

УДК 669.046.516

**ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ УЛЬТРА- И НАНОДИСПЕРСНЫХ
МОДИФИКАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИМ
СИНТЕЗОМ**

В. Т. Калинин, В. Е. Хрычков, А. А. Кондрат
Национальная металлургическая академия Украины

Постановка и анализ проблемы

Выход из строя крупных деталей металлургического оборудования (прокатных валков, изложниц, багерных насосов) обусловлен литейными дефектами, и прежде всего, неудовлетворительной макро- и микроструктурой чугуна. Одним из перспективных способов, позволяющих повысить качество массивных отливок, является инокулирующее модифицирование ультра- и нанодисперсными материалами. Это направление позволяет качественно изменить технологию модифицирования: сократить требуемое количество модификатора, повысить эффективность и полноту протекания процессов в расплаве. Основными причинами, препятствующими широкому распространению инокулирующего модифицирования в практике литейного производства, является нестабильность достигаемого эффекта, обусловленная чувствительностью не только к условиям плавки и заливки, но и к процессам коагуляции, растворения, распределения частиц модификаторов в объеме расплава. Кроме того, в работах П. Д. Данкова [1] было показано, что кристаллизация одного вещества на поверхности другого возможна тогда, когда расположение атомов или ионов на подложке такое же или близкое (при разнице не более 15 %) к формирующейся на ней грани зарождающегося кристалла. Следовательно, зная кристаллическую структуру наночастицы и зарождающейся фазы, можно прогнозировать, будет ли ориентированно кристаллизоваться эта фаза на частице модификатора и по какой схеме, а также оценить влияние адсорбционной активности наночастиц на скорость кристаллизационных процессов.

Цель работы

Исследовать кристаллографическую структуру ультра- и наночастиц модификаторов и применить полученные данные при разработке высокоэффективных модификаторов для обработки чугунных расплавов.

Изложение основного материала исследований

Ультра- и нанодисперсные модификаторы получают на специальных высокочастотных установках методом плазмохимического синтеза [2], в которых для генерации плазмы используются вихревые индукционные плазмотроны с газовой стабилизацией разряда. Исходные материалы дозированно вводятся в зону потока азотной плазмы с температурой 5500–7500 °С. При этом происходит нагрев, плавление, испарение введенных материалов и их соответствующее химическое взаимодействие. Синтезированная газопорошковая смесь из плазмохимического реактора поступает через теплообменники в камеру улавливания, а затем через лакировочно-защитную систему в съемные контейнеры. На установках плазмохимического синтеза можно получать ультра- и нанодисперсные

порошки карбидов, карбонитридов, нитридов и силицидов различных элементов (Si, Ti, Al, Zn, V, W, Mo, Mg и др.), а также порошки чистых металлов.

Переход материала в ультра- (менее 1000 нм) и нанодисперсное (менее 100 нм) состояние при уменьшении размера частиц резко увеличивает адсорбционную и каталитическую активность системы [3], так как значительно возрастает доля поверхности по отношению к общему объему частиц. Резкое увеличение поверхностной энергии при переходе частицы в нанодисперсное состояние и изменение термодинамических условий фазовых равновесий приводит к появлению в них таких явлений как высокотемпературная сверхпроводимость [4], суперпарамагнитное и аморфное состояния [4; 5] происходит смещение температур фазовых превращений [6] и, наконец, значительно усиливаются и реакционно-окислительные процессы.

Формирование окисла на поверхности наночастиц сходно с образованием слоев побежалости на поверхности массивных твердых тел. На начальной стадии окисел не является стехиометрическим и не обладает характерной для него кристаллической решеткой, образуя «псевдоморфную» оболочку. При этом связь оболочки и внутренней области является когерентной. Процесс образования такой оболочки протекает, как показывают электронномикроскопические исследования, очень быстро. На практике даже при специальных условиях хранения порошков чистая поверхность частиц быстро закрывается адсорбированным слоем, резко понижающим поверхностную энергию системы. Эта особенность, характерная для ультра- и нанопорошков, не позволяла использовать их в металлургии и машиностроении в качестве модификаторов. Поэтому важнейшей задачей при создании ультра- и нанодисперсных модификаторов является сохранение чистой поверхности, обеспечивающей высокую адсорбционную и каталитическую активность. Только в таком случае введенные в расплав частицы с учетом других требований (кристаллографических, размерно-концентрационных и др.) будут играть роль активных центров кристаллизации.

В результате экспериментальных и промышленных исследований разработан способ плакирования ультра- и нанопорошков путем нанесения на поверхность частиц после плазмохимического синтеза микрослоя твердых углеводородов метанового ряда [7]. Внешний вид плакированной частицы приведен на рисунке 1. Плакированные наномодификаторы на основе соединений SiC, TiCN, AlN и др., в отличие от неплакированных, можно длительное время хранить в негерметичных емкостях, так как защитный слой тормозит развитие окислительных процессов (рис. 2). Видно, что содержание кислорода в плакированном модификаторе в 8,0–8,5 раза ниже, чем в неплакированном, поэтому в течение 7–9 месяцев частицы плакированного модификатора сохраняют чистую активную поверхность.

Плакирование частиц ультра- и нанопорошков не только предохраняет от окисления, но и способствует повышению их кинетической и агрегативной устойчивости. Кинетическую устойчивость частиц в объеме расплава, их

способность удерживаться во взвешенном состоянии, не седиментируясь, усиливает барботаж микрообъемов расплава, создаваемый продуктами разложения внешнего плакированного слоя частиц. Барботаж микрообъемов расплава вокруг частиц увеличивает и агрегативную устойчивость, препятствуя слипанию частиц, особенно при выдержке чугуна в ковше.

Анализ электронномикроскопических изображений частиц модификаторов и их микродифракционных картин, полученных на просвечивающем электронном микроскопе, показал, что искусственно созданные плазмохимическим синтезом ультра- и нанодисперсные модификаторы принадлежат к твердым кристаллическим веществам. Карбид кремния (SiC) и карбонитрид титана (TiCN) сохранили способность к самоогранке плоскими гранями и представляют собой дискретные трехмерные системы. Способность синтезированных частиц самоограняться есть следствие кристаллографического внутреннего их строения, благодаря которому атомы частиц-кристалликов располагаются на определенных прямых (потенциальных ребрах) и плоскостях (потенциальных гранях кристалликов). Этому способствовала объемная конденсация плазменного газа после плазмохимического синтеза, позволяющая частицам иметь свободную кристаллизующуюся поверхность.

Анализ микродифракционных картин от частиц карбида кремния (SiC) позволил установить, что они по своей кристаллографической структуре относятся к гексагональной сингонии с параметрами: $a = 0,3080$ нм, $c = 1,004$ нм. Частицы этого карбида формируются чаще всего в виде шестигранных (рис. 3 а) или тригональных (рис. 3 б) призм малой высоты.

Электронномикроскопический анализ частиц карбонитрида титана (TiCN) показал, что они имеют кубическую решетку с параметром $a = 0,4250$ нм (рис. 4), у частиц TiC параметр $a = 0,4319$ нм, у TiN – $a = 0,4244$ нм.

Электронномикроскопические изображения частиц силицида магния (Mg_2Si) показали, что они имеют сферическую форму, особенно крупные. Иногда на мелких частицах можно предполагать некоторые признаки ограничения. Mg_2Si имеет гранецентрированную кубическую решетку с параметром $a = 0,6338$ нм.

Возможны и несколько другие формы частиц в зависимости от степени развития той или иной грани, ее преимущественной протяженности и т. д. В целом можно полагать, что огранка частиц стремится обеспечить максимальный объем при минимальной поверхностной энергии.

Кристаллографическая структура частиц не отличается от структуры массивных образцов. Отличие наблюдается лишь в параметрах решетки. На рисунке 5 приведена зависимость параметра решетки кобальта (Co) от размера частиц и значения параметра кубической решетки массивного кристалла.

Из приведенных данных следует, что у частиц Co размером 5–10 нм уменьшение параметра решетки составляет 0,005 нм. Аналогичные уменьшения наблюдаются и в соединениях кубической сингонии, только они выявляются при применяемых методах гораздо сложнее. Такое уменьшение

параметра решетки наночастиц Co вероятнее всего связано, в основном, со сжатием частиц силами поверхностного натяжения, хотя некоторые авторы связывают это с размерным изменением магнитных свойств наночастиц [8].

Химический состав ультра- и нанопорошков, используемых как модификаторы, приведен в таблице 1.

Таблица 1
Химический состав ультра- и нанодисперсных соединений

Наименование материала	Содержание элементов, % мас.									
	Si	Si своб.	C	C своб.	N	Al	Al своб.	Ti	Ti своб.	Mg
SiC	60–65	1,0–2,0	30–32	3,0–5,0	0,5–1,0	–	–	–	–	–
AlN	–	–	–	0,1–0,5	30–33	60–65	0,5–2,0	–	–	–
TiC	–	–	18–21	1,0–1,5	–	–	–	76–80	1,0–1,5	–
TiN	–	–	–	1,0–2,0	20–23	–	–	75–78	1,0–1,5	–
Ti(CN)	–	–	15–17	0,5–1,0	19–22	–	–	60–65	0,5–1,0	–
Mg ₂ Si	33–36	1,0–2,0	–	–	1,0–2,0	–	–	–	–	63–65
Mg ₃ N ₂	–	–	–	–	25–28	–	–	–	–	70–75

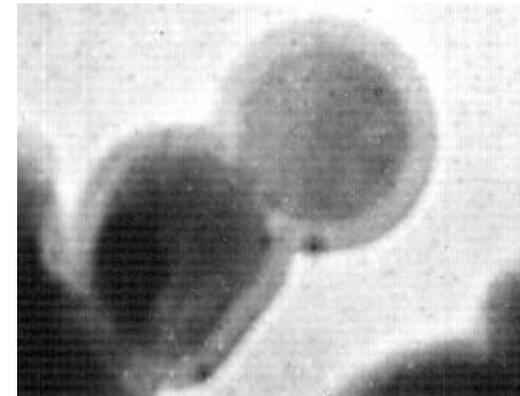


Рис. 1. Внешний вид плакированных частиц, x 200000.

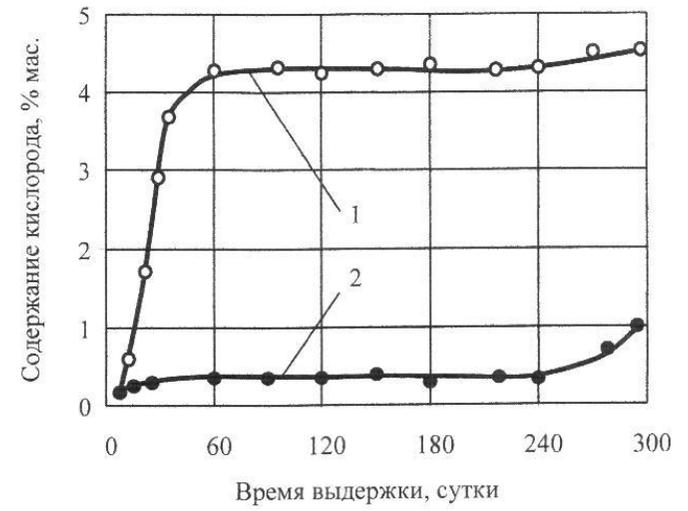


Рис. 2. Влияние времени выдержки наномодификатора в негерметичных емкостях на содержание в нем кислорода: 1 – неплакированный; 2 – плакированный.

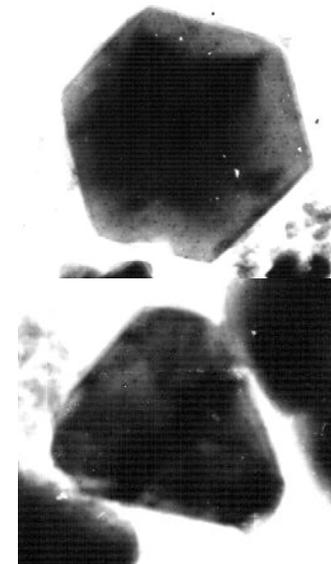


Рис. 3. Электронномикроскопическое изображение наночастиц карбида кремния, $\times 200000$.



Рис. 4. Электронномикроскопическое изображение наночастиц карбонитрида титана, x50000.

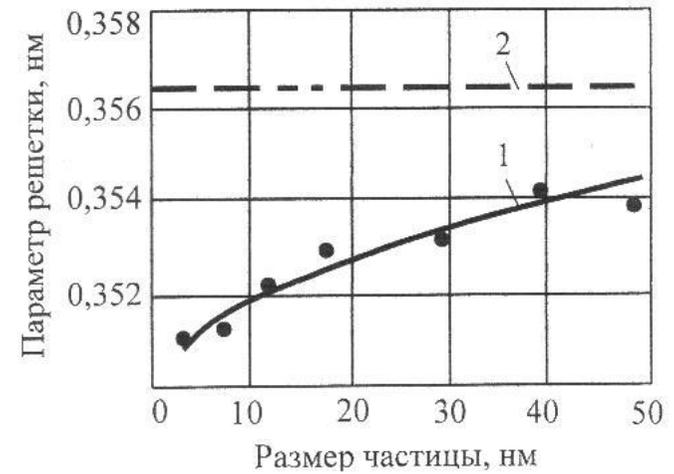


Рис. 5. Влияние размера частицы кобальта на величину параметра решетки:
1 – наночастицы; 2 – массивный металл.

ВЫВОДЫ

Модифицирование ультра- и наномодификаторами позволяет получать более высокие марки чугуна вне плавильного агрегата, уменьшать металлоемкость изделий, ускорять механическую обрабатываемость изделий, особенно на станках с программным управлением.

Дискретный ввод разработанных модификаторов в процессе заливки металла в литейную форму позволяет регулировать и интенсифицировать процесс. При этом обеспечивается ускорение кристаллизации расплава, резко повышается дисперсность структуры по сечению отливки. Применение новых

наноматериалов совместимо с применяемым в последние годы оборудованием с компьютерным управлением ввода и дозировки модифицирующих присадок непосредственно в литейные формы или промежуточные заливочные ковши в автоматических системах заливки.

Литература

1. Мальцев М. В. Модифицирование структуры металлов и сплавов. – М. :Металлургия, 1964. – 214 с.
2. Калинин В. Т., Хрычиков В. Е., Кривошеев В. А., Гавриш А. Н. Оборудование и технология получения ультрадисперсных модификаторов для обработки литейных расплавов // *Металлургическая и горнорудная промышленность*, 2004. – № 3. – С.48–51.
3. Суругин А. Г. Физикохимия ультрадисперсных систем. – М. : Наука, 1987. – 256 с.
4. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. И. Физические явления в ультрадисперсных металлических средах. – М. : Энергоатомиздат, 1984. –224 с.
5. Петрухин В. Ф., Андреев Ю. Т., Миллер Т. Н. // *Порошковая металлургия*, 1984. – № 6. – С. 12.
6. Kalinin V.T., Kalinina N.E., Dudnikov A.S. Features of phage conditions the nanoparticles, received by plasmochemical synthesis // *ICHMS 2007, X Internation Conference, Sydak – Crimea. – Ukraine, September 22–28, 2007.* – P. 864–875.
7. Патент Р.Ф. № 2069703, МКИ³С22С 35/00. Модификатор для обработки чугуна / Шатов В. В., Калинин В. Т., Комляков В. И.
8. Петров А. Е., Петинов В. И., Платэ И. В. Магнитные свойства малых аэрозольных частиц // *ФТТ.* – 1971. – № 6. – С. 1573–1577.