



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-3-46-53>
УДК 621.745.551

Поступила 13.08.2019
Received 13.08.2019

ЭНЕРГИЯ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ КАК ИНСТРУМЕНТ СОЗДАНИЯ НАНОМОДИФИЦИРУЮЩИХ КОМПЛЕКСОВ

Ф. И. РУДНИЦКИЙ, Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь,
пр. Независимости, 65. E-mail: stl_minsk@tut.by,
С. А. КУЛИКОВ, В. А. ШУМИГАЙ, ОАО «Минский тракторный завод», г. Минск, Беларусь,
ул. Долгобродская, 29. E-mail: cyberlis@mail.ru

Приведены результаты исследований влияния частиц металлоабразивного шлама, используемого в качестве потенциального модификатора серых чугунов. В экспериментах уточнено влияние металлической и неметаллической составляющих шлама и установлено преобладающее влияние металлических частиц. Сделано предположение о механизме влияния дисперсных добавок с точки зрения явления самоорганизации в ультрадисперсных системах. Повышение прочности чугуна СЧ20 в результате введения шламов в расплав достигает 25%.

Ключевые слова. Серый чугун, модифицирование дисперсными добавками, структура, свойства.

Для цитирования. Рудницкий, Ф. И. Энергия поверхности ультрадисперсных частиц как инструмент создания наномодифицирующих комплексов / Ф. И. Рудницкий, С. А. Куликов, В. А. Шумигай // *Литье и металлургия*. 2019. № 3. С. 46–53. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-3-46-53>.

SURFACE ENERGY OF ULTRAFINE PARTICLES AS A TOOL FOR CREATING NANOMODIFIERS COMPLEXES

F. I. RUDNITSKY, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave.
E-mail: stl_minsk@tut.by,
S. A. KULIKOV, V. A. SHUMIGAI, OJSC «Minsk Tractor Works», Minsk, Belarus, 29, Dolgobrodskaya str.
E-mail: cyberlis@mail.ru

The results of studies on the effect of particles of metal-abrasive sludge used as a potential modifier of gray cast iron are presented in the article.

The influence of metal and non-metal components of the sludge is clarified and the prevailing influence of metal particles is established during the studies. The assumption is made about the mechanism of the effect of particulate additives from the viewpoint of self-organization phenomena in ultradispersed systems. The strength increase of cast iron СЧ20 as a result of the introduction of slurries into the melt reaches up to 25%.

Keywords. Grey iron, modifying by particulate additives, structure, properties.

For citation: Rudnitsky F. I., Kulikov S. A., Shumigai V. A. Surface energy of ultrafine particles as a tool for creating nanomodifiers complexes. *Foundry production and metallurgy*, 2019, no. 3, pp. 46–53. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2019-3-46-53>.

В современном литейном производстве расширяется применение наноразмерных материалов, все новые области охватывает эта прогрессивная технология. В то же время сдерживающими факторами являются специфика материала и недостаточная изученность его свойств. Часто наноразмерные материалы по своему виду представляют собой пылевидную массу, введение которой в расплав сопровождается дымовыделением, шлакообразованием и другими эффектами. Безусловно, особенности использования нанодобавок в технологическом процессе вызывают недоверие производственного персонала к ультрадисперсным материалам (УДМ), поскольку они заметно отличаются от традиционных («чипсы», окатыши, лигатуры, ферросплавы и пр.).

Сами ультрадисперсные частицы, имея размеры всего в несколько десятков нанометров, могут создавать ансамбли, достигающие нескольких микрометров. Именно размеры частиц определяют их уни-

кальные свойства. В принципе в химии давно известно правило: чем меньше частицы реагента, тем больше его реакционная способность. Это связано с тем, что с уменьшением размера частиц материал меняет свои свойства или приобретает новые. В катализе это называют размерным эффектом. Этот эффект может быть положительным, отрицательным и нулевым [1].

Самым эффективным примером самоорганизации дисперсных систем служит опыт по изменению вязкости бимодальных суспензий [2]. Он выражается в том, что если приготовить монофракционную суспензию с общим количеством твердой фазы 63,5 мас.% с фракцией 125–250 мкм и параллельно ей вторую с фракцией менее 63 мкм, то вязкости таких систем будут очень высоки, приближаясь к пастообразному состоянию. Но если приготовить бимодальную суспензию (т. е. взять смесь из двух фракций, причем сохранив общее количество твердой фазы), то вязкость такой системы примерно в 20 раз меньше моносуспензий, т. е. частицы самоорганизуются, придавая системе (суспензии) свойство свободного течения. Физический смысл уникальности ультрадисперсных частиц в том, что вследствие их малых размеров физические законы макромира к ним применимы с большими допущениями [3].

В литературе по порошковой металлургии описываются процессы самоорганизации тонких порошков, которые выражаются в зональном обособлении – формировании «островков», отделенных от основной массы вещества, слеживании, т. е. утраты активности частиц из-за длительного хранения и т. п. [4–7]. Физический смысл процессов самоорганизации выражается в попытке принципиально неустойчивой ультрадисперсной системы прийти в равновесие. Термодинамической характеристикой, описывающей данное явление, служит избыток свободной энергии на поверхности частиц по сравнению со всем объемом вещества (энергия Гельмгольца) [7], которая для монодисперсных частиц вычисляется по формуле:

$$F_{\text{п}} = \sigma S_d m_d, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз; S_d – удельная площадь поверхности частиц; m_d – масса дисперсных частиц.

Любая система будет стремиться к минимуму свободной энергии и это выражается в образовании скоплений частиц, при котором снижается удельная площадь поверхности. При наличии жидкой фазы между частицами, к примеру жидкого расплава, протекание различных реакций описывается дифференциальным уравнением энергии Гельмгольца:

$$dF = -TdS + d(\sigma\Omega), \quad (2)$$

где Ω – величина раздела между фазами.

Из (2) очевидно, что уменьшение избытка энергии поверхности частиц может достигаться либо энтропийным фактором, либо энергетическим. К примеру, увеличение натяжения приведет к полной несмачиваемости частиц и, как следствие, отсутствию слипаемости. Уменьшение концентрации частиц приведет к росту Ω , что также увеличит второе слагаемое. В то же время надо понимать, что в высокотемпературных расплавах энтропийный фактор может в значительной степени превалировать над энергетическим.

Таким образом, самоорганизация ультрадисперсной системы – это естественный процесс. При практическом применении ультрадисперсных систем достаточно учесть особенности данного явления и разработать приемы управления технологическими процессами.

Из теории дисперсных систем [8] можно выделить несколько основных положений, характеризующих условия стабилизации ультрадисперсных частиц:

1. В статических условиях система дисперсных частиц стабильна, если взаимодействие между частицами стремится к нулю. Это достигается тогда, когда частицы сближаются настолько медленно, что не могут преодолеть потенциальный барьер межчастичного взаимодействия.

2. В динамических условиях, когда дисперсной системе извне сообщается энергия, частицы легко могут преодолеть потенциальный барьер и коагулироваться.

3. Фактор формы в динамических условиях крайне важен, так как сферические частицы легко коагулируют в динамических условиях по сравнению с неравноосными.

4. В динамических условиях роль гидродинамического фактора превалирует над поверхностными силами, т. е. потеря устойчивости в динамических условиях возможна даже тогда, когда дисперсная фаза полностью покрыта поверхностно-активным веществом (ПАВ). Это объясняется «пробоем» слоя ПАВ при столкновении частиц.

5. Если частицы обладают скоростью выше критической, то после столкновения они сохранят избыток энергии и оттолкнутся, при этом коагуляции не произойдет.

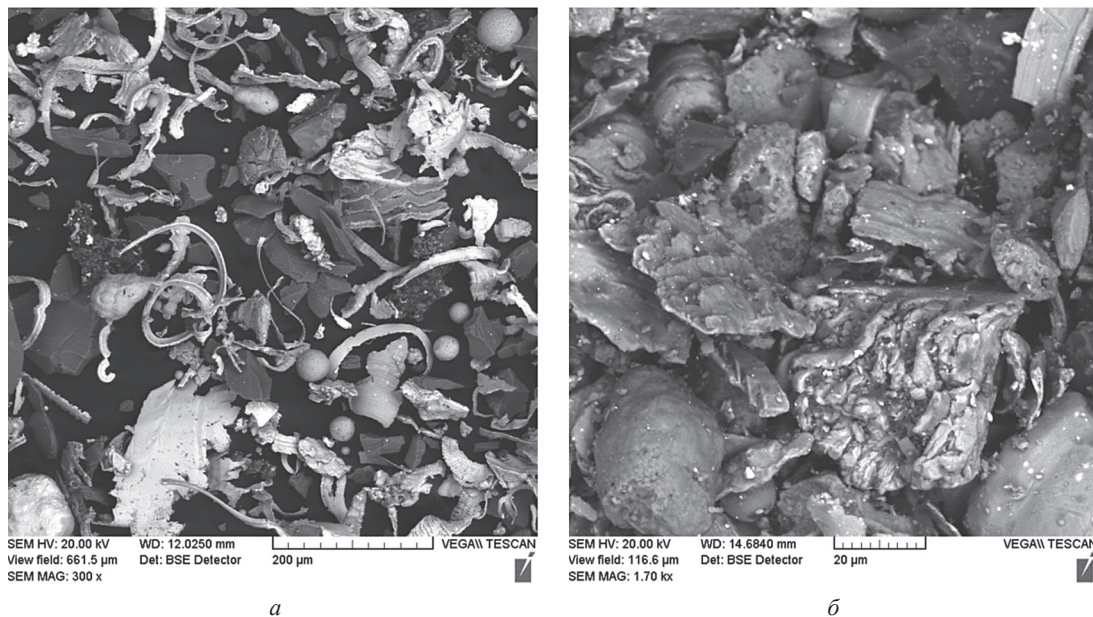


Рис. 1. Шлам металлоабразивный, электронный сканирующий микроскоп (чем светлее оттенок элемента на снимке, тем выше его атомный вес): *а* – общий вид; *б* – отдельный фрагмент

б. В полидисперсных системах частицы тонкой фракции в большей степени увлекаются потоком, чем частицы грубодисперсной фазы.

Использование приведенных положений позволяет разработать системный подход к использованию ультрадисперсных материалов для модифицирования высокотемпературных расплавов. В результате анализа литературных данных по использованию ультрадисперсных частиц в высокотемпературных процессах [9–12] было установлено следующее: авторы используют тугоплавкие неизоморфные частицы, чаще всего плакированные металлом-протектором в шаровой мельнице при совместном помоле. Авторы стремятся создать тугоплавкое ядро и изменить кинетику кристаллизации, тем самым, повысив эксплуатационные свойства изделия, т. е. создаются некогерентные области и упрочнение достигается реализацией механизма Орована. Разумеется, это не единственный способ упрочнения при использовании УДМ.

В работе [13] обобщены результаты применения ультрадисперсных частиц для модифицирования расплава чугунов в условиях ОАО «МТЗ». В настоящей статье приводятся новые результаты по уточнению механизма влияния дисперсных добавок-модификаторов на свойства чугунов.

Для изучения состава и структуры металлоабразивного шлама использовали электронный сканирующий микроскоп-микроанализатор. Изображение россыпи произвольно отобранной пробы шлама приведено на рис. 1.

Из рис. 1, *а* следует, что шлам представляет собой механическую смесь, состоящую из осколков абразива (темные фрагменты неправильной формы), оксидов металла (сферические светлые частицы), карбидов металлов (темные частицы с вкраплениями светлых частиц) и частиц быстрорежущих сталей (светлые ленточные частицы). Некоторые частицы (рис. 2, *б*) металла представляют собой не ленты, а сложные частицы, образовавшиеся путем «слипания» отдельных блоков мозаики при значительных динамических нагрузках. Таким образом, металлоабразивный шлам, образующийся при шлифовке быстрорежущего инструмента, – это сложная дисперсная система, состоящая из микро- и ультрадисперсных частиц.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа, свидетельствующие о химическом составе составляющих шлама, приведены на рис. 2.

Как следует из рисунка, основной элемент шлама – это железо с примесями вольфрама, ванадия, хрома и молибдена. Алюминий и кремний в столь значительных количествах фиксируются, по-видимому, из-за примеси абразива. Таким образом, предположения, что металлоабразивные шламы, образующиеся при шлифовании и затачивании инструмента из быстрорежущих сталей, содержат значительное количество легирующих элементов подтверждаются.

В рамках данного исследования были дополнительно проведены работы по отделению магнитной фракции шлама путем сепарации с фиксацией доли отделяемой фракции. Изменение содержания неме-

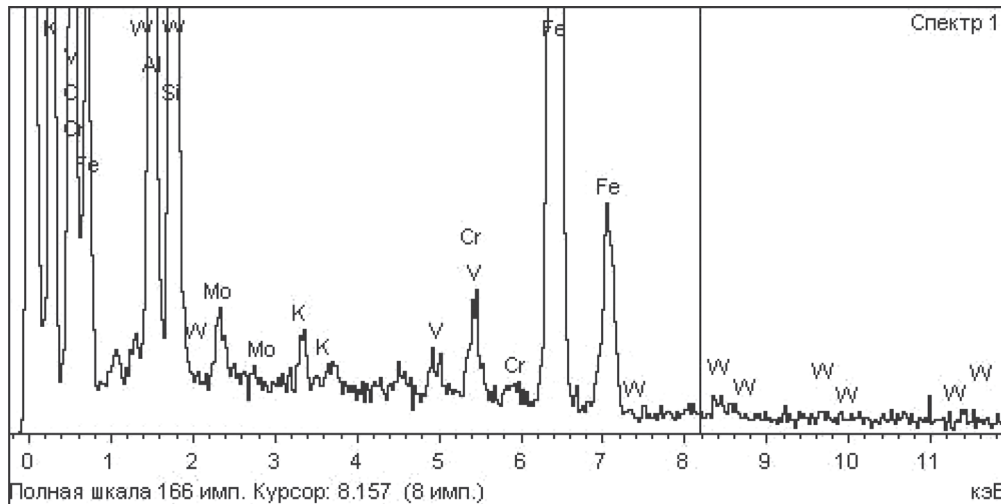


Рис. 2. Шлам металлообразивный. Результаты микрорентгеноспектрального анализа

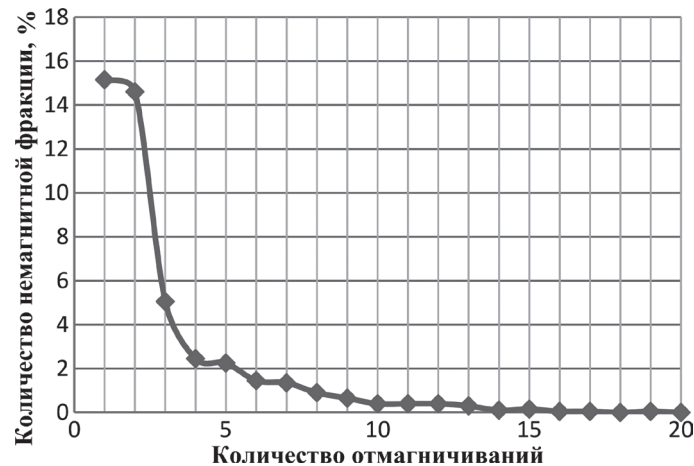


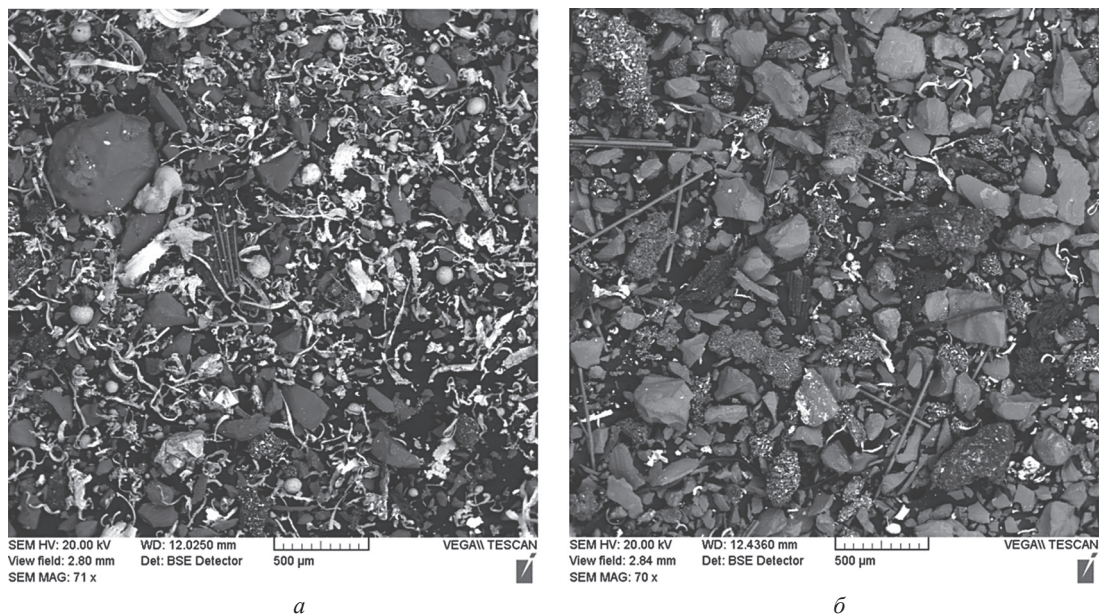
Рис. 3. Изменение количества отделяемой немагнитной фракции при отмагничивании шлама стали P6M5

таллической составляющей в зависимости от количества операций магнитной сепарации приведено на рис. 3.

Из рисунка следует, что при выбранном нами способе отделения магнитной фракции самыми результативными являются первые три операции. При большем их количестве доля отделяемой фракции не превышает 2%. Как было отмечено ранее, восьмикратная сепарация позволяет отделить до 90% частиц неметалла.

Изображения рис. 1, 4 позволяют объяснить два ранее полученных факта: низкую насыпную массу материала и ее уменьшение после сепарации (1,33 и 1,13 г/мл соответственно). Учитывая преобладание ленточных частиц, система не может иметь большой удельный вес ввиду наличия значительного количества «пор» между частицами. В обычном шламе место «пор» занимают частицы абразива, стабилизируя систему. В сепарированном шламе ленточные частицы, обладая большой развитой поверхностью, значительно увеличивают реакционную способность всей дисперсной системы. Таким образом, создание смеси разнородных частиц вполне оправдано. Более крупные частицы правильной формы могут стабилизировать взвесь из мелких частиц неправильной формы. Поэтому в процессе сепарации по мере освобождения системы от стабилизирующих частиц неметалла на поверхности отделенной магнитной фракции появлялись «островки» обособленных зон.

Исходя из данных соображений, оправдан и способ ввода ультрадисперсных частиц в высокотемпературные расплавы. Как известно [14], спрессованные порошки плохо спекаются. Причина этого – малое количество контактов между частицами. Это обстоятельство хорошо согласуется с уравнением (2), в том числе и в высокотемпературных расплавах, когда с ростом температуры Ω уменьшается. Поэтому, создав инертный барьер, можно увеличить значение Ω несмотря на повышение температуры. По-видимому, важнейшее значение имеет именно первоначальный момент времени контакта частиц с расплавом. Анализ уравнения (2) показывает, что в случае, когда данные положения не соблюдаются, эн-



a

b

Рис. 4. Шлам металлоабразивный. Изображение, полученное на сканирующем электронном микроскопе до (a) и после (б) отделения магнитной фракции

тропийный фактор преобладает и система стабилизируется путем уменьшения удельной поверхности вследствие образования спеченного слоя. Последний укрывает собой дисперсную массу, формируя своеобразный «кокон». Учитывая низкую плотность смеси, она ошлаковывается. Подобное описано в работе [5], когда расплав чугуна выливали непосредственно на порошок железа, где также образовывалась защитная корка и основная масса железного порошка никак не взаимодействовала с расплавом. При проведении экспериментов в данной работе неоднократно фиксировали аналогичный эффект. К тому же, в случае превышения оптимального количества введенного материала необходимая концентрация вещества все же может усвоиться, а избыточное количество уйдет в шлак. Таким образом, ошлаковывание материала свидетельствует не о его неэффективности, а о неэффективности способа введения в расплав ультрадисперсной добавки.

Важным является также вопрос о необходимости применения операций компактирования ультрадисперсных частиц перед применением в качестве модификатора. Конечно, такой технологический прием, безусловно, облегчает ввод материала в расплав, однако нивелирует основную особенность ультрадисперсных систем – избыток энергии Гельмгольца. Очевидно, что желание компактировать УДМ обусловлено стремлением приблизить вид модификатора к привычным в использовании материалам (в виде лигатур, прутков, чушек и т. п.). Однако с учетом высокой удельной поверхности дисперсной системе нет необходимости полностью избавляться от «пор». Кинетика процесса показывает, что диссипативная дисперсная система может быть более устойчива, создав стабильный пористый каркас, чем ее плотный аналог [14]. Вопрос о том, является ли спрессованный брикет из ультрадисперсных частиц ультрадисперсной системой, остается открытым.

Для уточнения роли неметаллической фракции в составе ультрадисперсного модификатора вместо металлоабразивного шлама (отходы шлифования быстрорежущей стали) в аналогичных условиях использован стальной порошок марки 10P6M5МП (рис. 5, 6).

Правильная форма частиц порошка марки 10P6M5ПМ обуславливает значительно большую насыпную массу, что облегчает работу с ним. Химический состав порошка аналогичен металлоабразивному шламу, но без примесей алюми-

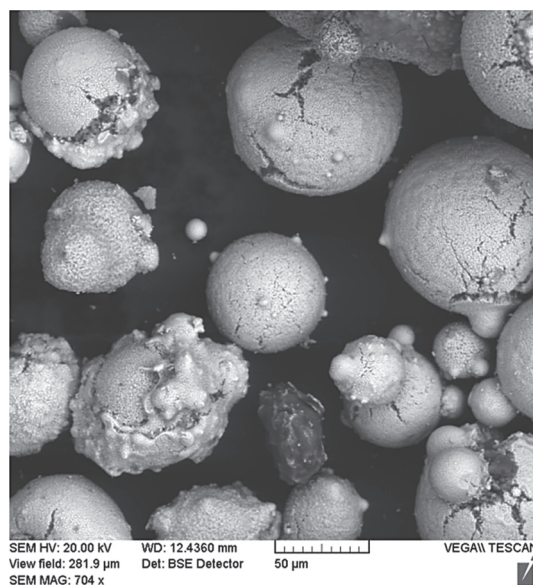


Рис. 5. Порошок марки 10P6M5ПМ. Электронный сканирующий микроскоп

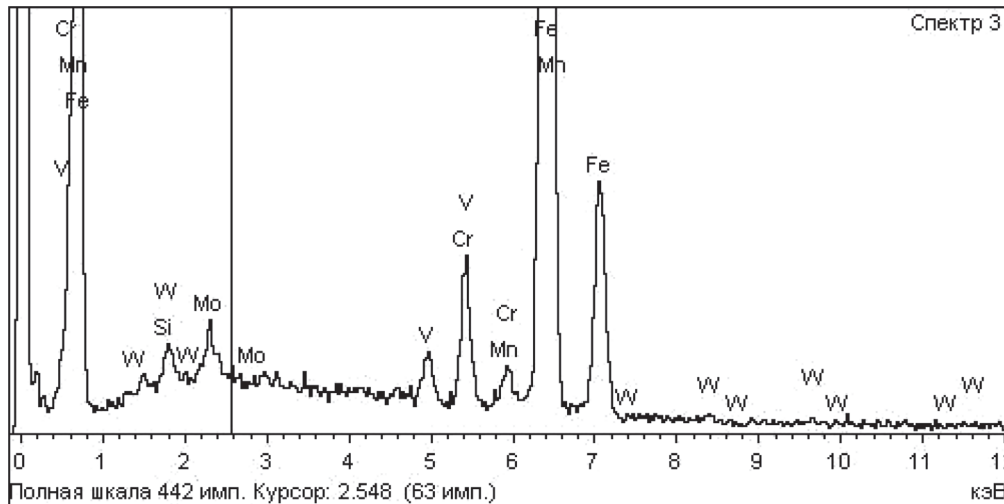


Рис. 6. Порошок марки 10P6M5PM. Результаты микрорентгеноспектрального анализа

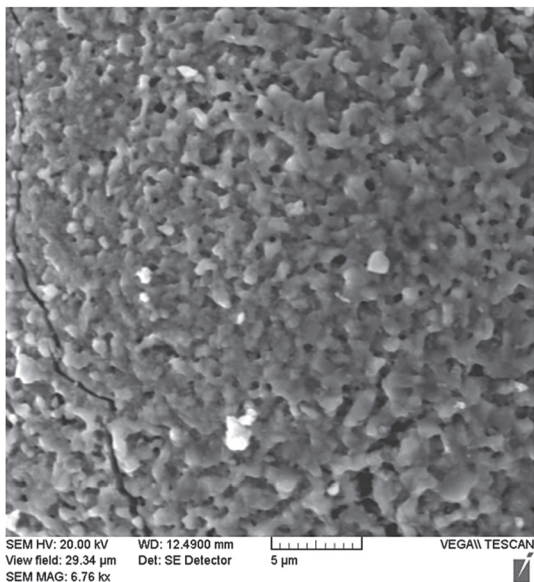


Рис. 7. Поверхность частицы порошка 10P6M5PM

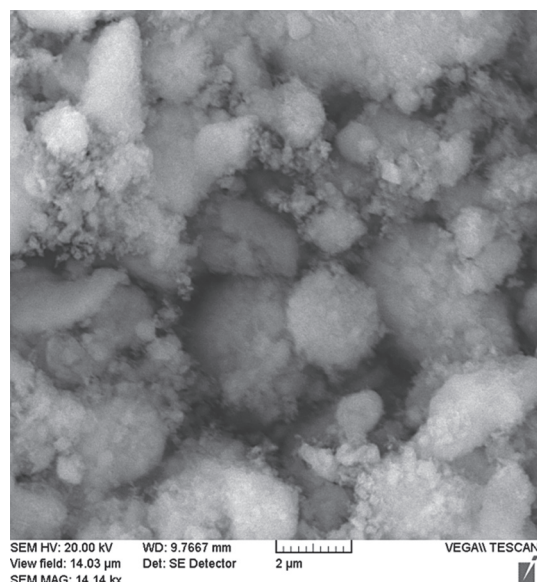


Рис. 8. Бемит. Электронный сканирующий микроскоп

ния и кремния ввиду отсутствия в составе частиц абразива. На рис. 7 показана поверхность отдельной частицы порошка.

С одной стороны, замкнутая поверхность обуславливает стабильность порошка, с другой – поверхность порошка покрыта ансамблями отдельных ультрадисперсных блоков, что весьма важно, поскольку при использовании ультрадисперсных материалов важна не только форма частиц, но и состояние их поверхности.

В качестве неметаллической составляющей в комплексном модификаторе на базе порошка стали 10P6M5MP использован бемит – наноструктурированный гидроксид алюминия (рис. 8, 9).

Условия эксперимента аналогичны приведенным в работе [13]. Результаты изменения значений прочности от количества бемита, вводимого в расплав, приведены на рис. 10.

Введение в расплав чугуна наноструктурированного бемита в количестве до 0,05% приводит к снижению прочности. При больших количествах вводимого бемита фиксируется повышение прочности чугуна до 8,8% (при 0,5%) по сравнению с контрольным образцом. Однако введение в расплав чугуна бемита в больших количествах (0,05–0,5%) было признано нецелесообразным вследствие затруднений технологического характера, вызванных низкой насыпной массой и повышенным шлакообразованием.

На втором этапе эксперимента была изготовлена смесь из порошка стали 10P6M5 в количестве 0,1% и бемита в количестве 0,005; 0,01; 0,02%. Таким образом, было получено три навески смеси порошков, которые вводили в расплав серого чугуна ранее описанным способом. Характер изменения прочности показан на рис. 11.

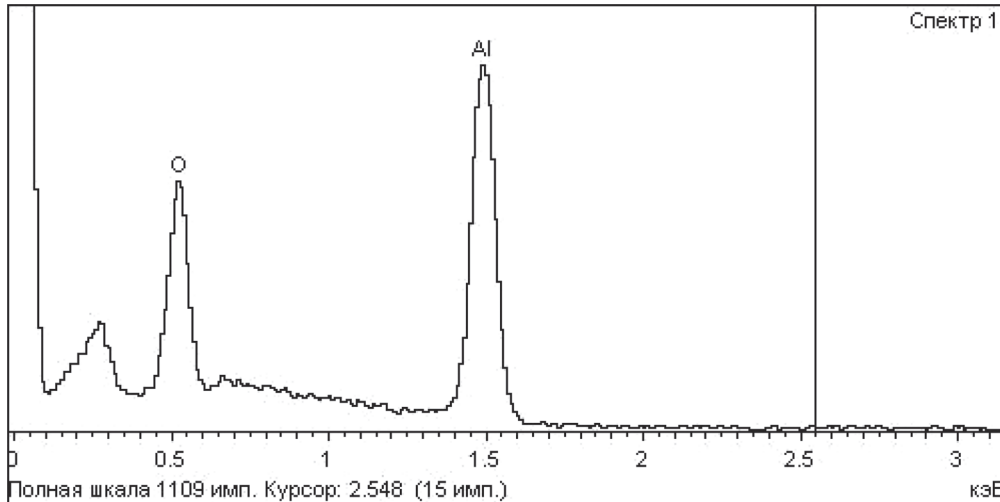


Рис. 9. Порошок бемита. Результаты микрорентгеноспектрального анализа

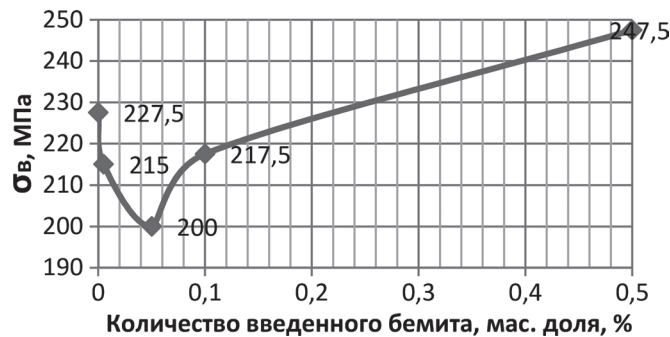


Рис. 10. Изменение прочности в зависимости от введенного количества бемита

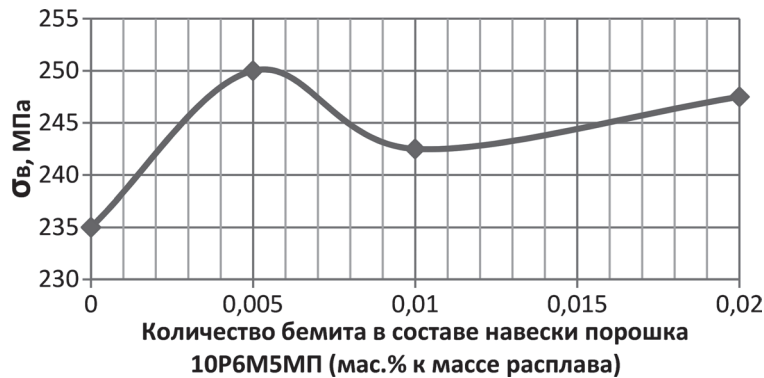


Рис. 11. Изменение прочности в зависимости от введенного количества бемита в составе навески порошка стали 10P6M5. Навеска порошка 10P6M5ПМ – 0,1 вес.% к массе расплава

Поскольку при введении 0,1% чистого порошка 10P6M5ПМ зафиксировано увеличение прочности не менее чем на 12% [13], а при использовании смеси стального порошка с бемитом прирост прочности достигает всего 6,5%, можно сделать вывод, что присутствие в смеси УДМ неметаллической фракции снижает эффективность влияния металлической составляющей. Однако при определенной количественной оптимизации бемит может использоваться как стабилизирующий компонент в составе комплексных модификаторов, препятствующий взаимодействию металлических частиц.

Для подтверждения роли поверхностной энергии дисперсных частиц в механизме модифицирования в расплав чугуна в качестве модификатора вводили в кусковом виде аналогичную по химическому составу сталь P6M5 с содержанием легирующих элементов количественно соответствующих содержащимся в сепарированном металлоабразивном шламе и порошке стали 10P6M5МП. Результаты изменения прочности серого чугуна СЧ20 в зависимости от количества модификатора на базе стали P6M5 (фракция до 12 мм) приведены на рис. 12.

Как видно из рисунка, характер зависимости прочности от количества кускового модификатора аналогичен характеру зависимости изменения прочности от количества модификатора в виде порошка ста-

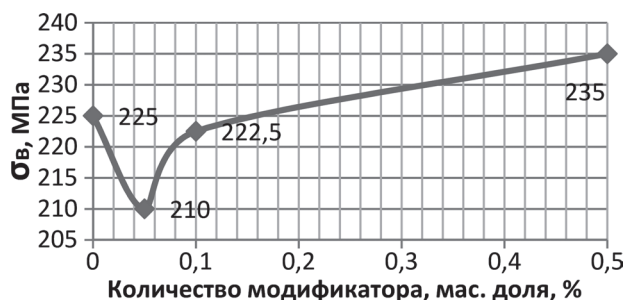


Рис. 12. Влияние кускового модификатора на базе стали Р6М5 на прочность чугуна СЧ 20

ли 10P6M5MP. Однако в абсолютном выражении значение прироста σ_v достигает 5%, напротив 12% при использовании модификатора на базе порошковой стали и 25% на базе металлоабразивного шлама одинакового химического состава. Из этого следует, что эффективность модифицирования в значительной степени зависит от энергетической составляющей дисперсных систем. Особенностью УДМ в качестве модификатора является гораздо более высокая активность, что выражается в возможности достижения больших результатов при введении их в небольших количествах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кипарисов С. С., Либесон Г. А. Порошковая металлургия. М.: Металлургия, 1971. 528 с.
2. Ходаков Г. С. Реология суспензий // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII. № 2. С. 33–44.
3. Ковшов А. Н., Назаров Ю. Ф., Ибрагимов И. М. Основы нанотехнологии в технике. М.: Изд. центр «Академия», 2009. 240 с.
4. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии, Киев: Изд-во АН УССР, 1963. 420 с.
5. Айзенколь Ф. Успехи порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1969. 540 с.
6. Чуистов К. В., Шпак А. П., Перекос А. Е., Рудь А. Д., Уваров В. Н. Малые металлические частицы: способы получения, атомная и электронная структура, магнитные свойства и практическое использование // Успехи физики металлов. 2003. Т. 4. С. 235–269.
7. Таланов В. М., Ерейская Г. П., Юзюк Ю. И. Введение в химию и физику наноструктур и наноструктурированных материалов / Под ред. В. М. Таланова. М.: Изд-во «Академия естествознания», 2008. 389 с.
8. Урьев Н. Б. Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов. М.: Химия, 1988. 256 с.
9. Дроздов В. О. Исследование влияния физико-химических воздействий на структуру и свойства шва при лазерной сварке металлов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2014. 80 с.
10. Коротаева З. А. Получение ультрадисперсных порошков механохимическим способом и их применение для модифицирования материалов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Кемерово, 2008. 22 с.
11. Зыкова А. П. Влияние ультрадисперсной смеси TiO_2 , ZrO_2 и криолита на структурообразование и физико-механические свойства конструкционных чугунов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Томск, 2015. С. 51–64.
12. Семенов И. В. Повышение эксплуатационных свойств свинцово-оловянистой антифрикционной бронзы: дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2016. 148 с.
13. Рудницкий Ф. И., Куликов С. А., Шумигай В. А. Повышение прочности серого чугуна путем введения в расплав дисперсных добавок // Литье и металлургия. 2018. Т. 92. № 3. С. 43–49.
14. Дорожкин Н. Н. Упрочнение и восстановление деталей машин металлическими порошками. Минск: Наука и техника, 1975. 152 с.