

ся отрицательные отклонения от поведения идеальных растворов. Следует отметить, что в настоящей работе рассмотрено влияние термодинамических факторов на поведение углерода в растворах Fe–X–C. Интенсивность графитизации в чугунах, морфология графитовых включений также будет определяться кинетикой процесса и изменением контактной разности потенциалов между зародышем и расплавом при адсорбции на поверхности включения поверхностно-активных элементов и соединений [11].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Селянин И.Ф., Деев В.Б., Куценко А.И. и др. // Литейщик России. 2012. № 10. С. 23 – 26.
2. Храпов А.Я., Селянин И.Ф. // Изв. вуз. Черная металлургия. 1968. № 2. С. 132, 133.
3. Коломеец Н.В., Ведерников М.В. // ФТТ. 1961. Т. 3. № 9. С. 2735 – 2737.
4. Немнонов С.А. // ФММ. 1967. Т. 24. С. 1016 – 1021.
5. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 320 с.
6. Термоэлектродвижущая сила металлов / В. Блат, П. Шредер, К. Фойлз и др. – М.: Металлургия, 1980. – 248 с.
7. Гиршович Н.Г. Кристаллизация и свойства чугуна в отливках. – Л.: Машиностроение, 1966. – 562 с.
8. Казачков Е.А. Расчеты по теории металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1988. – 288 с.
9. Лухвич А.А. Влияние дефектов на электрические свойства металлов. – Минск: Наука и техника, 1976. – 100 с.
10. Физико-химические основы металлургических процессов / А.А. Жуховицкий, Д.К. Белашенко, Б.С. Бокштейн и др. – М.: Металлургия, 1973. – 392 с.
11. Селянин И.Ф., Куценко А.И., Деев В.Б. и др. // Литейщик России. 2012. № 10. С. 27 – 30.

© 2014 г. И.Ф. Селянин, В.Б. Деев,
А.И. Куценко, А.А. Куценко, О.Г. Приходько
Поступила 3 июня 2013 г.

УДК 669:519.6:536.722

В.О. Дроздов, А.Н. Черепанов

Институт теоретической и прикладной механики СО РАН (г. Новосибирск)

О ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАВЛЕНИЯ ПЛАКИРУЮЩЕГО СЛОЯ НА ТУГОПЛАВКОЙ НАНОДИСПЕРСНОЙ ЧАСТИЦЕ

Аннотация. Методом термодинамического анализа исследовано влияние тонкого металлического слоя, плакирующего дисперсную сферическую частицу, на температуру плавления этого слоя. Показано, что температура плавления такого слоя может значительно превышать температуру плавления плакирующего вещества, если поверхностное натяжение расплав – тугоплавкая частица больше поверхностного натяжения плакирующий слой – частица. Это может быть использовано для повышения устойчивости экзогенных нано- и ультрадисперсных частиц, применяемых для модифицирования высокотемпературных сплавов.

Ключевые слова: нано- и ультрадисперсные частицы, плакирующий слой, модифицирование, температура плавления.

V.O. Drozdov, A.N. Cherepanov

Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS

ABOUT THE MELTING TEMPERATURE OF COATING LAYER ON THE REFRACTORY NANOPARTICLE

Abstract. Influence of the thin metal layer coating a disperse spherical particle on the melting temperature of this layer is investigated by the method of thermodynamic analysis. It is shown that the melting temperature of such layer considerably exceeds the melting temperature of the coating substance, if the surface tension of the melt – refractory particle is larger than that of the coating layer – particle. This can be applied to increase stability of the exogenous nano- and ultradisperse particles used for modification of high-temperature alloys.

Keywords: nano- and ultradisperse particles, coating layer, modification, melting temperature.

E-MAIL: ancher@itam.nsc.ru

В последнее время большое внимание уделяется вопросам экзогенного модифицирования сплавов наноразмерными порошковыми материалами. Экзогенное наномодифицирование (НМ) подразумевает введение в расплав специально подготовленных порошков, состоящих из тугоплавких частиц, размер которых мень-

ше 100 нм. Обладая высокой смачиваемостью, такие частицы гомогенно распределяются в объеме жидкого металла и становятся центрами кристаллизации при охлаждении расплава. В результате этого происходит измельчение структурных составляющих сплава, что, в свою очередь, сказывается на свойствах затвердевшего

металла. Имеются многочисленные исследования влияния данного способа модифицирования на структуру и свойства отливок из жаропрочных никелевых сплавов, сплавов на основе железа, алюминия и др. [1 – 4].

Следует отметить, что при экзогенном модифицировании металлов и сплавов тугоплавкими наночастицами важное значение имеет смачиваемость частиц. Для улучшения смачиваемости в процессе подготовки модифицирующих композиций наночастицы подвергаются плакированию металлами с помощью центробежных мельниц, пресс-форм или путем химического адсорбирования в расплавах [1]. При этом плакирующий (адсорбционный) слой должен обеспечить не только хорошую смачиваемость частиц, но и устойчивость их к плавлению и растворению в модифицируемом сплаве.

Наиболее достоверной представляется модель двухфазной частицы с ядром в виде тугоплавкого неметаллического включения и адсорбированного кристаллического слоя, температура плавления которого определяется свойствами металла и подложки и может быть выше точки плавления кристаллизующегося вещества. Анализ такого процесса, проведенный при условии взаимодействия расплава с адсорбированным слоем на плоской подложке, показал [5], что для металлов с температурой плавления 1000 – 2000 К устойчивость подобного комплекса может сохраняться при значительных перегревах.

В настоящей работе проведен анализ влияния толщины слоя, плакирующего сферическую тугоплавкую частицу, на температуру плавления этого слоя. Рассмотрим некоторую систему, состоящую из сферической наночастицы, адсорбированного на ее поверхности тонкого металлического слоя и окружающего расплава (примем, что V – полный объем этой системы; R_0 – радиус ядра частицы; h – толщина плакирующего слоя).

Запишем выражение для свободной энергии G такой системы в следующем виде:

$$G = n_1\mu_1V_1 + n_2\mu_2V_2 + \sigma_{01}S_0 + \sigma_{12}S_1, \quad (1)$$

где μ_1 , n_1 и μ_2 , n_2 – химический потенциал и количество молей вещества в объеме плакирующего слоя (V_1) и жидкой фазы (V_2) соответственно; S_0 и S_1 – площадь поверхности ядра частицы и частицы с учетом плакирующего ее слоя; $\sigma_{10}(h)$ и σ_{12} – поверхностное натяжение системы частица – плакирующий слой и системы плакирующий слой – жидкость.

Значение величины h считаем малым по сравнению с R_0 ($h \ll R_0$), поэтому для величин V_i и S_i ($i = 1, 2$), пренебрегая малыми величинами второго порядка ($(h/R_0)^2$), с достаточной степенью точности можно записать

$$V_1 = 4\pi R_0^2 h; \quad V_2 = V - \frac{4\pi}{3} R_0^3 - 4\pi R_0^2 h; \\ S_1 = 4\pi (R_0^2 + 2R_0 h). \quad (2)$$

Учитывая соотношения (2) и принимая во внимание, что $n_i = V_i/v_i$ (где v_i – мольный объем i -й фазы), выражение (1) можно записать в виде

$$G = 4\pi R_0^2 h \frac{\mu_1}{v_1} + \left(V - \frac{4\pi}{3} R_0^3 - 4\pi R_0^2 h \right) \frac{\mu_2}{v_2} + \\ + 4\pi R_0^2 \sigma_{01}(h) + 4\pi (R_0^2 + 2R_0 h) \sigma_{12}. \quad (3)$$

Равновесие слоя с расплавом определим из условия

$$\left. \frac{\partial G}{\partial h} \right|_{P,V,T} = 4\pi R_0^2 \frac{\mu_1}{v_1} - 4\pi R_0^2 \frac{\mu_2}{v_2} + \\ + 4\pi R_0^2 \frac{\partial \sigma_{01}(h)}{\partial h} + 8\pi R_0 \sigma_{12} = 0. \quad (4)$$

Или, сокращая последнее выражение на $4\pi R_0^2$, получим

$$\frac{\mu_1}{v_1} - \frac{\mu_2}{v_2} + \frac{\partial \sigma_{01}(h)}{\partial h} + 2 \frac{\sigma_{12}}{R_0} = 0. \quad (5)$$

Уравнение (5) представим в виде

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{v_1} - \frac{v_1 - v_2}{v_1 v_2} \mu_2 + \frac{\partial \sigma_{12}(h)}{\partial h} + 2 \frac{\sigma_{23}}{R_0} = 0. \quad (6)$$

Примем, что пленка и расплав состоят из одного и того же вещества. Тогда с достаточной точностью можно считать, что их мольные объемы равны ($v_1 = v_2$). С учетом принятого допущения соотношение (6) примет вид

$$\frac{\mu_1 - \mu_2}{v_1} + \frac{\partial \sigma_{01}(h)}{\partial h} + 2 \frac{\sigma_{12}}{R_0} = 0. \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что значения равновесной температуры и величины h функционально связаны. Чтобы определить эту зависимость, рассмотрим бесконечно малое отклонение рассматриваемой системы от состояния равновесия:

$$\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial T} dT = -d \left(v_1 \frac{\partial \sigma_{01}}{\partial h} \right), \quad (8)$$

где $\frac{\partial(\mu_1 - \mu_2)}{\partial T} = \Delta S$; $\Delta S = \kappa/T$ – энтропия фазового перехода адсорбированная фаза – расплав; κ – скрытая теплота этого фазового перехода.

Подставляя полученные соотношения в уравнение (8) и интегрируя его от h_c до h_∞ , получим

$$T_c = T_l \exp \left[-\frac{v_1}{\kappa} \left\langle \frac{\partial \sigma_{01}}{\partial h} \right\rangle_{h_c} + \frac{v_1}{\kappa} \left\langle \frac{\partial \sigma_{01}}{\partial h} \right\rangle_{h_\infty} \right], \quad (9)$$

где T_c – температура плавления адсорбированного слоя толщиной h_c ; h_∞ – толщина слоя, при котором значение

поверхностного натяжения уже не зависит от его толщины.

Определение зависимости величины σ_{01} от h для металлических систем является методически и технически весьма сложной задачей. В известной литературе такой зависимости не обнаружено. Однако имеются экспериментальные данные по исследованию влияния толщины полистиролового слоя на свинцовой подложке на поверхностное натяжение слоя [6]. Установлено, что поверхностное натяжение вещества, контактирующего с подложкой, сильно зависит от энергетических параметров подложки, имеет максимальное значение на границе контакта двух сред и монотонно убывает с ростом h , асимптотически приближаясь к значению толстого слоя (h_∞). На основе анализа результатов данного эксперимента предложена следующая зависимость для величины $\sigma_{01}(h)$:

$$\sigma_{01} = \sigma_{01}^\infty \left(\frac{\sigma_{02}}{\sigma_{01}^\infty} \right)^{(1-h/h_c)^n}, \quad (10)$$

где σ_{02} – поверхностное натяжение на границе раздела наночастица – расплав (при $h = 0$, т.е. когда плакирующий слой отсутствует); $n > 1$ – эмпирическая константа, определяемая по данным эксперимента, согласно которым с достаточной степенью точности можно принять $n = 2$ (рис. 1).

Продифференцировав выражение (10) по h и подставив полученное выражение в зависимость (9), получим следующее:

$$T_c = T_l \exp \left[\frac{nv_1\sigma_{01}^\infty}{\kappa h_\infty} \ln \frac{\sigma_{02}}{\sigma_{01}^\infty} \left(1 - \frac{h_c}{h_\infty} \right)^{n-1} \left(\frac{\sigma_{02}}{\sigma_{01}^\infty} \right)^{(1-h_c/h_c)^n} \right]. \quad (11)$$

При $\sigma_{02} > \sigma_{01}^\infty$ температура плавления слоя будет выше температуры плавления расплава. На рис. 2 при-

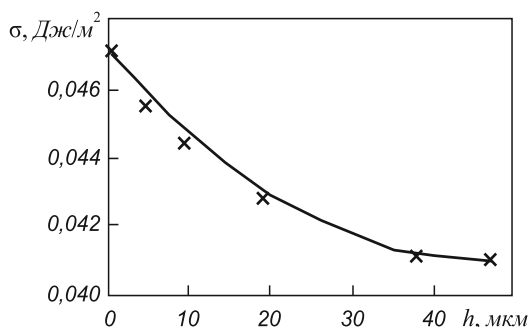


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения плакирующего слоя от его толщины:
— — расчет по формуле (11); x – экспериментальные данные [6]

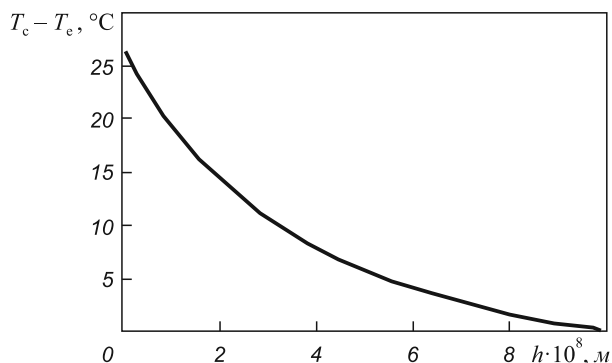


Рис. 2. Зависимость изменения температуры плавления слоя никеля (T_c), плакирующего тугоплавкую частицу, от толщины слоя (h)

ведена зависимость температуры плавления слоя никеля, адсорбированного на сферической частице нитрида титана, от толщины этого слоя. Так, принимая для частицы нитрида титана в расплаве никеля значения $\sigma_{10}^\infty = 0,47$ Н/м; $\sigma_{02} = 1,4$ Н/м [7]; $h_c = 10^{-8}$ м; $h_\infty = 10^{-7}$ м; $\kappa/v_1 = 2 \cdot 10^9$ Н/м; $T_1 = 1453$ °С; получим $T_c = 1479$ °С. Видно, что увеличение температуры плавления такой пленки составляет 26 °С.

Выводы. Проведенное исследование показывает, что устойчивость нанодисперсных модифицирующих порошков в перегретом сплаве можно существенно повысить с помощью плакирования их поверхности тонкими слоями металлов, соответствующих условию $\sigma_{02} > \sigma_{01}^\infty$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Модифицирование сталей и сплавов дисперсными инокуляторами / В.П. Сабуров, Е.Н. Еремин, А.Н. Черепанов, Г.Н. Миннеханов. – Омск: изд. ОмГТУ, 2002. – 212 с.
2. Lamei Cao, Cherepanov A.N., Xin Tang, Gu Haipeng, Ailan Li, Yong Zhang. Effect of nanopowdered refractory compound on the refinement of solidifying structure and properties of K403 superalloy // Rare Metals. 2009. Vol. 28. Spec. Issue, Oct. 2009. P. 1 – 4.
3. Gaidarova V., Manchev M., Manolov V., Konstantinova S., Cherepanov An. Experimental investigation of nanomodifiers and nanomodified Steel by HRSEM // J. Materials Science and Technology. 2010. Vol. 18. № 2. P. 111 – 119.
4. Комшуков В.П., Черепанов А.Н., Протопопов Е.В. и др. // Изв. вуз. Черная металлургия. 2008. № 10. С. 21 – 24.
5. Лейчикс Д.Л. Об устойчивости зародышей кристаллов при температурах превышающих точку плавления. – В кн.: Литейные свойства сплавов. – Киев: ИПЛ АН УССР, 1972. С. 9 – 11.
6. Чалых А.Е., Бусыгин В.Б. – В кн.: Сб. статей «Структура и динамика молекулярных систем». – Казань: Унипресс, 1999. С. 24.
7. Анучкин С.Н., Бурцев В.Т., Самохин А.В. // Перспективные материалы. Специальный выпуск. 2010. № 9. С. 16 – 23.

© 2014 г. В.О. Дроздов, А.Н. Черепанов
Поступила 29 июля 2013 г.