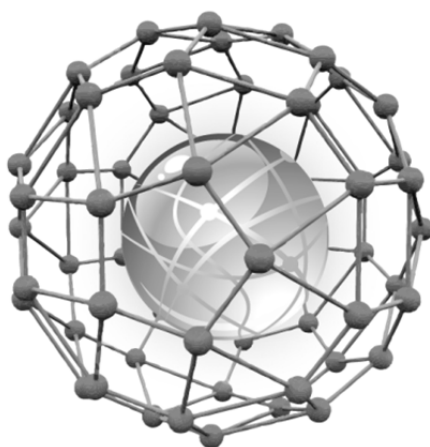


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Химический факультет

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

**Материалы Международной научной конференции
21–22 мая 2015 г.**

Том 1



**Томск
Издательский Дом Томского государственного университета
2015**

УДК 621.746

МЕХАНИЗМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВА СИЛУМИНОВ С УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ОКСИДАМИ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И КРИОЛИТОМ

Зыкова Анна Петровна, мл. науч. сотр. Лаборатории каталитических исследований, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: zykovaap@mail.ru

Казанцева Людмила Алексеевна, студент, Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru

Рассмотрены процессы и механизмы взаимодействия, протекающие при введении в расплав силумина марки АК7ч модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных частиц TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 и Na_3AlF_6 . Представлены термодинамические расчеты и анализ протекающих химических реакций, как в стандартных условиях, так и с учетом температуры расплава силумина.

Ключевые слова: силумин, расплав, АК7ч, модифицирующая смесь, криолит, фторцирконат калия, диоксид титана, диоксид циркония, термодинамические расчеты.

MECHANISMS OF INTERACTION OF THE MELT SILUMINS WITH ULTRAFINE OXIDE METAL AND CRYOLITE

Anna P. Zykova, Junior Researcher, Laboratory of Catalytic Research, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: zykovaap@mail.ru

Lyudmila A. Kazantseva, student, National Research Tomsk State University, Chemistry Department, 36, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: lyudmilka-malinka@mail.ru

The article describes the possible and mechanisms of interaction taking place with the introduction of the melt silumina brand AK7ch modifying mixtures based on ultrafine particles of TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 and Na_3AlF_6 . Presents the thermodynamic calculations and analysis of occurring chemical reactions as in the standard conditions and with regard to the melt temperature of silumin.

Key words: silumins, melt, AK7ch, modifying mixture, cryolite, fluozirconate potassium, titanium dioxide, thermodynamic calculations.

Введение. Наиболее эффективным способом повышения качества и механических свойств силуминов является модифицирование, т.е. измельчение структуры за счет введения в расплав небольшого количества модифицирующих добавок различного химического состава [1]. Эффект воздействия вводимых добавок зависит от степени их усвоения расплавом и возможности взаимодействовать с компонентами сплава. Однако механизмы взаимодействия расплавов силуминов с модифицирующими смесями исследованы недостаточно, и в экспериментальных работах практически не рассматривается. Поэтому целью работы являлось рассмотрение процессов и механизмов, протекающих в расплаве силумина при введении смеси ультрадисперсных порошков (УДП) TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 и Na_3AlF_6 , а также проведение термодинамических расчетов возможных реакций.

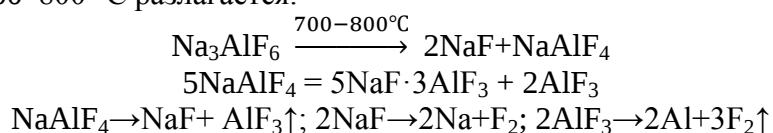
Материалы и методы исследования. Механизмы взаимодействия смеси УДП рассматривали с расплавом силумина марки АК7ч следующего химического состава: Si 7,2 %, Mg 0,4 %, Fe 0,4 %, Mn 0,2 %, Zn 0,3 %, Cu 1,0 %, Ni 0,9 %, Cr 0,03 %, Ca 2,9 %, Na 2,3 %, Ti 0,01 %, Ag 0,004 %, Al – остальное [2]. В качестве модификатора использовали смесь, состоящую из УДП TiO_2 , ZrO_2 , K_2ZrF_6 и Na_3AlF_6 . Фазовый состав модифицирующей смеси (МС) определяли рентгенофазовым анализом (РФА) с использованием дифрактометра Shimadzu XRD 6000 (НОИЦ «Нано-центр» НИ ТПУ). Для термодинамических расчетов был использован метод расчета энергии Гиббса, с учетом изменения энтальпии и энтропии при

полиморфных и агрегатных превращениях, как в стандартных условиях, так и при температуре расплава силумина, согласно [3]:

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T$$

Результаты и их обсуждение. По данным РФА МС состоит из следующих фаз: TiO_2 (анатаз), ZrO_2 (бадделейт), K_2ZrF_6 , Na_3AlF_6 и $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ (хеолит). По данным рентгенофлуоресцентного анализа в состав МС входит ряд примесей, таких как Ca, P, Nb, Si, Cl, Mg, S, Fe, Cr, количество которых не превышает 5 масс. %. Средний размер частиц смеси согласно дисперсионному анализу составляет 0,7–1,1 мкм.

При модифицировании расплава силумина усвоенная МС становится в нем твердой дисперсной фазой. При высокой температуре в системе «расплав + МС» возможно протекание химических реакций с диссоциацией восстановителей и восстановлением активных элементов из оксидов. Особую роль в составе МС играет Na_3AlF_6 . Известно, что характерной особенностью неорганических полифторидов, к которым относится криолит, является слабое межмолекулярное взаимодействие не только между молекулами самого криолита, но и при введении криолита в расплав. Криолит является легкоплавкой составляющей и при температуре $T = 700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ разлагается:



Образование фторидных соединений термодинамически возможно и подтверждено экспериментально. При проведении экспериментальных плавок было отмечено выделение газообразных соединений в процессе введения МС в расплав. Таким образом, в расплаве силумина присутствует комплекс фторидных солей в жидком состоянии, газообразных фтора и плавиковой кислоты. Такая смесь является сильным восстановителем, благодаря которой возможно протекание ряда реакций, представленных в табл. На основе термодинамических расчетов согласно табл. были построены графики изменения ΔG°_{298} и ΔG°_{1023} (рис. 1).

Реакции взаимодействия МС с расплавом силумина и их термодинамические характеристики

Реакции	ΔH°_{298} , кДж/моль	ΔS°_{298} , Дж/моль	ΔG°_{298} , кДж/моль	ΔG°_{1023} , кДж/моль
$2\text{NaF} \rightarrow 2\text{Na} + \text{F}_2$ (1)	-1140,6	203,1	-1201,1	-1348,4
$2\text{AlF}_3 \rightarrow 2\text{Al} + 3\text{F}_2\uparrow$ (2)	-2976,0	301,2	-3065,7	-3284,1
Алюмотермическое восстановление:				
$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (3)	-519,7	-70,7	-498,6	-444,8
$3\text{ZrO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Zr} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (4)	-69,4	-45,9	-55,7	-13,7
Взаимодействие оксидов с солями фторида натрия и фторида алюминия:				
$3\text{TiO}_2 + 3\text{NaF} + 4\text{Al} = 3\text{NaAlO}_2 + \text{AlF}_3 + 3\text{Ti}$ (5)	-344,4	-47,24	-330,3	-296,1
$3\text{ZrO}_2 + 3\text{NaF} + 4\text{Al} = 3\text{NaAlO}_2 + \text{AlF}_3 + 3\text{Zr}$ (6)	105,9	-22,79	-112,7	129,2
$3\text{TiO}_2 + 6\text{AlF} = 3\text{Ti} + 2\text{AlF}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (7)	-1914,5	-1113,9	-1582,0	-747,9
$3\text{ZrO}_2 + 3\text{AlF} = 3\text{Zr} + 2\text{AlF}_3 + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (8)	-1464,2	1089,5	-1139,5	-349,7
$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{NaF} + 6\text{HF}$ (9)	715,56	712,9	-503,1	-13,8

При нормальных условиях (ΔG°_{298}) возможно протекание всех рассмотренных реакций (табл., рис. 1). Наиболее вероятными реакциями, которые могут протекать при введении УДП в расплав силумина при ΔG°_{298} , являются реакции (1) – (3), (7) – (9). С учетом температуры расплава силумина ($T = 1023\text{ K}$), значения энергии Гиббса для рассмотренных реакций меняются (табл., рис. 1). Для реакций (1) – (3) и (5) энергия Гиббса меняется незначительно (табл. 1). Реакция (4) – взаимодействия диоксида циркония с солями фторида натрия невозможна, т.к. при $T = 1023\text{ K}$ энергия Гиббса составляет $\Delta G_{1023} = 129,2\text{ кДж/моль}$ (рис. 1, б). Наиболее вероятно протекание реакций алюмотермического восстановления

диоксида титана (3) и взаимодействия TiO_2 и ZrO_2 с солями AlF (7), (8), при которых энергия системы достигает значений $-747,9$ кДж/моль и $-349,7$ кДж/моль соответственно (табл.).

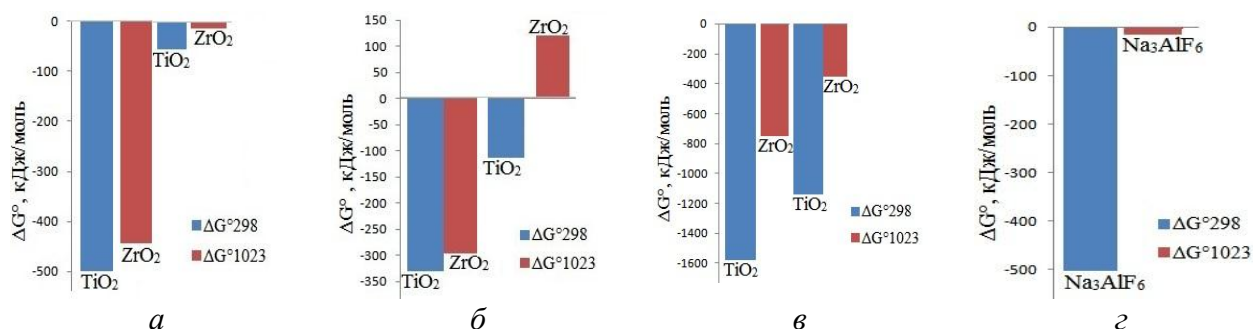


Рис. 1. График изменения ΔG°_{298} и ΔG°_{1023} для реакций: а) $\text{MeO} + \text{Al}$; б) $\text{MeO} + \text{NaF} + \text{Al}$; в) $\text{MeO} + \text{AlF}$; г) $\text{Na}_3\text{AlF}_6 + \text{H}_2\text{O}$

Оксиды тугоплавких металлов хорошо смачиваются жидкими солями, поэтому можно предположить образование на их поверхности оболочки из расплава фторидных солей, что способствует снижению поверхностного натяжения и облегченному процессу кристаллизации. Образование газов в результате распада криолита и взаимодействия с расплавом приводит к захвату вредных примесей и диффузии их на поверхность расплава. Как ультрадисперсные частицы TiO_2 и ZrO_2 , так и образовавшиеся металлические мелкодисперсные частицы Ti и Zr могут облегченно диффундировать и равномерно распространяться по всему объему расплава силумина за счет газообразных продуктов, являясь центрами кристаллизации. Это экспериментально подтверждается данными растровой электронной микроскопии, по данным которой для исходного силумина размер кремниевых пластин составляет $\sim 12,5$ мкм, а для модифицированных $\sim 3,6$ мкм [4].

Таким образом, рассмотрение реакций взаимодействия УДП с расплавом силумина марки АК7ч с учетом термодинамических законов позволяет установить, что в системе «расплав + МС» происходит ряд процессов, связанных с: 1) распадом криолита, образованием фторидных солей, газообразных продуктов и металлических частиц, восстановленных из оксидов; 2) образованием многокомпонентной системы «твердое тело (оксидные частицы, металлические частицы)/жидкость (расплав, фторидные соли)/газ (фтор)»; 3) формирование поверхностного слоя жидкими фторидными солями на границе раздела «твердая частица–расплав»; 4) облегченная диффузия частиц по объему расплава в присутствии газообразных продуктов.

Список литературы

1. Немененок Б.М. Теория и практика комплексного модифицирования силуминов/ Б.М. Немененок.– Минск: Технопринт, 1999. 272 с.
2. Сплавы алюминиевые литейные. ГОСТ 1583–93. М.: Изд-во стандартов, 2003. 23 с.
3. Термодинамика растворов неэлектролитов: Учебное пособие / В.Н. Белоусова, Н.И. Петрова, Н.Н. Судакова, Л.П. Шилиева; Под ред. Т.С. Минаковой; Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1988.
4. Исследование модифицирующей способности различных составов на микроструктуру и свойства сплава АК7ч / Казанцева Л.А, Зыкова А.П. // Сборник научных трудов XI Международной конференции студентов и молодых ученых. Томск, 22-25 апреля 2014. С. 941–943.

References

1. Nemenenok B.M. Teoriya i praktika kompleksnogo modifitsirovaniya siluminov/ B.M. Nemenenok.– Minsk: Tekhnoprint, 1999. 272s.
2. Splavy aluminievye liteynye. GOST 1583–93. M.: Izd-vo standartov, 2003. 23s.
3. Termodinamika rastvorov neelektrolitov: Uchebnoe posobie / V.N. Belousova, N.I. Petrova, N.N. Sudakova, L.P. Shilyaeva; Pod red. T.S. Minakovoy; Tomsk: Izd-vo Tom. un-ta, 1988.

4. Issledovanie modifitsyruyushchey sposobnosti razlichnykh sostavov na mikrostrukturu i svoystva splava AK7ch/Kazantseva L.A., Zyкова A.P. // Sbornik nauchnykh trudov XI Mezhdunarodnoy konferentsii studentov i molodykh uchenych. Tomsk, 22-25 aprelya 2014. S. 941–943.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 13-02-98034 р_сибирь_а.

УДК 533.9:539.4.015.2

СИНТЕЗ СПЛАВА ТИТАН-ИТТРИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Иванов Юрий Федорович, д-р физ.-мат. наук, вед. науч. сотр., Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2-3; профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: yufi55@mail.ru

Тересов Антон Дмитриевич, ведущий электроник, Институт сильноточной электроники СО РАН, 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2-3, E-mail: tad514@sibmail.com

Рыгина Мария Евгеньевна, студент, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, институт физики высоких технологий, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: l-7755me@mail.ru

Клопотов Анатолий Анатольевич, д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры Прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета, 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2; науч. сотр., Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

В работе представлены результаты исследования структурно-фазовых состояний и свойств поверхностного слоя титана, синтезированного комбинированным методом, сочетающим легирование плазмой электрического взрыва проводящего материала и электронно-пучковое облучение.

Ключевые слова: титан-иттрий, поверхностный сплав, электровзрывное легирование, импульсный электронный пучок, структура, фазовый состав.

TITANIUM-YTTRIUM ALLOY PREPARED BY ELECTRON-ION-PLASMA TECHNOLOGY

Yurii F. Ivanov, D.Sc., Leading Researcher of IHCE RAS, Doctor of Science (Phys. & Math.), Institute of High Current Electronics (IHCE), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 2-3, Akademicheskii Avenue, Tomsk, 634055, Russia, professor, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of physics of high technologies, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: yufi55@mail.ru

Anton D. Teresov, Leading Electronics, Institute of High Current Electronics (IHCE), Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, 2-3, Akademicheskii Avenue, Tomsk, 634055, Russia, E-mail: tad514@sibmail.com

Maria E. Rigina, student, National Research Tomsk Polytechnic University, Institute of physics of high technologies, 30, Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia, E-mail: l-7755me@mail.ru

Anatolii A. Klopotov, D.Sc., Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya sq., Tomsk, 634033, Russia, scientist, Siberian Physical-Technical Institute of the National research Tomsk State University, 36, Lenin avenue, Tomsk, Russia, E-mail: klopotovaa@tsuab.ru

The paper presents the results of a study of structural and phase states and properties of the surface layer of titanium synthesized by the combined method, combining plasma doping electric explosion of a conductive material and electron-beam irradiation.

Key words: titanium-yttrium alloy surface, electroexplo-doping, pulsed electron beam, structure, phase composition.