

УДК 669.046.516

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭКЗОГЕННЫХ НАНОФАЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ С ОЛОВОМ И СУРЬМОЙ В РАСПЛАВАХ КОБАЛЬТА.

II. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ^{1,2}

©2023 г. С.Н. Анучкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
E-mail: AnuchkinSN@yandex.ru; burtsev@imet.ac.ru

Поступила в редакцию 27 июля 2022 г.

После доработки 19 сентября 2022 г. принята к публикации 30 сентября 2022 г.

Методом большой капли исследованы поверхностное натяжение и плотность расплавов Co-Sn и Co-Sb с введенными наночастицами Al_2O_3 ($d_{\text{ср}}=41$ нм). Выявлено связанное с этим изменение структурных свойств металла, в частности инверсия температурного коэффициента поверхностного натяжения. В рамках квазихимической теории металлических расплавов рассмотрено влияние образующихся ансамблей Co + (Al_2O_3 -Sn/Sb) на плотность расплавов. Так, если для системы Co-Sn- Al_2O_3 разрыхленность, как правило, уменьшается, то в системе Co-Sb- Al_2O_3 , наоборот, она увеличивается. Это свидетельствует о разном влиянии ансамблей Co+(Al_2O_3 -Sn) и Co+(Al_2O_3 -Sb) на изменение кластерного строения расплава и его поверхностных свойств.

Ключевые слова: экзогенные наночастицы; оксид алюминия; примеси цветных металлов; расплавы на основе кобальта; олово; сурьма; поверхностное натяжение; плотность.

Для развития физико-химических основ взаимодействия экзогенных наноразмерных частиц тугоплавких фаз (НЧТФ) с высокотемпературными металлическими расплавами триады железа необходимы новые знания об их влиянии на структурные свойства последних. При этом достаточно большое число литературных источников посвящено процессам инокулирования с использованием ультрадисперсных или наноразмерных порошков в сплавах триады железа. Краткий обзор литературных данных по этой тематике представлен в части I нашей статьи [1]. Рассмотренные данные подтверждают актуальность использования НЧТФ для повышения служебных свойств изделий. Однако в них недостаточно сведений о влиянии НЧТФ на физико-химические и в том числе структурные свойства металлических расплавов триады железа. Также в данных

работах практически отсутствует рассмотрение взаимодействия НЧТФ с поверхностно-активными веществами (ПАВ) в расплавах и возможного влияния этого взаимодействия на перераспределение НЧТФ в металле. Например, в работе [2] предположили, что при переходе в металл сварочной ванны наночастицы адсорбируют на своей поверхности ПАВ – кислород, серу или другие соединения. По мнению авторов [2] под влиянием циркуляционного течения сформированные комплексы НЧТФ-ПАВ распределяются в периферийной области сварочной ванны и в охлажденном слое формируют кластеры, служащие дополнительными центрами кристаллизации, что способствует как модифицированию наплавленного металла, так и повышению его эксплуатационных свойств. В работе [3] проведено численное моделирование процесса модифицирования поверхностного слоя металла НЧТФ с помощью импульсного лазерного излучения при разных количествах ПАВ в металле. В результате показано, что ПАВ существенно влияют на процессы модифицирования и что обработ-

¹См. часть I. Гетерофазное взаимодействие // Металлы. 2022. №5. С. 68—75.

²Работа выполнена по государственному заданию № 075-00715-22-00.

ка поверхности металла с учетом присутствия ПАВ в расплаве может способствовать проникновению большого количества модифицирующих частиц на значительную глубину. Как следствие, это должно привести к измельчению структурных составляющих затвердевшего металла и повышению его однородности.

Отметим, что весьма обширна литература, посвященная взаимодействию НЧТФ с ПАВ в водных и органических растворах [4–8]. Например, в работе [4] исследовали адсорбцию анионного ПАВ — додецилбензолсульфоната натрия из водного раствора на гидрофильной поверхности наночастиц оксидов алюминия и железа. Показано, что наиболее вероятным механизмом адсорбции является адсорбция молекул ПАВ всей своей длиной на начальной стадии процесса и самоассоциация ПАВ с образованием полумицеллярных агрегатов на последующих стадиях. Численное моделирование процесса зарождения и роста наночастиц в присутствии ПАВ, проведенное в работе [5], показало, что молекулы ПАВ адсорбируются на поверхности наночастиц и замедляют их рост в пересыщенном растворе. Также показано, что при увеличении концентрации ПАВ уменьшается средний размер частиц, увеличивается их число и сокращается ширина распределения.

Ранее нами были изучены структурные свойства расплавов Fe-Sn [9], Fe-Sb [10] и Ni-Sn [11] после гетерофазного взаимодействия НЧТФ (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiN и MgAl_2O_4) с примесями цветных металлов (ПЦМ). Исследования методом большой капли поверхностного натяжения и плотности расплава показали, что введение НЧТФ в большинстве случаев привело к инверсии температурного коэффициента поверхностного натяжения и изменению степени разрыхленности (компрессии/декомпрессии) расплава. С позиций квазихимической теории металлических расплавов это свидетельствует о разном влиянии ансамблей $\text{Me}+(\text{НЧТФ}-\text{ПЦМ})$ на кластерное строение расплава и его поверхностные свойства.

Таким образом, очевидна необходимость дальнейших исследований физико-химических закономерностей взаимодействия НЧТФ с ПАВ в расплавах триады железа и влияния данного взаимодействия на изменение структурных свойств. Это позволит более

полно оценить влияние НЧТФ на улучшение свойств металла в результате как процессов инокулирования при кристаллизации металла, так и рафинирования расплава от вредных ПАВ-примесей, в том числе и от проявляющих поверхностно-активные свойства ПЦМ.

В части I данной работы [1] изучалось гетерофазное взаимодействие НЧТФ Al_2O_3 ($d_{\text{ср}}=41$ нм) с ПАВ (ПЦМ — Sn или Sb) в расплавах кобальта и экспериментально подтверждена гипотеза об адсорбционном механизме взаимодействия НЧТФ с ПЦМ, проявляющими поверхностно-активные свойства в расплаве кобальта. При исследовании кинетики рафинирования модельных сплавов³ Co-Sn(0,0551%) и Co-Sb(0,0502%) получены следующие значения степени удаления олова и сурьмы: до 30 отн.% Sn в системе Co-Sn- Al_2O_3 и до 26 отн.% Sb в системе Co-Sb- Al_2O_3 при изотермической выдержке от 1 до 40 мин. Показано, что удаление ПЦМ с учетом результатов термодинамического анализа и опытов без введения НЧТФ — следствие образования ансамблей $\text{Co}+(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn}$ или $\text{Sb})$, которые при удалении на границу раздела фаз Ме-газ/шлак/огнеупор взаимодействуют с капиллярным огнеупорным материалом (подробно см. в работе [1]). При удалении из металла части ансамблей реализуется процесс его рафинирования от вредных ПАВ, а остающаяся часть ансамблей будет влиять на структурные свойства расплавов.

Настоящая работа — продолжение исследований взаимодействия НЧТФ с модельными расплавами триады железа, и ее цель — изучение влияния гипотетических ансамблей, образовавшихся при гетерофазном взаимодействии НЧТФ с ПАВ, на структурные свойства расплавов кобальта. Оценка влияния ансамблей на изменение поверхностного натяжения и плотности расплава рассматривается как доказательство присутствия НЧТФ в металле и участия в процессах адсорбции/десорбции олова или сурьмы при их взаимодействии с НЧТФ.

Материалы и методика исследования. Влияние ансамблей на изменение структурных свойств расплава изучали на образцах металла, использованных при исследовании гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПАВ

³Здесь и далее в статье содержание элементов в мас. %.

(ПЦМ) в вакуумной индукционной печи (ВИП). Приведем краткое описание процесса выплавки образцов из ч. I [1]. В исследовании использовали полученные плазменно-химическим методом НЧТФ Al_2O_3 с удельной поверхностью $36,4 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц $d_{\text{ср}} = 41 \text{ нм}$. После приготовления композиционного материала $\text{Co}(97,5\%) + \text{Al}_2\text{O}_3(2,5\%)$ в планетарной мельнице его брикетировали и рафинировали от кислорода в среде водорода при 800°C . Гетерофазное взаимодействие НЧТФ с ПЦМ (Sn или Sb) в модельных расплавах $\text{Co-Sn}(0,0551\%)$ и $\text{Co-Sb}(0,0502\%)$ реализовано в ВИП в смеси газов ($\text{He} + 10\% \text{ H}_2$) при давлении $0,2 \text{ МПа}$. Брикет с НЧТФ Al_2O_3 вводили без нарушения герметичности печи, далее следовали изотермическая выдержка от 60 до 2400 с (в зависимости от опыта) и кристаллизация металла со скоростью $50^\circ\text{C}/\text{с}$. Средняя температура эксперимента составила 1580°C . Содержание олова и сурьмы после опытов определяли на атомно-эмиссионном спектрографе с индуктивно-связанной плазмой.

Структурные свойства образцов после гетерофазного взаимодействия изучали, исследуя поверхностное натяжение (σ) и плотность (ρ) расплава методом большой капли с принудительным образованием капли жидкого металла в вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем. Печь с образцом металла массой 10 г юстировали с помощью теодолита FET 500. При давлении $p_{\text{Ar}} = 0,1 \text{ МПа}$ с помощью цифрового фотоаппарата фиксировали: плавление образца, формирование капли и ее равновесные положения в ходе нагрева каждые $20\text{--}25^\circ\text{C}$ вплоть до 1700°C . Полученные изображения обрабатывали с помощью ПО Drop ([12], расчет по методу Лапласа). Теория и практика метода представлены в работе [13]. Погрешность в определении σ и ρ не превышала $1,5\%$ и $0,5\%$, соответственно.

Результаты опытов и их обсуждение. Опыты проведены с материалами пяти составов: Co; Co-Sn($0,0530\%$); Co-Sb($0,0480\%$); Co-Sn- Al_2O_3 (41 нм) и Co-Sb- Al_2O_3 (41 нм). Всего проанализировано около 400 фотографий жидкой капли. Полученные уравнения и результаты расчетов по ним приведены в таблице. По данным о плотности ρ расплавов всех серий опытов оценивали степень разрыхленности β (компрессии/декомпрессии) при повышении температуры T на 100 К : $\beta = (\rho^{1823} - \rho^{1923}) / \rho^{1823}$, отн. %.

Поверхностное натяжение. Приведенные в таблице экспериментальные данные о поверхностном натяжении для ряда опытов с кобальтом и системами Co-Sn($0,053\%$) и Co-Sb($0,048\%$) представлены в виде политерм на фиг. 1 и 2. В кобальте содержание кислорода $[\text{O}] = 0,0012\%$, а в системах Co-Sn и Co-Sb — $0,0014$ и $0,0019\%$. Опыты с кобальтом проводили, используя газовые фазы $\text{He} + 10\% \text{ H}_2$ и Ar при давлении $0,1 \text{ МПа}$, а опыты с системами Co-Sn и Co-Sb — только в среде Ar при том же давлении. Результаты показали, что присутствие ПЦМ в кобальте привело к уменьшению значений σ при 1873 К на $5,6$ и $8,7$ отн.% соответственно в системах Co-Sn и Co-Sb (1848 мН/м — Co, 1745 мН/м — Co-Sn и 1688 мН/м — Co-Sb). Это подтверждает, что ПЦМ (Sn и Sb) в расплавах кобальта, как и в расплавах железа или никеля, проявляют поверхностно-активные свойства — понижают поверхностное натяжение.

Для подтверждения надежности полученных данных на фиг. 2 наряду с нашими данными представлены результаты по кобальту из ряда источников ([14, 15]). Уравнение, описывающее прямую 1 на фиг. 2, получено В.Ж. Кеене [15] путем объединения результатов 24 работ разных авторов. Отметим удовлетворительное согласие наших данных с литературными результатами. Коэффициент $\partial\sigma/\partial T = -0,28$ (опыт 1-1) и $-0,31$ (опыт 1-2); его значение также удовлетворительно совпадает с литературными данными [14, 15] (от $-0,17$ до $-0,49$) и значением в уравнении Кеене ($-0,34$) [15], а разброс данных объясняется различием методик исследований в указанных работах и влиянием аппаратных факторов.

Литературные источники о поверхностном натяжении расплавов Co-Sn и Co-Sb (далее Co-Sn/Sb) немногочисленны и относятся к высоким концентрациям ПЦМ в металле. Например, в работе [16] исследовали поверхностное натяжение расплава Co-Sn при содержании $10\text{--}100 \text{ ат.}\%$ Sn. Отмечено, что добавление $10 \text{ ат.}\%$ Sn приводит к резкому уменьшению значений σ с 1885 до 1150 мН/м , что также подтверждает поверхностно-активные свойства олова. Данных о влиянии примесных содержаний олова или сурьмы на величину σ расплавов кобальта в литературе не найдено.

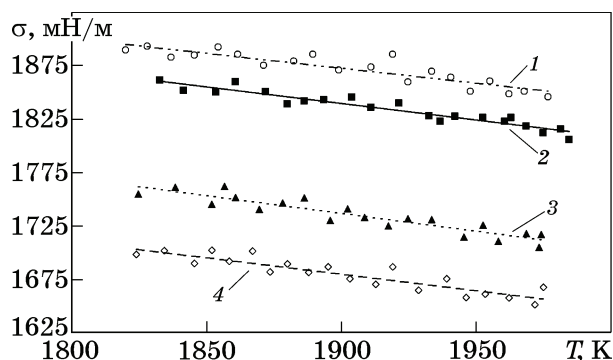
На фиг. 3 представили типичные политермы поверхностного натяжения для систем

Результаты измерения поверхностного натяжения σ и плотности ρ систем на основе кобальта после гетерофазного взаимодействия НЧТФ с ПЦМ при разной длительности выдержки τ в ВИП

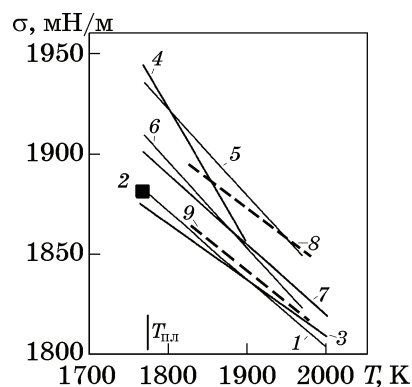
Серия и номер опыта	Система	τ , с	Sn или Sb, %	$\sigma = f(T)$	σ^{1873K}	$\rho = f(T)$	ρ^{1873K}	β , отн. %
				мН/м		г/см ³		
1-1	Co ^{1*}	1200	—	2405–0,280T	1881	8,839–0,00070T	7,53	0,93
1-2	Co ^{2*}	1200	—	2431–0,311T	1848	8,886–0,00073T	7,52	0,97
2-1	Co-Sn	1200	0,053	2371–0,334T	1745	9,211–0,00085T	7,62	1,11
3-1	Co-Sn-Al ₂ O ₃ (41 нм)	60	0,047	1956–0,133T	1707	9,233–0,00086T	7,62	1,12
3-2		180	0,042	2049–0,172T	1727	9,046–0,00079T	7,57	1,04
3-3		300	0,043	1921–0,097T	1739	8,543–0,00051T	7,59	0,67
3-4		600	0,039	1855–0,059T	1744	8,686–0,00059T	7,58	0,78
3-5		900	0,042	1612+0,079T	1760	9,345–0,00090T	7,66	1,17
3-6		1200	0,040	1512+0,124T	1744	9,324–0,00087T	7,69	1,12
3-7		1800	0,039	1458+0,170T	1776	9,041–0,00075T	7,64	0,98
3-8		2400	0,038	1613+0,097T	1795	9,201–0,00082T	7,67	1,06
4-1	Co-Sb	1200	0,048	2267–0,309T	1688	9,086–0,00085T	7,49	1,13
5-1	Co-Sb-Al ₂ O ₃ (41 нм)	60	0,040	1923–0,121T	1696	9,118–0,00088T	7,47	1,17
5-2		180	0,041	1927–0,107T	1727	9,222–0,00090T	7,54	1,19
5-3		300	0,039	1500+0,122T	1729	9,725–0,00115T	7,57	1,51
5-4		600	0,037	1249+0,245T	1708	9,426–0,00096T	7,63	1,25
5-5		900	0,038	1352+0,196T	1719	9,244–0,00089T	7,58	1,17
5-6		1200	0,039	1330+0,218T	1738	8,918–0,00072T	7,57	0,95
5-7		1800	0,038	1541+0,112T	1751	9,390–0,00092T	7,67	1,19
5-8		2400	0,037	1675+0,054T	1776	9,431–0,00093T	7,69	1,20

^{1*}Опыт проводился в среде смеси газов (He+10% H₂).

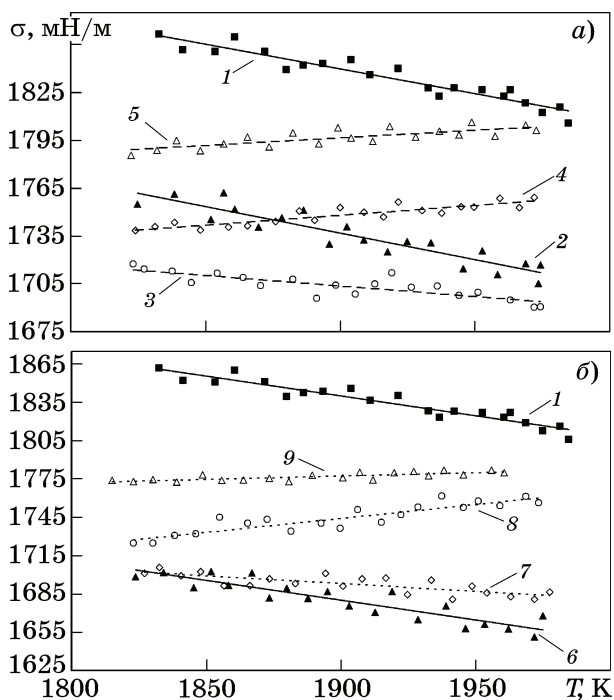
^{2*}Опыт проводился в среде высокочистого аргона.



Фиг. 1. Политермы поверхностного натяжения расплавов (см. таблицу): 1 — Co в среде He+10% H₂ (опыт 1-1); 2 — Co в среде Ar (опыт 1-2); 3 — Co-Sn(0,053%) (опыт 2-1); 4 — Co-Sb(0,048%) (опыт 4-1)



Фиг. 2. Политермы поверхностного натяжения кобальта: 1–7 — по литературным данным [14, 15] (уравнения: 1 — Keene; 2 — Vinet; 3 — Egrу; 4 — Lee; 5, 6 — Brooks; 7 — Mills); 8, 9 — результаты нашей работы (8 — Co в среде He+10% H₂ (опыт 1-1); 9 — Co в среде Ar (опыт 1-2))

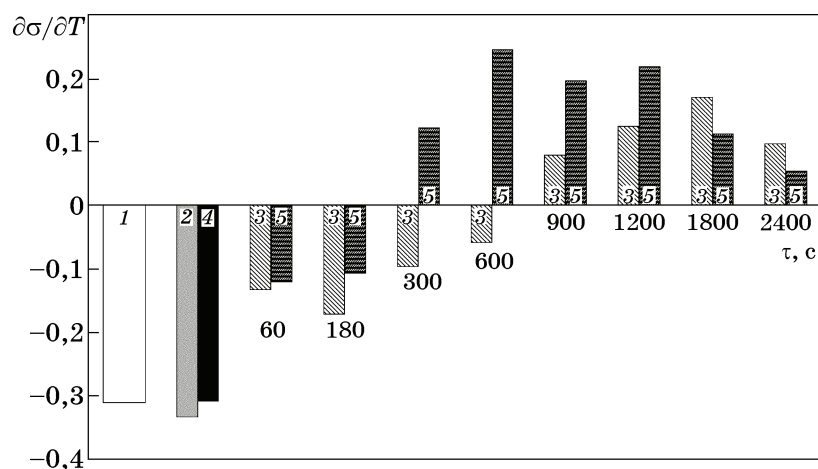


Фиг. 3. Политермы поверхностного натяжения систем $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$ (б) после гетерофазного взаимодействия при разной длительности выдержки в ВИП (см. таблицу): 1 — Co (опыт 1-2); 2 — Co-Sn(0,053%) (опыт 2-1); 3—5 — $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ с выдержками в течение 60, 1200 и 2400 с соответственно (опыты 3-1, 3-6 и 3-8); 6 — Co-Sb(0,048%) (опыт 4-1); 7—9 — $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$ с выдержками в течение 60, 1200 и 2400 с соответственно (опыты 5-1, 5-6 и 5-8)

Co-Sn/Sb после введения НЧТФ Al_2O_3 . С целью сравнения влияния длительности τ гетерофазного взаимодействия в ВИП (см. первый этап исследования [1]) на фиг. 3 зависимости представили при минимальном, про-

межуточном и максимальном значениях τ в ВИП (60, 1200 и 2400 с, см. в таблице). Анализ результатов показал следующее. Во-первых, введение НЧТФ приводит к инверсии значений $\partial\sigma/\partial T$, т.е. к существенному изменению поверхностных свойств расплавов. Во-вторых, отмечается разнонаправленное изменение поверхностного натяжения систем $\text{Co-Sn/Sb-Al}_2\text{O}_3$ при увеличении длительности выдержки в ВИП. При 1873 К в расплавах $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ при малых значениях τ поверхностное натяжение уменьшается на 2,2 отн. % (1707 мН/м) относительно значения для исходной системы Co-Sn (1745 мН/м), но при увеличении длительности выдержки τ значения σ становятся близкими к исходным, возрастая на 2,8 отн. % (1795 мН/м после выдержки 2400 с, см. таблицу). В расплаве $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$ отмечен рост значений σ от 2,3 до 5,2 отн. % (с 1727 до 1776 мН/м) с увеличением длительности выдержки в ВИП по сравнению с системой Co-Sb (1688 мН/м, см. таблицу). В-третьих, фиксируется разный темп изменения значений $\partial\sigma/\partial T$ при увеличении длительности выдержки в ВИП (фиг. 4): при минимальной длительности (60 с) величина $\partial\sigma/\partial T$ отрицательная (–0,133 и –0,121 в расплавах $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$ соответственно), но при увеличении τ до 300—900 с отмечается изменение знака $\partial\sigma/\partial T$ (см. фиг. 4 и таблицу).

В части I нашей работы [1] показано, что наблюдается существенное изменение степени удаления ПЦМ в зависимости от длительности выдержки в ВИП: значения $\Delta\alpha$ при $\tau = 60$ —600 с составляли 12,8 и 6,9 отн. %



Фиг. 4. Зависимость температурного коэффициента $\partial\sigma/\partial T$ поверхностного натяжения от длительности изотермической выдержки в ВИП (см. таблицу): 1 — Co (опыт 1-2); 2 — Co-Sn (опыт 2-1); 3 — $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ (опыты 3-1 — 3-8); 4 — Co-Sb (опыт 4-1); 5 — $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$ (опыты 5-1 — 5-8)

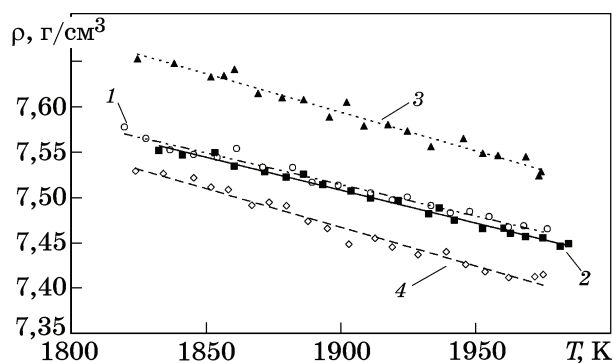
соответственно в расплавах $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$, а при $\tau = 900\text{—}2400$ с значения $\Delta\alpha$ не превышали 2,8 отн.% для обеих систем. Предположили, что перераспределение ансамблей в расплаве и их взаимодействие с огнеупорным материалом — процесс двустадийный [1] и что неудалившиеся ансамбли, образовавшиеся во время плавки в ВИП, сохраняют свою структуру, причем она существенно зависит от длительности выдержки. На первой стадии интенсивно идут процессы образования ансамблей и их взаимодействия с огнеупорным материалом, но сохраняется преобладающее влияние поверхностно-активных свойств олова и сурьмы. На второй стадии при длительных выдержках в ВИП содержание ПЦМ существенно не изменяется и, вероятнее всего, происходят агломерация ансамблей $\text{Co}+(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sn/Sb})$, изменение их структуры и последующее снижение влияния ПЦМ на поверхностные свойства.

В связи с этим рассмотрели изменение абсолютных значений σ в интервале температур 1823—1973 К и обнаружили, что для обеих систем $\text{Co-Sn-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-Sb-Al}_2\text{O}_3$ характерны общие закономерности изменения значений σ в зависимости от температуры и длительности гетерофазного взаимодействия в ВИП. При низких температурах значения σ расплавов с НЧТФ немного отличаются от таковых для исходных систем Co-Sn/Sb , что, как уже было сказано, может указывать на преобладающее влияние ПЦМ в составе ансамблей на изменение поверхностных свойств. Но при повышении температуры различие значений σ для систем $\text{Co-(Sn/Sb)-Al}_2\text{O}_3$ и Co-(Sn/Sb) существенно возрастает. При этом значения σ стремятся к значениям для чистого кобальта (см. фиг.3). Это может быть связано как с уменьшением поверхностно-активных свойств олова и сурьмы в составе ансамблей при изменении их структуры, так и с взаимодействием ансамблей с керамической подложкой и уменьшением их влияния на поверхностные свойства, что требует дальнейших исследований.

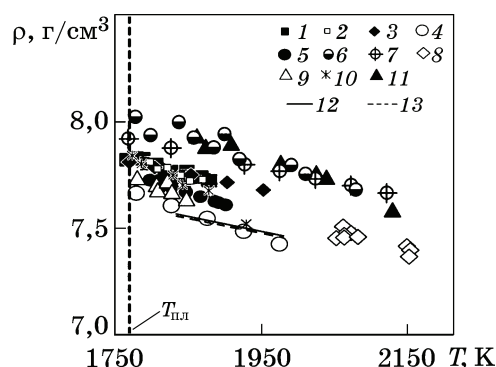
Плотность расплавов. Значения плотности ρ связаны со многими физико-химическими свойствами расплавов: с их структурой, сжимаемостью, теплоемкостью. Показатель ρ входит в формулы поверхностного натяжения σ , динамической вязкости и др. Известно, что металлы с наиболее компактной упаковкой кристаллической решетки

характеризуются большим увеличением объема при плавлении [17] и последующим его увеличением при повышении температуры. Экспериментальные данные о плотности Co , $\text{Co-Sn}(0,053\%)$ и $\text{Co-Sb}(0,048\%)$ представлены на фиг. 5, 6 и в таблице. Для подтверждения надежности этих значений на фиг. 6 представлены литературные результаты [18] и наши данные. Сравнение показывает удовлетворительное их согласие как по абсолютным величинам, так и по значениям температурного коэффициента. Незначительное различие, вероятно, связано с влиянием вредных примесей, а также неоднозначным взаимодействием расплавов с материалом керамической подложки.

Анализ результатов двойных систем Co-(Sn/Sb) показал (см. фиг. 5), что наблюдается разнонаправленное влияние ПЦМ на ρ



Фиг. 5. Политермы плотности приведенных в таблице систем: 1 — Co в среде $\text{He}+10\% \text{H}_2$ (опыт 1-1); 2 — Co в среде Ar (опыт 1-2); 3 — $\text{Co-Sn}(0,053\%)$ (опыт 2-1); 4 — $\text{Co-Sb}(0,048\%)$ (опыт 4-1)



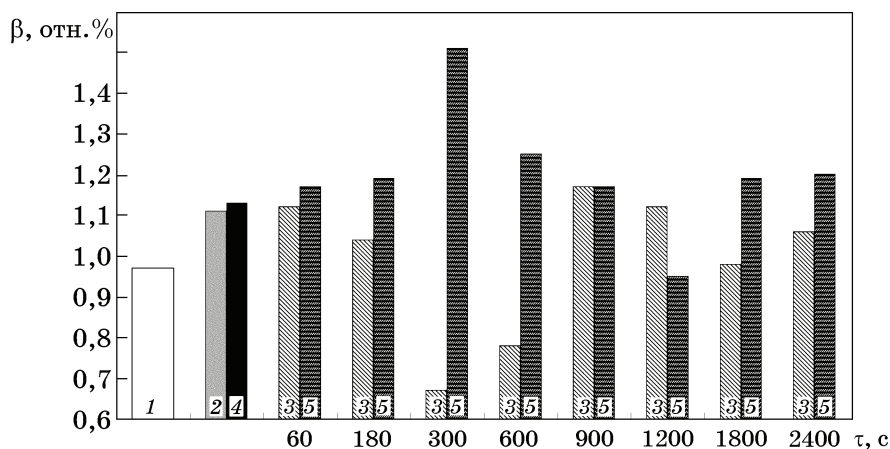
Фиг. 6. Политермы плотности кобальта: 1 — 11 — по литературным данным [18] (в том числе: 1 — Brillo; 2 — Sato; 3 — Stankus; 4 — Lucas; 5 — Watanabe; 6 — Levin; 7 — Shergin; 8 — Saito; 9 — Froberg and Weber; 10 — Vertman; 11 — Kirshenbaum and Cahill); 12, 13 — результаты нашей работы: соответственно опыты 1-1 и 1-2 для Co в средах $\text{He}+10\% \text{H}_2$ и Ar

расплава. В системе Co-Sn(0,053%) плотность возрастает на 1,3 отн. %: при 1873 К $\rho = 7,52$ и $7,62 \text{ г/см}^3$ для систем Co и Co-Sn. В системе Co-Sb(0,048%), наоборот, при 1873 К отмечено уменьшение значений ρ до $7,49 \text{ г/см}^3$ (на 0,4 отн. %). Отметим, что сравнение по экспериментальным уравнениям проводили после обработки более 20 значений для каждого опыта (фиг. 5). Увеличение ρ в системе Co-Sn отмечено также в работе [16], где при начальном содержании 13,5 ат.% Sn значение ρ при 1823 К увеличилось на 1,6 отн. % ($7,60$ и $7,72 \text{ г/см}^3$ для Co и Co-Sn соответственно), а при 80 ат.% Sn оно снизилось до $6,36 \text{ г/см}^3$.

Сравнение абсолютных значений ρ систем Co-(Sn/Sb)- Al_2O_3 показало незначительное изменение плотности после ввода НЧТФ, сопоставимое с погрешностью эксперимента: до 0,9 отн. % в системе Co-Sn- Al_2O_3 и до 1,3 отн. % в системе Co-Sb- Al_2O_3 . Поэтому для более детального исследования влияния ансамблей на изменение плотности расплава оценили степень разрыхленности β (см. таблицу) при повышении температуры на 100°C . Полученные результаты представили на фиг. 7. Видно, что наблюдается разнонаправленное изменение $\beta = f(\tau)$, которое характеризуется минимальным для системы Co-Sn- Al_2O_3 и максимальным для системы Co-Sb- Al_2O_3 экстремумом при выдержке 300 с. При этом в системе Co-Sn- Al_2O_3 в большинстве случаев наблюдается уменьшение значений β (компрессия), а в системе Co-Sb- Al_2O_3 , наоборот, увеличение значений β (декомпрессия). Эти зависимости указывают на разные структуры расплавов. С учетом ква-

зихимической теории строения металла предположили, что в результате адсорбции атомов примеси на поверхности НЧТФ строение кластеров изменяется [19] как в объеме металла, так и на границе НЧТФ/расплав. Обладающие разными поверхностно-активными свойствами и разной силой связи с атомами матрицы ПЦМ в кобальте [20, 21] в результате образования ансамблей Co+(Al_2O_3 -Sn/Sb) оказывают разное влияние на изменение структуры кластерного строения металла, что приводит к компрессии/декомпрессии расплава. Наибольшие изменения в обеих системах наблюдали при выдержке в ВИП в течение 300 с (уменьшение на 39 отн.% в системе Co-Sn- Al_2O_3 и увеличение на 33 отн.% в системе Co-Sb- Al_2O_3), что может указывать на формирование сложных структур ансамблей в металле при данных выдержках.

Таким образом, очевидно существенное изменение структурных свойств расплавов после ввода НЧТФ Al_2O_3 . Кроме того, при кристаллизации в ВИП отмечается полное или частичное сохранение структуры ансамблей, которые в дальнейшем оказывают влияние на структурные свойства расплавов. Представленные данные получены впервые и могут быть использованы при исследовании взаимодействия НЧТФ с вредными примесями ПАВ в сплавах кобальта и изучении распределения наночастиц в них. Все это способствует комплексному применению НЧТФ как рафинирующих и модифицирующих добавок, что послужит основанием для совершенствования технологии рафинирования сплавов кобальта и улучшения их эксплуатационных свойств.



Фиг.7. Зависимость степени разрыхленности β от длительности изотермической выдержки в ВИП (см. таблицу): 1 — Co (опыт 1-2); 2 — Co-Sn (опыт 2-1); 3 — Co-Sn- Al_2O_3 (опыты 3-1 — 3-8); 4 — Co-Sb (опыт 4-1); 5 — Co-Sb- Al_2O_3 (опыты 5-1 — 5-8)

Выводы. 1. Метод большой капли применен при изучении поверхностного натяжения и плотности расплавов систем Co, Co-(Sn/Sb) и Co-(Sn/Sb)-Al₂O₃ в зависимости от длительности выдержки в ВИП. Выявлены факт инверсии температурного коэффициента поверхностного натяжения, а также существенное влияние длительности выдержки в ВИП на изменение структурных свойств.

2. При рассмотрении в рамках квазихимической теории металлических расплавов влияния ансамблей Co+(Al₂O₃-Sn/Sb) на плотность расплава получено, как правило, уменьшение разрыхленности (до 39 отн.%) в системе Co-Sn-Al₂O₃ и ее увеличение (до 33 отн.%) в системе Co-Sb-Al₂O₃, что свидетельствует об изменении кластерного строения расплавов.

3. Полученные результаты могут быть использованы в дальнейшем для исследования взаимодействия НЧТФ с вредными ПАВ-примесями (примеси цветных металлов) в кобальтовых жаропрочных и специальных сплавах.

Авторы благодарят А.А. Ракитина за помощь в работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Анушкин, С.Н. Исследование взаимодействия экзогенных нанофаз оксида алюминия с оловом и сурьмой в расплавах кобальта. I. Гетерофазное взаимодействие / С.Н. Анушкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2022. №5. С. 68—75.
2. Соколов, Г.Н. Механизм влияния ультрадисперсных тугоплавких компонентов, содержащихся в сварочных материалах, на формирование структуры наплавленного металла / Г.Н. Соколов, В.И. Лысак, И.В. Зорин, А.А. Артемьев, Ю.Н. Дубцов, А.А. Антонов, С.К. Елсуков // *Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та*. 2016. №9 (188). С. 116—120.
3. Попов, В.Н. Численная оценка режимов модифицирования поверхностного слоя металла лазерным импульсом при наличии поверхностно-активного вещества в расплаве / В.Н. Попов, А.Н. Черепанов // *Теплофизика и аэромеханика*. 2017. Т.24. № 5. С. 801—808.
4. Мансуров, Р.Р. Энтропийная природа адсорбции додецилбензосульфата натрия на наночастицах оксидов алюминия и железа в водной среде / Р.Р. Мансуров, А.П. Сафронов, Н.В. Лакиза // *ЖФХ*. 2016. Т.90. № 6. С. 890—895.
5. Большагин, Е.Ю. Кинетика зарождения и роста наночастиц металлов в присутствии ПАВ / Е.Ю. Большагин, В.И. Ролдугин // *Коллоидный журн.* 2012. Т.74. №6. С. 680—686.
6. Шумакова, А.А. Изучение возможности адсорбции ионов тяжелых металлов на наночастицах / А.А. Шумакова // *Здоровье населения и среда обитания*. 2018. №11 (308). С. 46—49.
7. Younis, A.M. Efficient removal of La(III) and Nd(III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles / A.M. Younis, A.V. Kolesnikov, A.V. Desyatov // *Amer. J. Anal. Chem.* 2014. V. 5. P. 1273—1284.
8. Селютин, А.А. Синтез и характеристика нанорегулярных сорбентов на основе оксида циркония / А.А. Селютин, П.Д. Колоницкий, Н.Г. Суходолов, Е.В. Шрейнер, Н.В. Краснов, Е.П. Подольская // *Научное приборостроение*. 2013. Т. 23. № 1. С. 115—122.
9. Анушкин, С.Н. Взаимодействие экзогенных тугоплавких нанофаз с оловом, растворенным в жидком железе / С.Н. Анушкин, В.Т. Бурцев, А.В. Самохин // *Металлы*. 2014. №5. С. 20—27.
10. Бурцев, В.Т. Взаимодействие экзогенных тугоплавких нанофаз с сурьмой, растворенной в жидком железе / В.Т. Бурцев, С.Н. Анушкин, А.В. Самохин // *Металлы*. 2017. №4. С. 27—35.
11. Анушкин, С.Н. Влияние экзогенных нанофаз оксида циркония на структурные свойства расплавов никеля, содержащих серу и олово / С.Н. Анушкин // *Металлы*. 2017. №6. С. 52—61.
12. Krylov, A.S. Software package for determination of surface tension of liquid metals / A.S. Krylov, A.V. Vvedensky, A.M. Katsnelson, A.F. Tugovikov // *J. Non-Crystall. Solids*. 1993. V. 845. P. 156—158.
13. Найдич, Ю.В. Метод «большой капли» для определения поверхностного натяжения и плотности расплавленных металлов при высоких температурах / Ю.В. Найдич, В.И. Еременко // *ФММ*. 1961. Т. 11. №6. С. 883—888.
14. Mills, K.C. Review of surface tension data for metallic elements and alloys: Pt. 1. Pure metals / K.C. Mills, Y.C. Su // *Intern. Mater. Rev.* 2006. V.51. №6. P. 329—351.
15. Keene, B.J. Review of data for the surface tension of pure metals / B.J. Keene // *Intern. Mater. Rev.* 1993. V.38. №4. P. 157—192.
16. Еременко, В.Н. Поверхностное натяжение и плотность жидких сплавов системы Co-Sn / В.Н. Еременко, Ю.В. Найдич, М.И. Василиу // *Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии : сб. статей. — Киев : Изд-во АН УССР*. 1963. С. 119—124.
17. Арсентьев, П.П. Физико-химические методы исследования металлургических процессов / П.П. Арсентьев, В.В. Яковлев, М.Г. Крашенинников, Л.А. Пронин, Е.С. Филиппов. — М. : Металлургия, 1988. 510 с.
18. Assael, M.J. Reference data for the density and viscosity of liquid cadmium, cobalt, gallium, indium, mercury, silicon, thallium, and zinc / M.J. Assael, I.J. Armyra, J. Brillo, S.V. Stankus, J. Wu, W.A. Wakeham // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2012. V.41. №3. P. 1—16. Art. 033101.
19. Баум, Б.А. Жидкая сталь / Б.А. Баум, Г.А. Хасин, Г.В. Тягунов, Е.А. Клименков, Ю.А. Базин, Л.В. Коваленко, В.Б. Михайлов, Г.А. Распопова. — М. : Металлургия, 1984. 208 с.
20. Jiang, M. A thermodynamic assessment of the Co-Sn system / M. Jiang, J. Sato, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida // *Comput. Coupl. Phase Diagrams Thermochem.* 2004. V.28. №2. P. 213—220.
21. Ivanov, M.I. Thermal chemistry and short-range order in Co-Sb melts / M.I. Ivanov, J.-C. Tedenac, M.V. Bulanova, V.V. Berezutskii // *Powder Met. Metal Ceram.* 2007. V.46. №5—6. P. 285—290.