

УДК 539.2

**СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ НАНОКОМПОЗИЦИЙ
ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА**

Н. Е. Калинина, З. В. Вилищук, В. Т. Калинин, Т. В. Носова.

*Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара
Национальная металлургическая академия Украины*

1. Введение

Быстрые темпы развития исследований и разработок в области нанодispersных материалов и поток новых научных и технологических знаний требуют всестороннего изучения состава, строения, способов получения и функциональных свойств наноматериалов и наносистем. Нанодispersные материалы, которые раньше относили к ультрадисперсным, находят применение как модификаторы Fe–C, Al, Ni-расплавов для получения высококачественных отливок из чугуна, алюминиевых и никелевых сплавов для металлургии, машиностроения, авиации. Поэтому тема данного исследования является актуальной.

2. Методика экспериментального исследования

Материалом исследования служили нанодispersные тугоплавкие композиции: Ti(CN), SiC, Mg₂Si гранулометрического состава 50...100 нм. Химический состав синтезированных нанодispersных материалов приведен в табл. 1 [1].

Таблица 1.

Химический состав синтезированных нанодispersных материалов

Наименование соединений	Содержание элементов, % мас.							
	Si	Si _{своб}	C	C _{своб}	N	Ti	Ti _{своб}	Mg
SiC	60..65	1,0..2,0	30..32	2,5..3,0	0,5..1,0	–	–	–
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	1,0..1,5	–
Mg ₂ Si	33..36	1,0..2,0	–	–	1,0..2,0	–	–	63..65

Нанодispersные модификаторы получали методом плазмохимического синтеза с варьированием температурно-временного режима и состава газоплазменного потока [2].

Определяли удельную поверхность полученных тугоплавких соединений. Особенности размерно-кристаллографических параметров изучали методами электронной микроскопии и дифракционного анализа. Была разработана методика плакирования нанопорошков [3] с целью их длительного хранения.

3. Результаты экспериментального исследования

Эффект получения нанодispersных соединений на основе Ti, Al, Mg методом плазмохимического синтеза обусловлен высокими скоростями объемной конденсации газоплазменного потока. Это приводит к нестабильному состоянию частиц: уменьшению параметров кристаллической

решетки по сравнению с массивными соединениями, изменения параметров от центра к поверхности частиц вследствие максимального сжатия поверхностного слоя. Это вызывает неоднородное распределение компонентов [4] и фаз по радиусу частицы.

Дисперсность наночастицы определяет свойства системы: модификатор–расплав и количественно характеризуется линейными размерами и удельной поверхностью частиц. Удельная поверхность $S_{уд}$ выражается уравнением

$$S_{уд} = S_{1-2} / V$$

где S_{1-2} - поверхность между фазами 1 и 2 (межфазная поверхность модификатор–среда);

γ - плотность нанодисперсного соединения;

V - объем нанодисперсной фазы.

По удельной поверхности нанодисперсные системы занимают особое положение среди дисперсных систем. Если удельная поверхность в молекулярных системах (например, истинных растворах) отсутствует, так как молекулы не обладают поверхностью в обычном представлении, то удельная поверхность грубодисперсных систем очень невелика. И лишь гетерогенные нанодисперсные системы (размер частиц 10...100 нм) имеют сильно развитую удельную поверхность. Благодаря большой удельной поверхности нанодисперсных систем для них огромное значение имеют адсорбция и поверхностные явления, в то время как поведение грубодисперсных и молекулярных систем определяется в основном объемными свойствами.

Роль нанодисперсных добавок сводится к созданию в расплаве дополнительных искусственных центров кристаллизации. Для этого они должны быть соразмерны с критическими зародышами и обеспечивать достаточное их количество для получения в отливке мелкодисперсной структуры. Так, для измельчения первичного зерна аустенита в Fe–C-сплавах (инокулирующее модифицирование) размер наночастиц должен быть в пределах 20...50 нм, а для устранения отбела и измельчения графита в чугунах – 50...300 нм.

Электронномикроскопические исследования нанодисперсных соединений, полученных методом плазмохимического синтеза показывают, что частицы при кристаллизации сохраняют способность к самоогранке плоскими гранями и принадлежат к твердым кристаллическим веществам без видимых признаков присутствия аморфных фаз.

Сопоставление содержания свободных элементов (Si, C, Al, Ti) в нанопорошках (табл. 1) с данными ГОСТ показывает, что в конечном продукте нежелательно их присутствие, особенно углерода, так как в дисперсной форме пирофобность элементов с увеличением их количества значительно возрастает.

Анализ микродифракционных картин от кристаллов графитизирующего карбида кремния позволил установить, что они по своей кристаллической структуре относятся к гексагональной сингонии с параметрами $a = 3,08 \text{ \AA}$, $c = 10,04 \text{ \AA}$. Сопоставление изображений частиц карбида кремния с их микродифракционными картинками показало, что основной габитусной

плоскостью является базисная плоскость (0001), а огранка осуществляется в основном плоскостями семейства {1010}. Поэтому частицы этого карбида формируются чаще всего в виде шестигранных или тригональных призм малой высоты, а их боковые грани параллельны плоскостям {1010}.

Кристаллографическая форма наночастиц SiC приведена на рисунке 1.

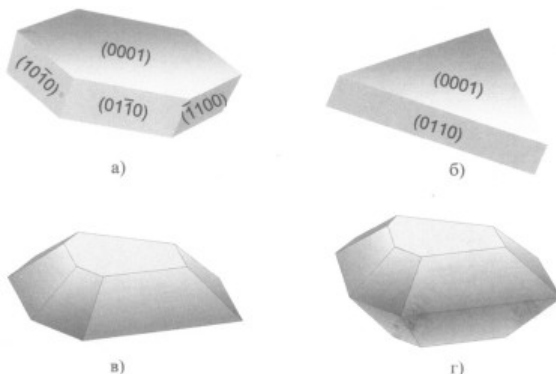


Рис. 1. Кристаллографическая форма частиц ультрадисперсного карбида кремния

Электронномикроскопический анализ частиц инокулирующего модификатора Fe–C и Al-сплавов Ti(CN) (рис. 2) и их микродифракционная картина показали, что они имеют кубическую решетку с параметрами $a = 4,255 \text{ \AA}$. Это согласуется с полученными данными для TiC ($a = 4,319 \text{ \AA}$) и для TiN ($a = 4,244 \text{ \AA}$). На рис. 2 показаны различные формы частиц карбонитрида титана: в виде куба, тетрагона или близких к ним формам, на что указывают конфигурации проекций кристаллов при их ориентации [001], [111], [110] или другими осями параллельно основному пучку электронов. Регулярные толщинные экстинкционные контуры и четкая линейность сторон проекций кубов указывают на высокое совершенство граней и ребер частиц карбонитрида. На микродифракционных картинах рефлексы имеют округлую форму без признаков тяжей и других дифракционных аффектов. Это свидетельствует об отсутствии дислокаций, дефектов упаковки, то есть о высоком совершенстве кристаллической решетки.

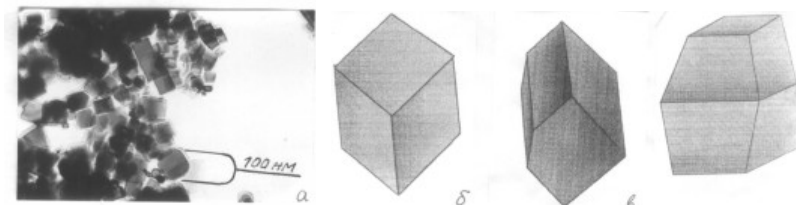


Рис. 2. Электронномикроскопическое (а, $\times 100000$) и схематическое (б...г) изображение частиц TiCN

В карбонитриде титана могут существовать четыре фазы: α , β , ϵ и δ . Перитектоидная β -фаза образуется при $2020 \pm 25^\circ\text{C}$ по реакции: $\alpha + \text{Ж} \leftrightarrow \beta$; ϵ -фаза – при $1000 \dots 1100^\circ\text{C}$, по реакции: $\alpha + \beta \leftrightarrow \epsilon$. Технически для модифицирования Fe–C и Al-сплавов наиболее важная δ -фаза (TiN), содержащая 17...22% азота и 15...17% C.

При погрешности статических измерений около 1% колебания измеренного на микродифракционных картинах межплоскостного расстояния (d_{HKL}) составляют 0,01...0,2 Å, что дает основания полагать, что решетка карбонитрида построена на основе карбида титана TiC с параметром $d_{111}(\text{TiC}) = 2,49 \text{ \AA}$, а атомы азота находятся в позициях атомов углерода, образуя твердый раствор замещения азота в карбиде титана.

Обобщенные результаты размерных и кристаллографических исследований ультрадисперсных материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Размерные, кристаллографические и физические показатели нанодисперсных соединений

Наименование нанодисперсного материала	Сингония	Тип фазы	Период решетки, нм		Плотность, кг/м ³	Температура плавления – пл. (разложения – р.), °C	Размерность, нм		Удельная поверхность, м ² /г
			a	c			Диапазон разброса	Усредненная	
SiC	гексагональная	недренная	0,308	1,004	3220	2830 – р.	50...115	79,0	32,5
TiC	кубическая	недренная	0,432	–	4920	3140 – пл.	20...55	35,0	25,0
TiN	кубическая	недренная	0,424	–	5130	2950 – пл.	25...60	40,5	29,5
Ti(CN)	кубическая	недренная	0,426	–	4950	3120 – пл.	20...55	36,5	24,5
Mg ₂ Si	кубическая	амещенная	0,634	–	2920	1170 – пл.	20...75	45,0	70,5

При контакте с атмосферой на поверхности частиц формируются окислы, подобные побежалости на поверхности массивных твердых тел. На начальной стадии окисел не является стехиометрическим и не обладает характерной для него кристаллической решеткой, образуя «псевдоморфную» оболочку.

Несколько повышенное содержание титана в верхних слоях расплава в ковше связано с всплыванием крупных частиц TiCN, встречающихся в модификаторе. Таким образом, наномодификаторы обладают достаточно

высокой седиментационной устойчивостью, практически равномерно распределяясь по высоте расплава в ковше при ковшевом модифицировании.

4. Выводы

1. Нанодисперсные системы с размерами частиц 10...100 нм имеют сильно развитую удельную поверхность и обладают избытком свободной поверхностной энергии $S_{уд}$. С увеличением дисперсности частиц $S_{уд}$ возрастает, но когда степень дисперсности приближается к молекулярной – резко снижается. $S_{уд}$ достигает максимума в наносистемах. Это придает наночастицам в расплаве высокую адсорбционную активность, необходимую для формирования мелкодисперсной структуры отливок.

2. Электронно-микроскопические исследования наночастиц показали, что искусственно созданные плазмо-химическим синтезом модификаторы принадлежат к твердым кристаллическим фазам. SiC по своей кристаллографической структуре относится к гексагональной сингонии с параметрами: $a=0,308$ нм, $c=1,004$ нм. Частицы Ti(CN) формируются в виде кубов или близких к ним форм с периодом решетки $a=0,426$ нм. Частицы Mg_2Si имеют сферическую форму. Межплоскостные расстояния соответствуют г.ц.к. решетке с параметром $a=0,634$ нм.

3. Расчетные и экспериментальные данные показали, что наномодификаторы обладают в расплавах высокой седиментационной устойчивостью, равномерно распределяясь по высоте расплава при ковшевом модифицировании.

Использованная литература

1. Попович А.А. Механохимический синтез тугоплавких соединений / А.А. Попович, В.Н. Василенко // Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск: Наука, 1991. С. 168–176
2. Калинин В.Т. Синтез и применение нанодисперсных порошков-модификаторов / В.Т. Калинин, В.А. Федотов // Зб. наукових праць “Системні технології”. – Днепропетровск: ДНВП “Системні технології” НметАУ. – 2002. – №1. – с.67–71.
3. Калинин В.Т., Руднев О.Н. Электронномикроскопические исследования нанодисперсных модификаторов, полученных плазмохимическим синтезом // Теория и практика металлургии. – 1999. – №4. – с.18–20.
4. Merzhanov A.G. Self-propagating high-temperature synthesis of carbides, nitrides and borides / A.G. Merzhanov, S.Yu. Sharlyker // Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1999. – P. 205–222.