

**НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ – ЭФФЕКТИВНАЯ ЭКОТЕХНОЛОГИЯ  
ОБРАБОТКИ РАСПЛАВОВ**

*Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара*

Показаны преимущества плазмохимического способа получения наномодификаторов на основе тугоплавких соединений. Проведено сравнение влияния размера крупных и наночастиц на величину параметра кристаллической решетки титана. Исследованы температурно-временные параметры при модифицировании расплава алюминия нанопорошками карбонитрида титана.

*Ключевые слова: наномодификаторы, авиационная и космическая техника.*

Н. Є. Калініна, З. В. Віліщук

*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара*

**НАНОМОДИФІКУВАННЯ – ЕФЕКТИВНА ЕКОТЕХНОЛОГІЯ ОБРОБКИ РОЗПЛАВІВ**

Показано переваги плазмохімічного способу отримання наномодифікаторів на основі тугоплавких сполук. Проведено порівняння впливу розміру крупних та наночастинок на величину параметра кристалічної решітки титану. Досліджені температурно-часові параметри при модифікуванні розплаву алюмінію нанопорошками карбонітриду титану.

*Ключові слова: наномодифікатори, авіаційна і космічна техніка.*

N. E. Kalinina, Z. V. Vilishchuk

*O. Gonchar Dnipropetrovsk National University*

**NANOMODIFICATION IS AN EFFICIENT ECOTECHNOLOGY OF MELT WORKING**

The advantages of the plasmochemical method of procurement of nanomodifiers in terms of high-melting compounds are presented. The comparison of large and nanoparticles effect on the measure of the parameter of the crystalline titanium lattice is carried out. The temperature-temporary parameters after modification of aluminum melt by nanotitration carbonitride of titanium are examined.

*Key words: nanomodifiers, aviation and space technology.*

В авиационной и космической технике, машиностроении и медицине нашли применение новые экологичные материалы в виде наноструктурных тонких пленок, дисперсных покрытий, твердых сплавов и керамики, упрочненных ультрадисперсными или, как их принято называть, наночастицами. По сравнению с компактными конструкционными материалами, в которых с повышением прочностных свойств заметно снижаются пластические, наноматериалы сочетают эти характеристики одновременно. Модифицирование жидких расплавов традиционными модификаторами (тугоплавкими металлами, солями щелочноземельных металлов) являются эффективным способом измельчения зеренной структуры сплавов и повышения их механических свойств. Однако эти модификаторы неэкологичны как по методу получения (размол), так и по способу ввода. Так, соли NaCl, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> легкоплавки, испаряются с выделением токсичных соединений и имеют кратковременный интервал действия на расплав (3–5 минут).

Актуальность решения проблемы нанодисперсных систем определяется особенностью их физико-химических свойств, позволяющих создавать материалы с качественно и количественно новыми свойствами. Большинство характеристик нанодисперсных систем определяется свойствами наночастиц системы. Когда размер частиц в трех измерениях становится соизмеримым с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления, то в этих системах реализуются различные размерные эффекты. Обычно размер частиц нанодисперсных систем находится в области от 1 до 100 нм. В них ярко проявляются все особенности

поверхностных состояний, и разделение свойств на «объемные» и «поверхностные» теряет смысл. Развитая поверхность наночастиц оказывает влияние как на решеточную, так и на электронную подсистемы. Появляются аномалии, которые влекут за собой изменения свойств наносистем по сравнению со свойствами соответствующих массивных кристаллов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Из известных методов получения нанодисперсных порошков, таких как распыление, помол, электролиз, разложение карбониллов и различных солей металлов, в том числе под действием взрыва, излучения, термоудара и другое, только управляемый плазмохимический синтез дает возможность синтезировать заданные по составу и фракции порошки различных металлов и соединений. Достигнутый технический уровень в этой отрасли позволил создать автоматизированные высокочастотные установки и наладить выпуск разработанных нанодисперсных модификаторов в промышленных масштабах. Отличительной особенностью плазмохимического синтеза является возможность применения в качестве исходного сырья порошкоподобных отходов ферросплавных, титано-магниевого, электродных, кремний-полимерных производств.

Для генерации плазмы в установках плазмохимического синтеза используются вихревые индукционные плазмотроны с газовой стабилизацией разряда. Целевой продукт образуется при внедрении исходных порошков в поток азотной плазмы, имеющей температуру от 5500 °С до 7000 °С. Порошки плавятся и испаряются, после чего, по мере снижения температуры, происходит взаимодействие паров введенных материалов. В этих условиях реакция данных металлов с потоком азотной плазмы высокочастотного индукционного разряда не происходит. Продуктом реакции является порошок в виде высокодисперсных частиц размером от 0,01 до 1,0 мкм, которые отделяются от охлажденного газового потока фильтрованием. Плазмохимический синтез осуществляется в технологическом агрегате.

На установках плазмохимического синтеза можно получать нанодисперсные порошки карбидов, карбонитридов, нитридов или силицидов различных элементов, а также нанодисперсные порошки чистых металлов. Наибольшее внимание уделено как чистым металлам, так и соединениям SiC, Ti(CN), TiC, TiN, как наиболее применяемых при обработке цветных расплавов для повышения качественных характеристик отливок.

В данной работе нанопорошки различных металлов и их соединений (Ti, TiN, TiCN, Sn, Sc) получали методом плазмохимического синтеза на автоматизированных установках плазмохимического синтеза (Патент 2069703; Калинин, 2004). Исходным продуктом служили промышленные отходы титано-магниевого и электронного производств. Образование целевого продукта происходит в плазмотроне в потоке азотной плазмы при температуре до 6000 °С. Установка полностью герметизирована, поэтому предложенный способ получения наномодификаторов является экологичным и безопасным. Этот способ позволяет создавать сплавы заданного состава двух- и трёхкомпонентных систем с частицами в состоянии твердого раствора. Структура как чистых нанометаллов, так и соединений не отличается от структуры массивных металлов типом кристаллической решетки. Отличие наблюдается лишь в параметрах решетки. На рис. 1 приведена зависимость параметра решетки титана от размера частиц и значения параметра кубической решетки массивного кристалла.

Из приведенных данных следует, что у частиц титана размером 5–10 нм уменьшение параметра решетки составляет 0,005 нм (рис. 1). Такое уменьшение параметра решетки наночастиц, вероятнее всего, связано, в основном, со сжатием частиц силами поверхностного натяжения, хотя некоторые авторы связывают это явление с размерным изменением магнитных свойств наночастиц (Петров, 1971).

Кинетика фазовых переходов «жидкость-частица» и «частица-жидкость» в нанодисперсных системах определяется поверхностными явлениями и флуктуациями в молекулярных системах. Наночастица, таким образом, является частью

микроскопической термодинамической системы, тепловое движение в которой генерируют флуктуации. Поэтому на термодинамические параметры наночастиц влияют флуктуации, а описание процессов плавления и кристаллизации наночастиц должно включать флуктуационные явления.

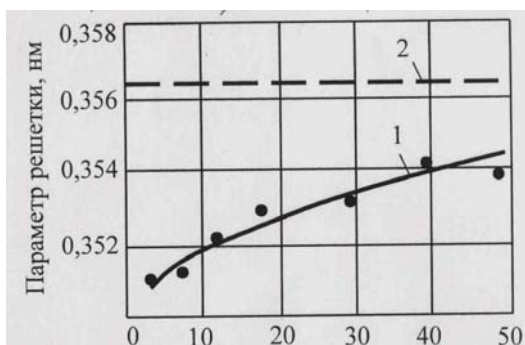


Рис. 1. Влияние размера частицы титана на величину параметра решетки: 1 – наночастица; 2 – массивный металл

Поверхностная энергия границы «частица-пар» ( $\sigma_{ч-п}$ ) больше поверхностной энергии границы «жидкость-пар» ( $\sigma_{ж-п}$ ) на величину поверхностной энергии границы «жидкость-частица» ( $\sigma_{ж-ч}$ ).

$$\sigma_{ч-п} - \sigma_{ж-п} \geq \sigma_{ж-ч}$$

Поэтому плавлению частицы термодинамически выгодно начинаться с образования жидкого слоя на поверхности наночастицы, а кристаллизации – с образования зародыша в переохлажденном объеме жидкости. Переход из одного состояния в другое возможен, согласно потенциалу Гиббса (Скрипов, 1984), при преодолении соответствующего энергетического барьера, величина которого зависит от температуры. Плавление частицы, также как и ее кристаллизация, может произойти, если уровень флуктуации в системе достаточен для преодоления барьера в течение заданного времени. Флуктуационное преодоление энергетического барьера аналогично процессу флуктуационного зарождения центров кристаллизации в переохлажденной жидкости. Однако, отличие флуктуационного плавления наночастиц в отличие от массивных тел состоит в том, что оно вызывается не объемными, а поверхностными гетерогенными флуктуациями.

Учет влияния флуктуаций позволяет описать процессы плавления и кристаллизации наночастиц. На рис. 2 приведено влияние размера частиц олова на температуру плавления и кристаллизации.

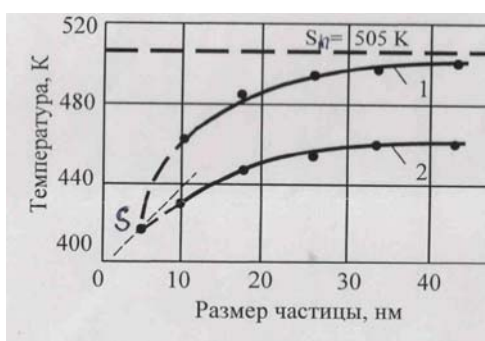


Рис. 2. Зависимость температуры плавления (1) и кристаллизации (2) от размера частиц олова для скорости охлаждения 0,1 град/с (---- – массивный образец)

Исчезновение гистерезиса между температурой плавления и кристаллизацией наноразмеров происходит, когда уровень флуктуаций в течение рассматриваемого времени в системе становится соизмеримым с величиной энергетического барьера,

разделяющей твердое и жидкое состояния нанодисперсной частицы. С увеличением скорости изменения температуры точка S смещается влево и вниз, по-видимому, по линии, которая отображает состояние частиц с равными значениями потенциала Гиббса в жидкой и твердой фазе.

В данной работе проведены эксперименты по модифицированию алюминиевого расплава системы Al-Mg-Sc нанопорошками  $B_4C$ , SiC, Ti, TiCN. Отработаны температурно-временные параметры модифицирования. Оценку эффекта модифицирования проводили по определению величины зерна закристаллизовавшегося сплава. Наибольшее измельчение зерна (в 2 раза) достигнуто при модифицировании порошком Ti(CN) фракции 50–100 нм.

### ВЫВОДЫ

Установлено, что уменьшение параметра решетки наночастиц со снижением их размера связано со сжатием частиц силами поверхностного натяжения. Существование энергетического барьера между жидким и твердым состоянием частицы вытекает из факта существования гистерезиса между температурой плавления и кристаллизации и постепенного его исчезновения при размере частиц менее 10 нм.

Отработаны температурно-временные параметры наномодифицирования алюминиевого расплава системы Al-Mg-Sc тугоплавкими композициями. Достигнуто значительное измельчение зренной структуры сплава.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

**Калинин В. Т.** Оборудование и технология получения ультрадисперсных модификаторов для обработки литейных расплавов / В. Т. Калинин, В. Е. Хрычиков, В. А. Кривошеев // *Металлургическая и горнорудная промышленность*. – 2004. – № 3. – С. 48-51.

**Пат. 2069703** РФ. МКИ C22/C35 00. Модификатор для обработки чугуна / В. Т. Калинин, В. И. Комляков, В. В. Шатов. – Заявл. 22.11.93, опубл. Б.И. № 23, 1996.

**Петров А. Е.** Магнитные свойства малых аэрозольных частиц / А. Е. Петров, В. И. Петинов, И. В. Платэ // *ФТТ*. – 1971. – № 6. – С. 1573-1577.

**Скрипов В. П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей / В. П. Скрипов, В. П. Коверда. – М. : Наука, 1984. – 230 с.

*Надійшла до редколегії 12.07.11*