотемпературной прочности противопопригарных покрытий путем модифицирования наноструктурированными материалами / Д. М. Кукуй, Ю. А. Николайчик, М. А. Бейнер, Л. В. Судник // *Литье и металлургия*. 2011. № 4(83). С. 23–30.
11. Ускоритель схватывания портландцемента на основе аморфного гидроксида алюминия / В. И. Корнеев, И. Н. Медведева, А. Г. Иясов // 3-я МК «Сухие строительные смеси». СПб, 2003. С. 16–18.
12. О механизме действия добавок ускорителей твердения бетона / В. Б. Ратинов, Т. И. Розенберг, А. О. Смирнова // *Бетон и железобетон*. 1964. № 6. С. 23–26.
13. Выбор технологии получения наноразмерных модификаторов для строительных композитов / Р. В. Тарасов, Л. В. Макарова, О. В. Королева, Ю. В. Грачева // *Изв. вузов. Строительство*. 2009. № 10. С. 86–88.
14. Исследование параметров технологического процесса обогащения низконикелевого отработанного катализатора / О. С. Комаров, В. И. Волосатиков, Д. О. Комаров, И. Б. Проворова // *Литье и металлургия*. 2011. С. 35–36.
15. Ч и б и з о в А. В. Технология получения высокодисперсного гидроксида алюминия карбонизационным методом / Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Санкт-Петербург, 2007.