



УДК 669.714

Поступила 12.02.2015

## ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ЛИГАТУР

### PERSPECTIVES OF NANOPOWDERS APPLICATION FOR MANUFACTURING OF MODIFYING ALLOYING COMPOSITIONS

А. С. КАЛИНИЧЕНКО, А. Г. СЛУЦКИЙ, В. А. ШЕЙНЕРТ, Н. В. ЗЫК,

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь,

В. А. БОРОДУЛЯ, О. С. РАБИНОВИЧ, ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

A. KALINICHENKO, A. SLUTSKY, V. SHEINERT, N. ZYK, Belarusian National Technical University,  
V. BORODULYA, O. RABINOVICH, HMTI named after A. V. Lykov of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Научный и практический интерес представляет применение наноматериалов для модифицирования структуры металлов и их сплавов с целью получения более высоких физико-механических свойств изделий. Анализ показывает, что для достижения максимального эффекта применения наночастиц актуальным является вопрос эффективного ввода таких соединений в состав лигатуры. Цель настоящей работы – исследование особенностей структуры исходных наночастиц соединений титана, бора и иттрия, углеродных трубок, а также разработка методики получения лигатур, содержащих наночастицы.

Исследования фазового состава нанопорошков на основе соединений титана, бора и иттрия показали, что основу данных нанопорошков составляют соединения активных элементов в виде карбида бора, карбида титана, нитрида титана, оксида иттрия. Частицы порошков образованы первичными структурными элементами, имеющими преимущественно пластинчатое строение (карбиды титана и бора) и содержат равноосные включения размером около 50–200 нм. Химический состав синтезированных образцов однороден и содержит 98,0–99,5 % основного вещества.

Результаты перемешивания металла-протектора и наночастиц в мельнице показывают, что увеличение продолжительности перемешивания от 2 до 6 ч способствует более равномерному распределению элементов по объему брикета. С использованием метода экструзии были получены образцы лигатуры на основе олова и определены распределение элементов как в продольном, так и поперечном направлении по отношению к направлению экструзии.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что в экструдированных образцах лигатуры распределение активных нанопорошков в матрице гораздо более равномерное по сравнению с аналогичными материалами, полученными методами сплавления или прессования порошковых смесей.

Application of nanomaterials for grain refining of metals and its alloy is of great interest as it aims to achieve higher physical-mechanical properties in finished parts. Analysis shows that to gain high effectiveness of nanoparticles it is important to provide proper input of these particles into alloying alloy. The aim of present research is study of initial nanoparticles structure on the base of titanium, boron, yttrium and carbon nanotubes as well as development of method to manufacture alloying alloys containing nanoparticles.

Investigations of nanopowders phase compositions on the base of titanium, boron and yttrium have shown that active elements such as boron carbide, titanium carbide and nitride, yttrium oxide are base compounds of these nanopowders. Powder particles are formed by primary structural elements having mainly plate state (titanium and boron carbides) and containing equiaxial inclusions with sizes of 5–200 nm. Chemical composition of specimens synthesized is uniform and contains 98.0–99.5% of main compound.

Results of metal-protector and nanoparticles mixing have revealed that the increase of mixing duration from 2 to 6 hours assist to more uniform elements distribution through the pellet volume. Applying extrusion method specimens of alloying alloys have been produced and elements distribution in cross-section and longitudinal directions were determined.

Analysis of research implemented has shown that distribution of active nanopowders in matrix is more uniform in extruded alloying alloys specimens compared to ones produced by methods of sintering or pressing of powder mixtures.

**Ключевые слова.** Наночастицы, модифицирующие лигатуры, распределение наночастиц.

**Keywords.** Nanoparticles, modifying alloying compositions, distribution of nanoparticles.

В настоящее время наноматериалы находят все большее применение в различных областях, в частности, для модифицирования структуры металлов и их сплавов с целью получения их более высоких физико-механических свойств, что позволит снизить массу изделий при сохранении требуемых прочностных свойств. В частности, большое внимание уделяется применению ультрадисперсных порошков химических соединений (нитриды, карбиды, оксиды, карбонитриды и др.) при получении новых материалов и сплавов, а также углеродных нанотрубок.

Ранее проведенные исследования показали перспективность применения ультрадисперсных порошков соединений активных металлов в составах модификаторов-раскислителей, а также лигатур для внепечной обработки железоуглеродистых сплавов. Анализируя литературные источники по данному вопросу, необходимо отметить уже достигнутые успехи в практике наномодифицирования сплавов [1–5]. Интересны результаты по применению наночастиц и для модифицирования сплавов цветных металлов. Например, применение нанопорошка серебра размером 5 нм при лазерной сварке тонких листов из магниевого сплава AZ31В позволило измельчить зерно, уменьшить зону термического воздействия и повысить коррозионную стойкость сварного шва [6].

Введение 1% нанопорошка SiC в расплав алюминиевого литейного сплава A356 позволило за счет измельчения зерна повысить предел прочности на растяжение в 1,87 раз, а предел текучести в 1,93 раза. Относительное удлинение снизилось при этом с 6,67 до 6,65% [7]. Для обеспечения дисперсионного упрочнения и повышения пластических свойств изделий в промышленные магниевые сплавы AZ31, AZ91 и MEZ вводили наночастицы. Для равномерного распределения наночастиц в объеме расплава готовили мастер-сплавы с высоким содержанием наночастиц. Эти мастер-сплавы состояли из инертных наночастиц, покрытых соответствующим магниевым сплавом и изготавливались механическим помоллом нанопорошков и микропорошков матричного сплава [8].

Анализ показывает, что для достижения максимального эффекта применения наночастиц актуальным является вопрос эффективного ввода таких соединений в состав лигатуры. Один из эффективных способов ввода – предварительно подготовленные мастер-сплавы (лигатуры) с высоким содержанием наночастиц. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование особенностей структуры и состояния исходных наночастиц соединений титана, бора и иттрия, углеродных трубок, а также разработка методики получения лигатур, содержащих наночастицы, и распределение последних в объеме изготовленных лигатур.

Нанопорошки соединений титана, бора и иттрия были получены в рамках договора о научном сотрудничестве с Республикой Корея, а углеродные нанотрубки были получены из ИТМО им. А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Для исследований применяли рентгенофазный и ИК-спектроскопический анализы, растровый микроскоп LEO-1420, оптический микроскоп типа Polam L-213, электронный микроскоп VEGA II LMU с микроанализатором INCA ENERGY 350.

Химический состав данных наноразмерных порошков определяли по стандартной методике с использованием растрового микроскопа LEO-1420. Содержание каждого элемента определяли исходя из 100%-ного баланса элементов. Идентификацию твердых фаз проводили оптическим методом с помо-

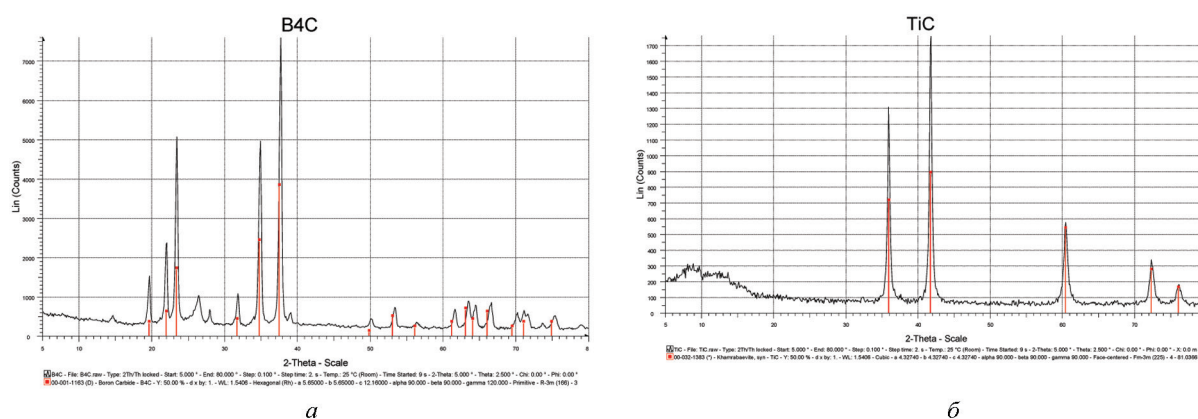


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков карбида бора (а) и карбида титана (б)

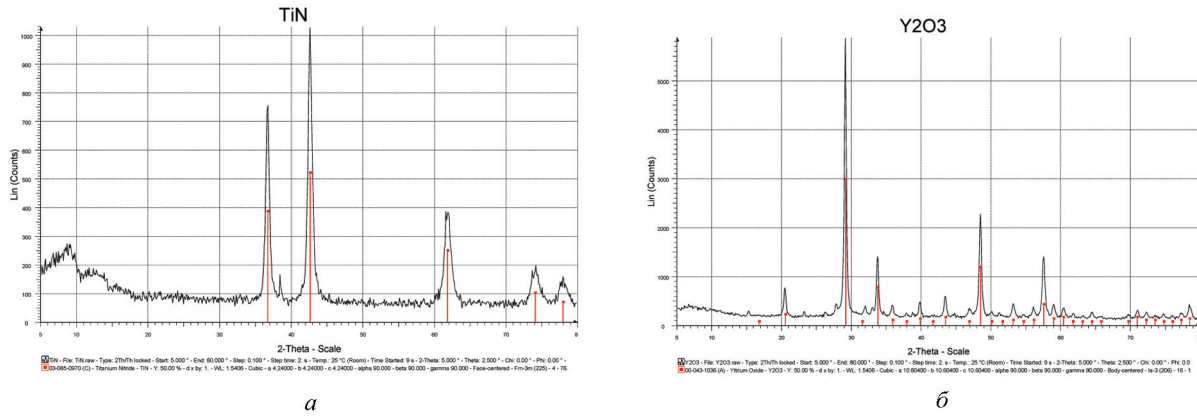


Рис. 2. Рентгенограммы нанопорошков нитрида титана (а) и оксида иттрия (б)

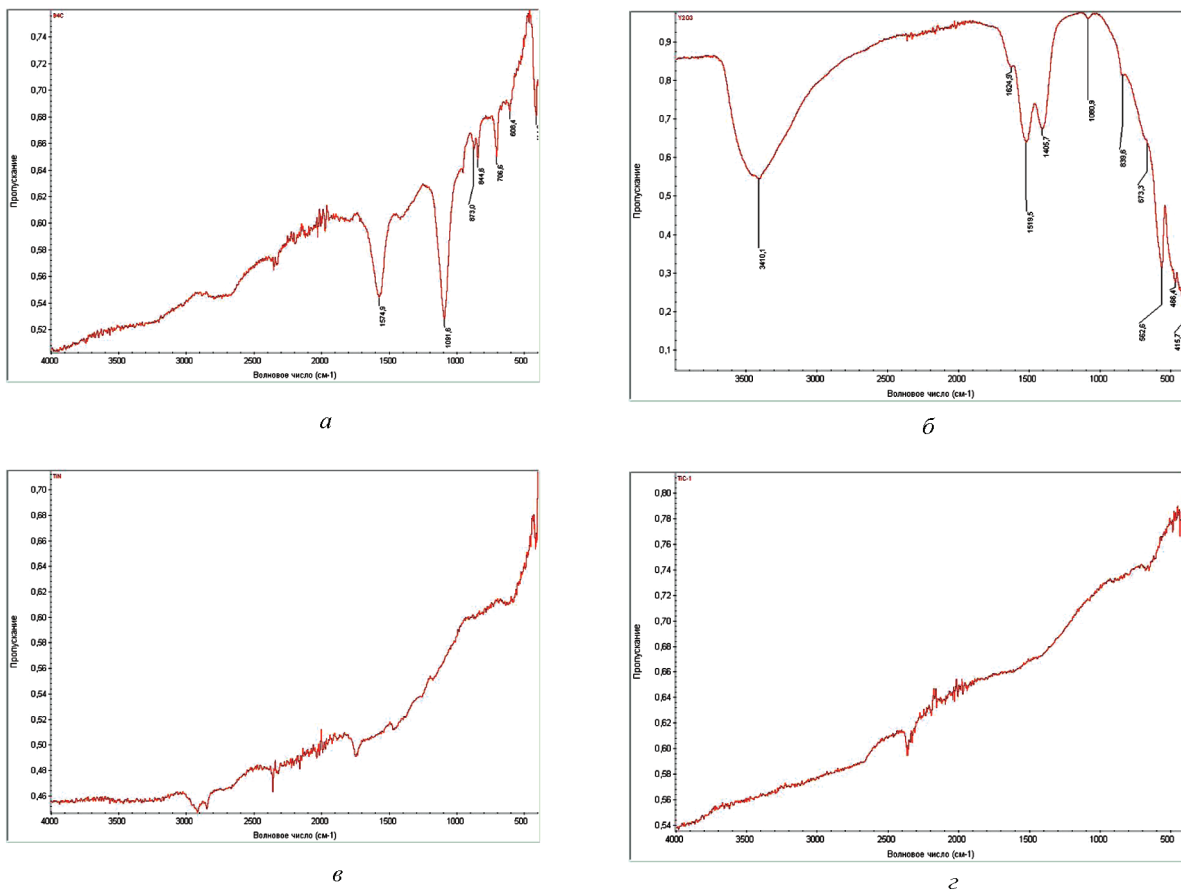


Рис. 3. ИК-спектры нанопорошков соединений бора (а), иттрия (б), титана (в, з)

щью микроскопа типа Polam L-213 (видимый проходящий поляризованный свет), в основу которого было положено сопоставление показателей преломления и дисперсии у исследуемых образцов и соответствующих иммерсионных жидкостей по стандартной методике (метод «фокального экранирования», кратность увеличения 350–500).

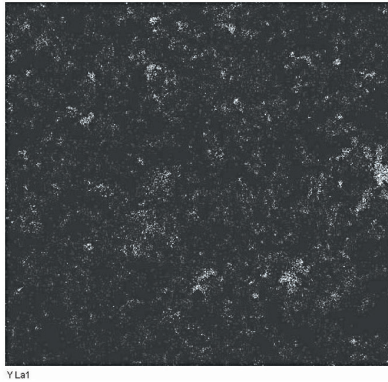
На первом этапе провели исследования фазового состава нанопорошков на основе соединений титана, бора и иттрия с использованием рентгеновского дифрактометра. На рис. 1, 2 показаны рентгенограммы этих нанопорошков.

Установлено, что основу данных нанопорошков составляют соединения активных элементов в виде карбида бора, карбида титана, нитрида титана, оксида иттрия.

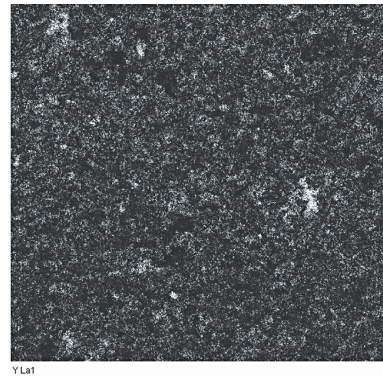


Рис. 4. Общий вид брикетов лигатуры на основе меди

Образец 1

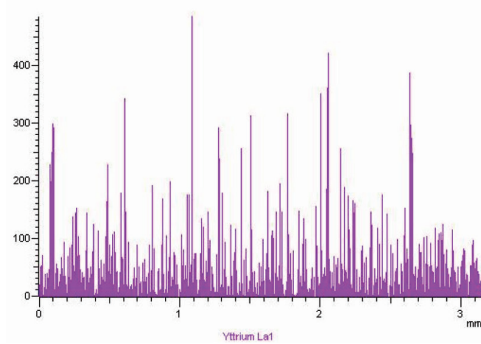


Образец 2



Распределение по линии

Образец 1



Образец 2

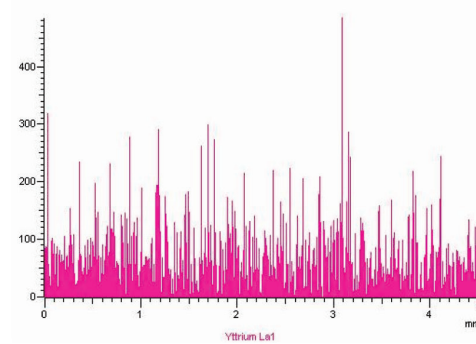
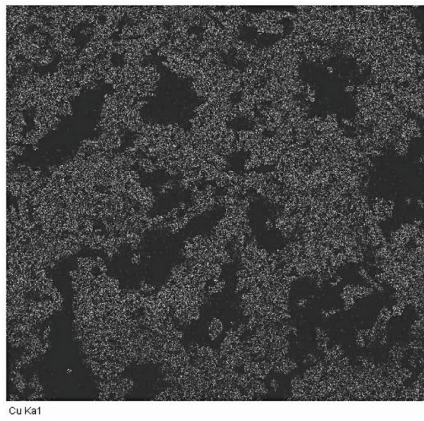
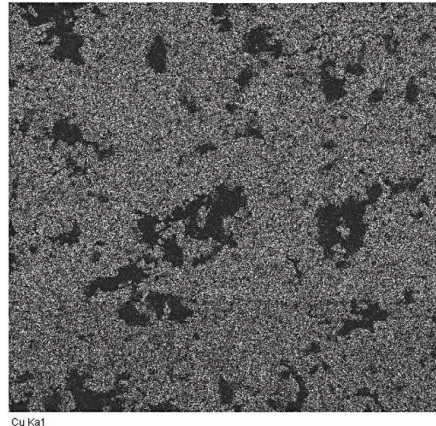


Рис. 5. Распределение в брикете оксида иттрия

Образец 1

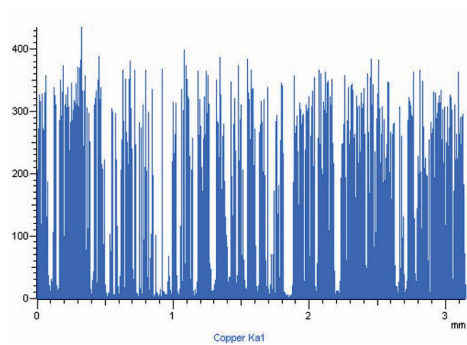


Образец 2



Распределение по линии

Образец 1



Образец 2

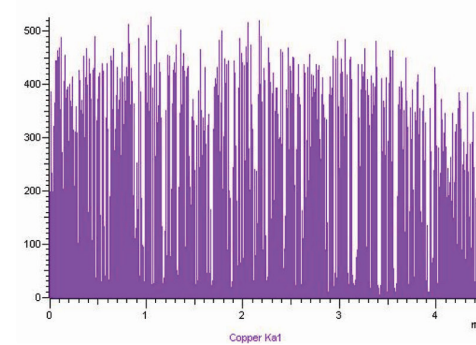


Рис. 6. Распределение в брикете порошка меди

В ходе проведенных исследований установлено (рис. 3), что частицы порошков образованы первичными структурными элементами, имеющими преимущественно пластинчатое строение (карбиды титана и бора), и содержат равноосные включения размером около 50–200 нм, которые объединяются в агрегаты различной формы размером до 900 нм. Химический состав синтезированных образцов однороден и содержит 98,0–99,5 % основного вещества.

Следующим этапом была разработка методики изготовления лигатур, содержащих наноразмерные частицы, и изготовление опытных образцов модифицирующих лигатур. Как показано в ранее выполненных работах [9–11], для обеспечения



Рис. 7. Образцы лигатуры, полученные экструзией, на основе олова с добавками нанодисперсных порошков

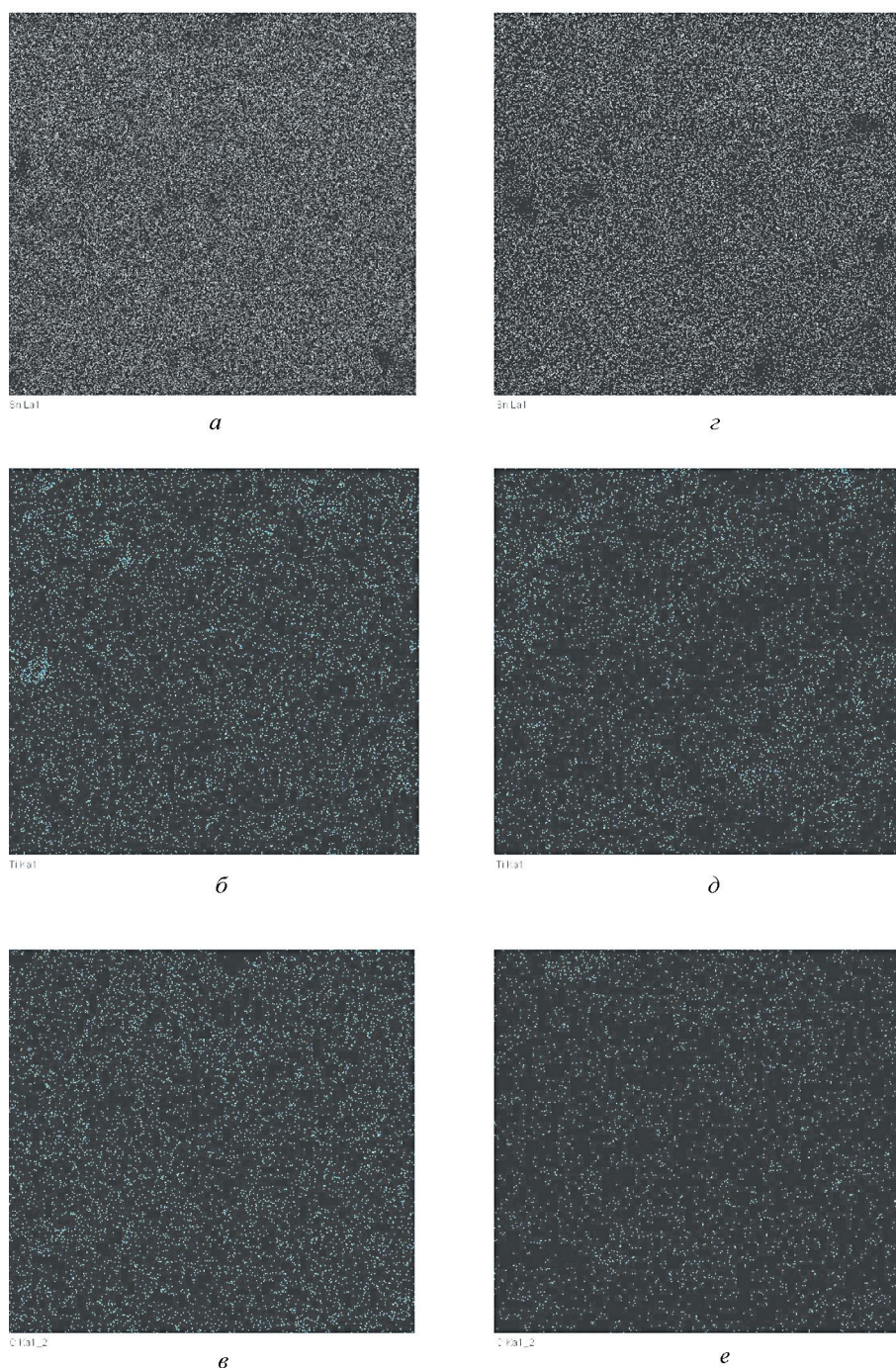


Рис. 8. Распределение элементов в поперечном (*а, б, е*) и продольном (*z, д, e*) сечениях экструдированных образцов лигатуры с добавками нитрида титана: *а, z* – олово; *б, д* – титан; *в, e* – углерод

эффективного модифицирования необходимо обеспечить равномерное распределение наночастиц по объему лигатуры, а также быстрое растворение модифицирующих присадок. Первое условие обеспечивается перемешиванием компонентов лигатур, а второе – за счет небольших размеров присадок хотя бы в одном направлении. Для предотвращения слипания частиц в процессе перемешивания и образования агломератов применяли порошки тяжелых металлов-протекторов как основы лигатуры с последующим введением в состав смеси дисперсных порошков соединений активных элементов.

Установлено, что благодаря использованию в качестве вещества-протектора металла, обладающего хорошей смачиваемостью, ультрадисперсные частицы под действием конвективных потоков легко усваивались и равномерно распределялись по объему расплава, являясь зародышами кристаллов. Поскольку вводимые частицы еще и активны за счет дефектов структуры, возникающих при обработке их

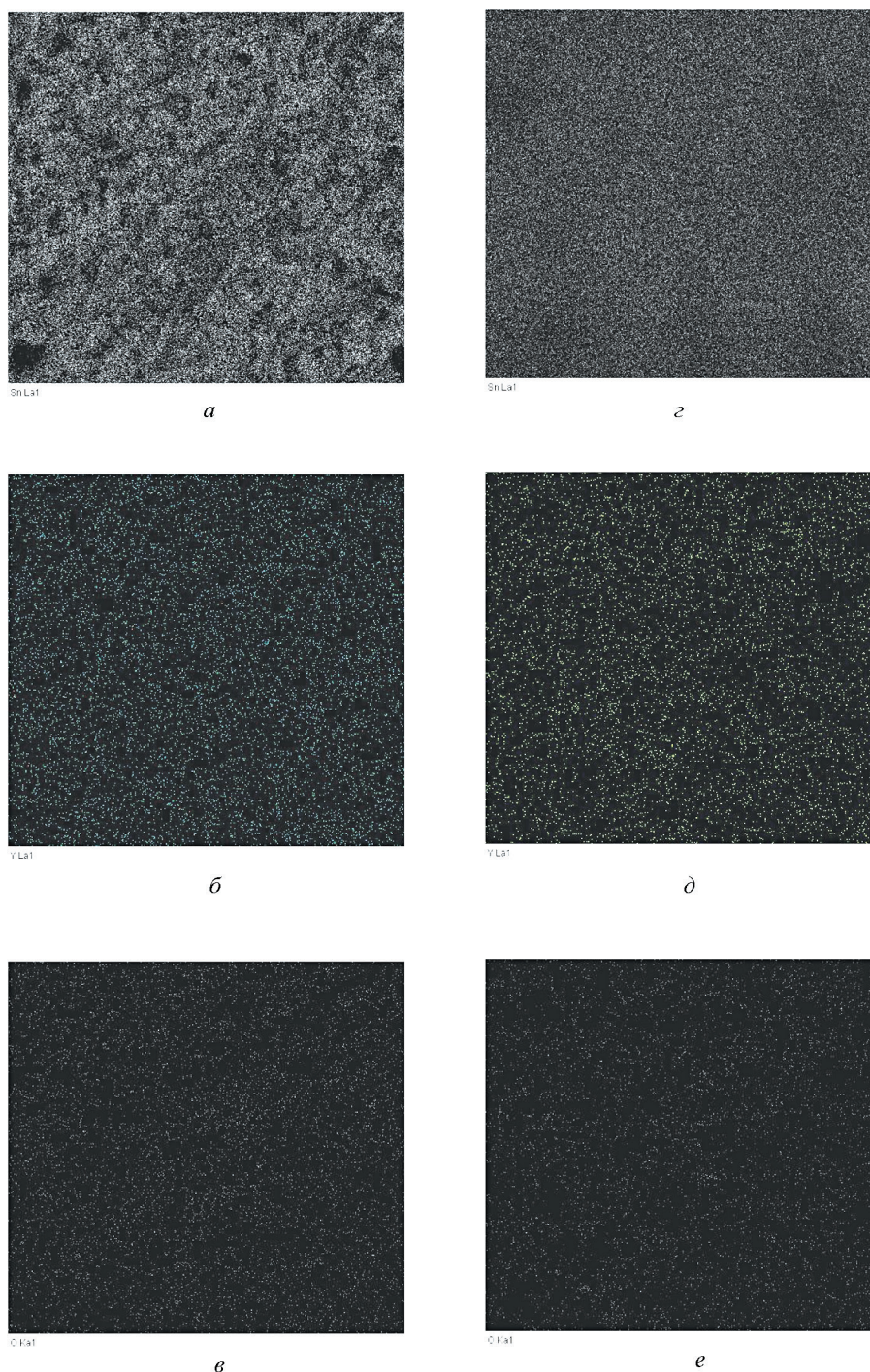


Рис. 9. Распределение элементов в поперечном (*a*, *b*, *e*) и продольном (*z*, *d*, *e*) сечениях экструдированных образцов лигатуры с добавками оксида иттрия: *a*, *z* – олово; *b*, *d* – иттрий; *e*, *e* – кислород

в центробежной планетарной мельнице, они эффективно воздействуют не только на зарождение и рост кристаллов, но также изменяют морфологию зерен и включений графита. Причем применение хрома в качестве активирующего металла более эффективно, чем никеля [5].

Диапазон размеров частиц получаемых порошков очень широк. Для обеспечения оптимальной плотности засыпки и прессуемости порошков необходимо определенное соотношение размеров их частиц. В большинстве случаев порошки перед использованием необходимо разделить на классы (фракции) по размеру частиц, рафинировать или смягчить отжигом, добавить смазывающие или связующие средства, смешать порошки различных фракций или видов и если нужно, подвергнуть гранулированию [12].

Существенным моментом для получения порошковой легированной массы и ее конечных свойств, а также для изготовления из нее прессованных заготовок является распределение по объему отдельных компонентов. Чем лучше качество смеси (более равномерное распределение компонентов), тем больше междофазных контактов.

С целью отработки методики изготовления лигатуры были подобраны два состава смесей на основе порошков меди и олова с добавками ультрадисперсного порошка оксида иттрия, который подвергали совместному помолу в планетарной мельнице с металлом-протектором (медь, олово). Приготовление композиции осуществляли в специальном лабораторном смесителе. Для активации компонентов смеси использовали шары диаметром 2, 4 и 6 мм. Были изготовлены композиции по двум вариантам с продолжительностью перемалывания 2 и 6 ч. Затем оценивали равномерность распределения ультрадисперсного порошка оксида иттрия в объеме смеси. Полученную смесь брикетировали на лабораторном прессе с усилием 25 т.

На рис. 4 представлены фотографии брикетов лигатуры на основе меди, содержащих дисперсные частицы оксида иттрия.

Сравнительные результаты исследований по распределению в брикете на основе меди нанопорошка оксида иттрия в зависимости от продолжительности смешивания приведены на рис. 5, 6 (образец 1 – смешивание в течение 2 ч, образец 2 – в течение 6 ч).

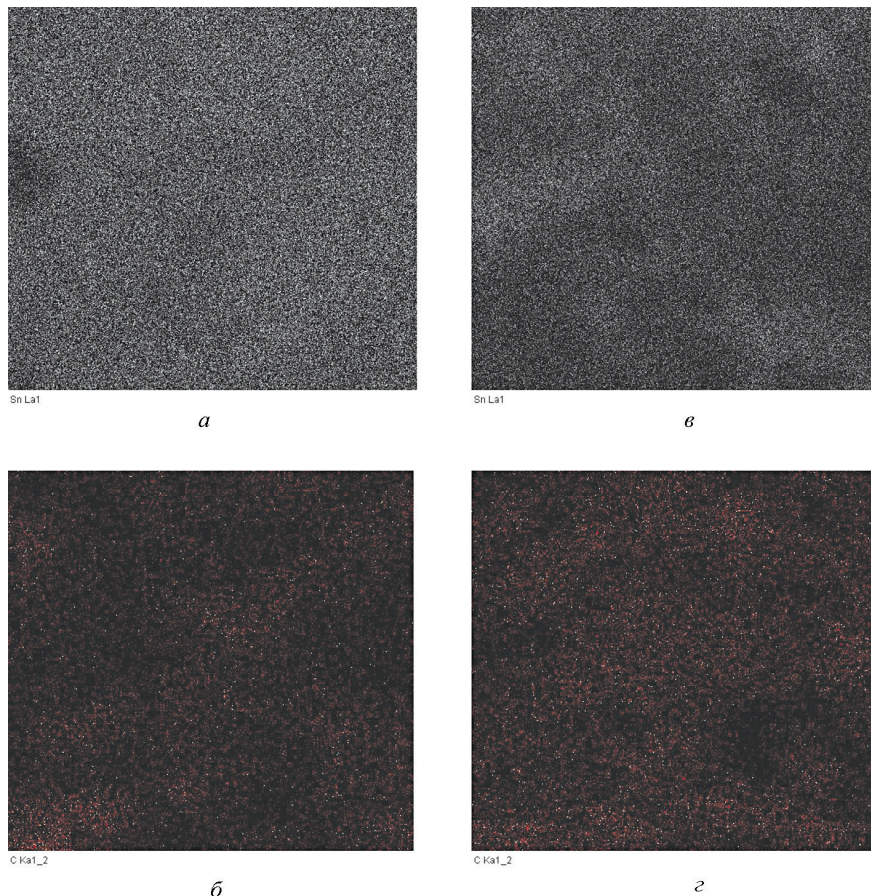


Рис. 10. Распределение элементов в поперечном (а, б) и продольном (в, з) сечениях экструдированных образцов лигатуры с добавками нанопорошков: а, в – олово; б, з – углерод

Анализ показывает, что увеличение продолжительности перемешивания способствует более равномерному распределению элементов по объему брикета, что повышает эффективность модифицирующего действия лигатуры.

В лабораторных условиях с использованием метода экструзии были получены образцы лигатуры на основе олова (рис. 7).

С использованием сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU с микроанализатором INCA ENERGY 350 ЭМВ были проведены исследования распределения наночастиц соединений активных элементов и углеродных трубок в экструдированных образцах лигатуры на основе олова. Анализировали распределение элементов как в продольном, так и поперечном направлении по отношению к направлению экструзии. Результаты исследований приведены на рис. 8–10.

Анализ результатов проведенных исследований показал, что в экструдированных образцах лигатуры распределение активных нанопорошков в матрице гораздо более равномерное по сравнению с аналогичными материалами, полученными методами сплавления и прессования порошковых смесей. Следовательно, следует ожидать более равномерного распределения наночастиц в объеме обработанного с помощью разработанных лигатур литейного сплава. Это позволит оказать эффективное влияние на формирование микроструктуры модифицированного сплава, в том числе первичного зерна аустенита в литых сталях, и эвтектического зерна в серых и высокопрочных чугунах с шаровидным графитом.

При использовании таких лигатур для силуминов следует ожидать измельчения альфа-фазы и кристаллов первичного кремния в заэвтектических составах.

### Выводы

Проведенные исследования показали, что наиболее рациональным методом изготовления лигатур на основе металлов-протекторов с высоким содержанием нанопорошков соединений активных элементов является предварительное смешивание исходных компонентов с использованием мелющих тел в течение не менее 6 ч и последующей экструзией. При этом обеспечивается высокая равномерность распределения активных наночастиц по объему лигатуры.

### Литература

1. Наноматериалы и нанотехнологии / В. М. Анищик [и др.]; под ред. В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. Минск: Изд. центр БГУ, 2008. 375 с.
2. Коротаяева З. А. Получение ультрадисперсных порошков механическим способом и их применение для модифицирования материалов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук, 2006.
3. Черепанов А. Н., Полубояров В. А., Калинина А. П., Коротаяева З. А. Применение ультрадисперсных порошков для улучшения свойств металлов и сплавов // *Материаловедение*. 2000. № 10. С. 45–53.
4. Полубояров В. А., Коротаяева З. А., Черепанов А. Н. и др. Применение механически активированных ультрадисперсных керамических порошков для улучшения свойств металлов и сплавов // *Наука производству*. 2002. № 2. С. 2–8.
5. Стеценко В. Ю. Металлические расплавы – наноструктурные системы // *Литье и металлургия*. 2014. № 1. С. 48–49.
6. Ishak M., Yamasaki K., Maekawa K. Microstructure and Corrosion Behavior of Laser Welded Magnesium Alloys with Silver Nanoparticles // *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*. Vol. 4 (9). 2010. pp. 321–326.
7. Nastac L., Yidai. Ultrasonic Model Development and Application to Ingot Casting Processes // 2008 Int. ANSYS Conf. pp. 1–27.
8. Estrin J., Hort N., Kaufmann H. Grain-refining of Magnesia Alloys Using Nanoscaled Particles // <http://innomag.gkss.de/english/projekte/03/index.html> (дата доступа 06.02.2015).
9. Слуцкий А. Г., Калинин А. С., Шейнерт В. А., Ткаченко Г. А. Быстроохлажденный комплексный модификатор-раскислитель для внепечной обработки литейной стали // *Литье и металлургия*. 2010. № 2. С. 115–118.
10. Слуцкий А. Г., Калинин А. С., Зык Н. В., Медведев Д. И., Сметкин В. А., Кривопуст А. А. Пути повышения эффективности модификаторов-раскислителей // *Металлургия: Республ. межвед. сб. науч. тр. В 2-х ч.* Минск: БНТУ, 2013. Вып. 34. Ч. 1. С. 62–71.
11. Патент на полезную модель № 9521. Брикет модификатор-раскислитель для внепечной обработки чугуна и стали / А. Г. Слуцкий, А. С. Калинин, В. А. Шейнерт, В. А. Сметкин, В. А. Хлебцевич, А. А. Кривопуст.
12. Шатт В. и др. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы. М.: Металлургия, 1983. 520 с.

### References

1. Borisenko V.E., Tolochko N.K., eds. *Nanomaterialy i nanotrkhnologii [Nanomaterials and Nanotechnologies]*. Minsk, Publ. center BSU, 2008. 375 p. (in Russian)
2. Koryayeva Z. A. *Poluchenie ul'tradispersnyh poroshkov mehanicheskim sposobom i ih primenenii dlja modifitsirovaniya materialov*. Autoref. Diss. kand. khim. nauk [Production of ultra disperse powders by means of mechanical method and its application for materials modification. Resume of PhD chem. sci. diss.] Moscow, 2006. 16 p.



3. Cherepanov A. N., Polubojarov V. A., Kalinina A. P., Korotaeva Z. A. Primenenie ul'tradispersnyh poroshkov dlja uluchsheniya svojstv metallov i splavov [Application of ultra disperse powders for the improvement of metals and alloys properties] *Materialovedenie [Materials Science]*, 2000, no. 10, pp. 45–53.
4. Polubojarov V. A., Korotaeva Z. A., Cherepanov A. N., Kalinina A. P., Korchagin M. A., Ljahov N. Z. Primenenie mehanicheski aktivirovannyh ul'tradispersnyh keramicheskikh poroshkov dlja uluchsheniya svojstv metallov i splavov [Application of mechanically activated ultra disperse ceramic powders for the improvement of metals and alloys properties]. *Nauka proizvodstvu [Science for Industry]*, 2002, no 2, pp 2–8.
5. Stecenko V. Ju. Metallicheskie rasplavy – nanostrukturnye sistemy [Metallic melts – nanostructural systems]. *Lit'e i metallurgija [Foundry production and Metallurgy]*, 2014, no. 1, pp. 48–49.
6. Ishak M., Yamasaki K., Maekawa K. Microstructure and Corrosion Behavior of Laser Welded Magnesium Alloys with Silver Nanoparticles. *International Scholarly and Scientific Research & Innovation*. Vol. 4 (9), 2010, pp. 321–326.
7. Nastac L., Yida i. Ultrasonic Model Development and Application to Ingot Casting Processes. 2008 Int. ANSYS Conf., pp. 1–27.
8. Estrin J., Hort N., Kaufmann H. Grain-refining of Magnesia Alloys Using Nanoscaled Particles. Available at: <http://innomag.gkss.de/english/projekte/03/index.html> (accessed 6 February 2015).
9. Sluckij A. G., Kalinichenko A. S., Shejnert V. A., Tkachenko G. A. Bystroohlazhdennyj kompleksnyj modifikator-raskislitel' dlja vnepechnoj obrabotki litejnoj stali [Rapidly solidified complex modifier-sourer for out-furnace treatment of cast steel]. *Lit'e i metallurgija [Foundry production and Metallurgy]*, 2010, no. 2, pp. 115–118.
10. Sluckij A. G., Kalinichenko A. S., Zyk N. V., Medvedev D. I., Smetkin V. A., Krivopust A. A. Puti povysheniya jeffektivnosti modifikatorov-raskislitelej [Methods for increase of modifier-sourer effectiveness]. *Metallurgija [Metallurgy]*, Minsk, BNTU Publ., 2013, no 34, part 1. pp. 62–71.
11. Sluckij A. G., Kalinichenko A. S., Shejnert V. A., Smetkin V. A., Hlebcevic V. A., Krivopust A. A. Briket modifikator-raskislitel' dlja vnepechnoj obrabotki chuguna i stali [Brick of modifier-sourer for out-furnace treatment of cast iron and steel]. Patent BY, no. 9521, 2013.
12. Shatt V. i dr. Poroshkovaja metallurgija. Spechennye i kompozicionnye materialy [Powder Metallurgy. Sintered and Composite Materials]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1983, 520 p.

#### Сведения об авторе

*Калиниченко Александр Сергеевич*, д-р техн. наук, Белорусский национальный технический университет, Беларусь, г. Минск, пр. Независимости, 65. E-mail: akalinichenko@bntu.by.

#### Information about the authors

*Kalinichenko Aleksandr*, Doctor of Technical Sciences, Belarussian National Technical University, Belarus, Minsk, pr-t Nezavisimosti, 65. E-mail: akalinichenko@bntu.by.