Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ, НАНОСТРУКТУР И НАНОМАТЕРИАЛОВ

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 6

ТВЕРЬ 2014

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков Тверского государственного университета
Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);
Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;
Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;
Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора, ответственный секретарь);
Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;
Комаров Павел Вячеславович – доцент, д.ф.-м.н.;
Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;
Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8
Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145
ББК Ж36:Г5+В379
ISBN 978-5-7609-0971-8
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014
© Тверской государственный университет, 2014

УДК 534.8

ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Р.Ю. Кармокова, А.М. Кармоков
Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова
360004, Кабардино-Балкарская Республика, Нальчик, ул. Чернышевского, 173
karrit@mail.ru

Аннотация: В данной работе проведено исследование перераспределения примесей алюминия после акустического воздействия частотой 5 и 15 *кГц* на его расплав.
Ключевые слова: *алюминий, акустическое воздействие, кавитационные пузырьки, сегрегация.*

В настоящее время в цветной металлургии, в частности металлургии алюминия, применяется флюсовая обработка жидких металлов. В целом флюсы, используемые для алюминия, можно разделить на основные группы: покровные и рафинирующие. Покровные флюсы предотвращают окисление алюминия и снижают его содержание в шлаке. Рафинирующие флюсы используются для очистки жидкого алюминия от различного рода примесей, в основном от неметаллических включений и щелочных и щелочноземельных металлов [1, 2]. Дополнительное шлакообразование происходит также во время интенсивного перемешивания расплава с флюсом, т.к. жидкий алюминий активно вступает в химическое взаимодействие с элементами воздуха. Таким образом, разработка способов равномерного распределения флюса по объему расплава, а также способов очистки алюминия, являются актуальными.

Альтернативным может являться способ акустического воздействия на расплав, так как перемешивание жидкого алюминия с флюсом обеспечивается перемещением излучателя по всему его объему. Также при акустическом воздействии в расплаве образуются дополнительные центры адсорбции примеси – кавитационные пузырьки, эффективно захватывающие растворенные примеси [3].

В настоящей работе расплав алюминия подвергался акустическому воздействию частотой 5 и 15 *кГц* в течение 2 *мин*. В качестве флюса в алюминии добавлялся калий хлористый (KCl) марки ЧДА в количестве 2 *мас.%*. Температура эксперимента составляла $780-800°C$. Полученные таким образом образцы подвергались шлифовке и полировке абразивами на основе оксида алюминия и окислов редкоземельных элементов и травлению в течение 2 *мин* в 2% водном растворе плавиковой кислоты.

Исследование микроструктуры полученных шлифов проводились методами сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi S-570 (Япония). Элементный анализ локальных участков образца производился с помощью системы микрозондового

анализа Bruker Quantax 200 (Германия), обеспечивающего количественный анализ от бора до урана. Диаметр зондирующего пучка для микроскопа Hitachi S-570 составлял ~1 *мкм*. В случае характерного размера фаз менее 5 *мкм*, точность определения состава фазы повышалась поиском наибольшего зерна по площади аншлифа, а также статистически (многократным измерением для одной и той же фазы).

Для каждого образца производилась съемка спектральной характеристики, по которой определялся его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ производился методом фундаментальных параметров. Предел уверенного определения элемента зависит от его порядкового номера в периодической системе Менделеева, а также от чувствительности приставки и колеблется от 0,5 *масс.%* для легких элементов до 0,3 *масс.%* для тяжелых. Обнаружение меньших количеств элементов методом МРСА является ненадежным. Стандартное время накопления спектра составляло 60 *с*. Для определения малых количеств элементов время накопления увеличивалось до 300 с.

На рис. 1 представлена микрофотография образца после акустического воздействия с частотой 5 *кГц*. Темные участки на микрофотографиях соответствуют кавитационным пузырькам. Определение состава проводилось в отдельных отмеченных точках, т.е. непосредственно в области пузырьков, на их периферии и местах свободных от пузырьков. В Таблице 1 приведены результаты исследования элементного состава. Из ней видно, что в областях, соответствующих кавитационным пузырькам, содержание алюминия снижается и появляются элементы, такие как натрий, кремний, фосфор, сера, хлор, калий и кальций. Это можно объяснить тем, что примеси содержащиеся в алюминии под действием сил поверхностного натяжения сегрегируют на внутреннюю сферическую поверхность кавитационных пузырьков микронных размеров. Тем более величины этих сил под искривленной поверхностью с положительной кривизной должны увеличиваются.

В области соответствующей кавитационному пузырьку (1–1 Р4) наблюдается наибольшее скопление примесей $Na, Si, S, Cl, K, Ca.$ Очевидно, что калий и хлор соответствуют добавленному флюсу, присутствие фтора и фосфора в результатах анализа связано с остатками следов травителя использованного при подготовке поверхности образцов к исследованиям, высокое содержание кислорода можно объяснить образованием окисла алюминия на поверхности шлифа, а другие примеси вытягиваются из расплава за счет сегрегации.

Аналогичная картина набдлюдается и на поверхности алюминия с акустическим воздействием частотой 15 *кГц* (см. рис. 2). Как видно из

Таблицы 2 в точке 1-1P4, которая соответствует кавитационному пузырьку, также идет скапление примеси.

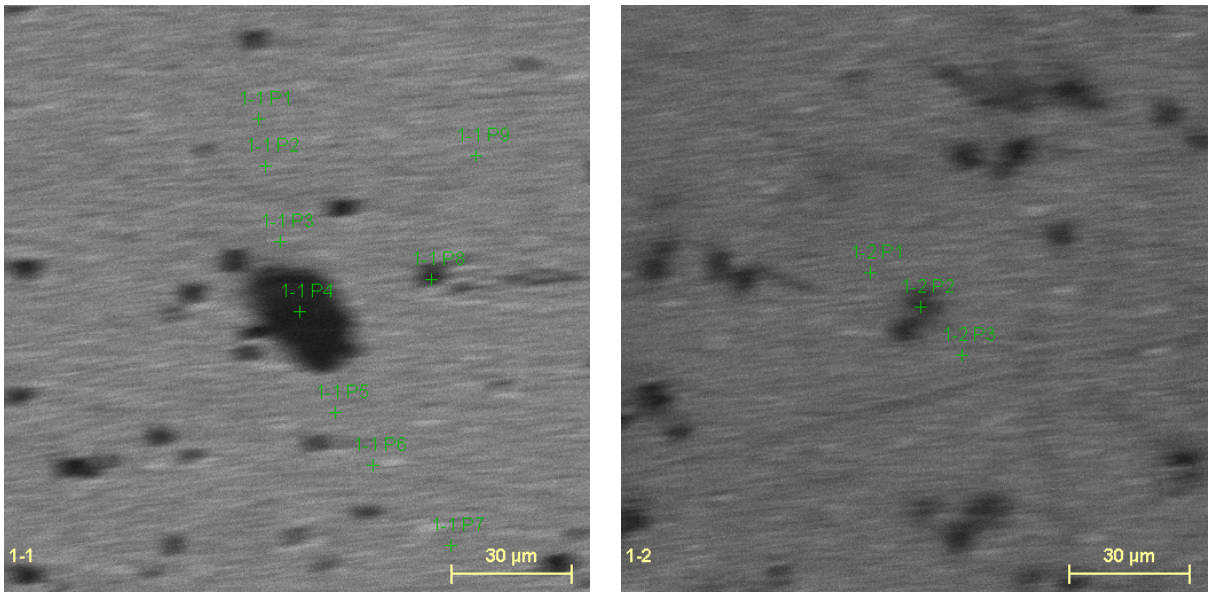

Рис. 1. Поверхность алюминия, после акустического воздействия на расплав частотой 5 *кГц*.

Таблица 1. Элементный состав образца алюминия с акустическим воздействием на расплав частотой 5 *кГц* (*масс. %)*

Spectrum	*O*	*F*	*Na*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	*K*	*Ca*
1-1 P1	17,57	8,53	–	73,90	–	–	–	–	–	–
1-1 P2	19,50	12,10	–	68,40	–	–	–	–	–	–
1-1 P3	18,53	10,15	–	71,32	–	–	–	–	–	–
1-1 P4	10,59	0,00	0,02	41,00	4,51		17,82	10,05	7,59	8,43
1-1 P5	16,79	9,52	–	73,70	–	–	–	–	–	–
1-1 P6	16,87	8,30	–	74,83	–	–	–	–	–	–
1-1 P7	15,86	7,91	–	76,23	–	–	–	–	–	–
1-1 P8	17,02	8,20	–	74,78	–	–	–	–	–	–
1-1 P9	19,75	10,94	–	69,31	–	–	–	–	–	–
1-2 P1	29,01	6,18	0,71	58,45	–	5,64	–	–	–	–
1-2 P2	45,46	6,46	1,60	32,69	–	12,88	–	–	0,90	–
1-2 P3	35,29	8,74	1,19	47,47	–	6,91	–	–	0,40	–

Как и в предыдущем случае из Таблицы 2 видно, что наибольшее скопление примеси происходят в области кавитационного пузырька. Если не учитывать содержание на поверхности кислорода, фтора и фосфора, то в результате акустических воздействий, алюминий очищается до предела чувствительности прибора.

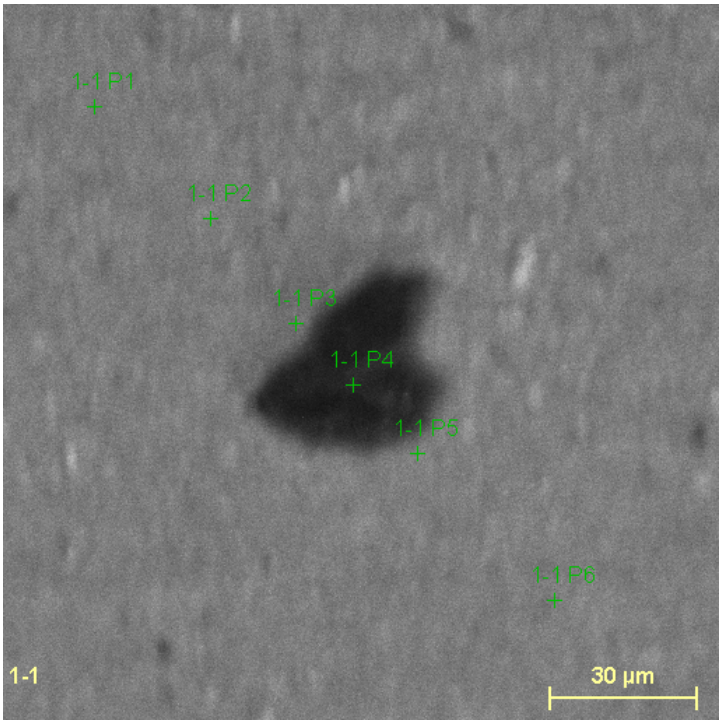

Рис. 2. Поверхность образца алюминия, после акустического воздействия на расплав частотой 15 *кГц*.

Таблица 2. Элементный состав образца алюминия с акустическим воздействием на расплав частотой 15 *кГц* (*масс. %*)

Spectrum	*O*	*F*	*Na*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*	*K*	*Ca*
1-1 P1	15,84	8,76	–	75,40	–	–	–	–	–	–
1-1 P2	10,22	3,81	–	85,57	–	0,39	–	–	–	–
1-1 P3	21,50	10,58	–	66,72	–	1,21	–	–	–	–
1-1 P4	63,00	–	19,35	4,48	1,598	–	2,97	3,75	2,59	2,27
1-1 P5	1,18	0,03	–	95,47	–	3,32	–	–	–	–
1-1 P6	16,57	7,78	–	75,65	–	–	–	–	–	–

В последующем образовавшиеся твердые частицы в области кавитационных пузырьков легко удаляются центрифугированием или снятием сплывающихся на поверхность расплава частиц или другими методами.

Таким образом, последующие физико-химические процессы происходящие в области кавитационных пузырьков получаемых в результате акустических воздействий на расплав алюминия способствуют очистке металла, в частности, от трудно выводимого из расплава кремния.

Анализ образцов проводился на кафедре физической химии в СПбГЭТУ «ЛЭТИ» (Санкт-Петербург) в рамках ФЦП «Мобильность молодых ученых». Авторы искренне признательны профессору В.А. Мошникову и сотруднику кафедры физической химии В.И. Альмяшеву за содействие в проведении исследований.

Библиографический список:

1. **Патент 2041292 Российская Федерация, МКП[7] С 25 С 3/06, С 22 В 21/06.** Способ получения алюминия особой чистоты / Сабиров Х.Х. Ларионов А.А. Черепанов С.Я.; заявитель и патентообладатель Акционерное общество «Красалькор». – № 4938927/02; заявл. 15.04.91; опубл. 09.08.95, Бюл. №24. – 7 с.
2. **Авторское свидетельство 1688595 СССР, МКП[6] С 22 В 21/06, С22 В 009/10.** Способ рафинирования алюминия и его сплавов / Сабиров Х.Х., Ларионов А.А., Черепанов С.Я., Савинов В.И., Мурашкин А.И., Колпаков Ю.И., Макашев Г.Н.; заявитель и патентообладатель Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт алюминиевой, магниевой и электродной промышленности. Красноярский алюминиевый завод. – № 4761043/02; заявл. 21.11.89; опубл. 20.08.96, Бюл. №16. – 7 с.
3. **Кармокова, Р.Ю.** Влияние акустического воздействия на расплав алюминия / Р.Ю. Кармокова, С.Ш. Рехвиашвили, А.М. Кармоков // Физика и химия обработки материалов. – 2012. – № 5. – С. 20-26.