



УДК 620.175.2:669.715

Поступила 16.03.2017

ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НАНОДИСПЕРСНЫХ МОДИФИКАТОРОВ

THE STUDY OF CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS OF NANODISPERSE MODIFIERS

А. В. КАЛИНИН, А. С. ДУДНИКОВ, А. В. КАШЕНКОВА, Днепропетровский национальный университет им. Олесь Гончара, г. Днепр, Украина, пр. Гагарина, 72. E-mail: kashenkova.nastyushka@mail.ru

A. V. KALININ, A. S. DUDNIKOV, A. V. KASHENKOVA, Dnepropetrovsky National University named after O. Gonchar, Dnepr city, Ukraine, 72, Gagarina ave. E-mail: kashenkova.nastyushka@mail.ru

Изучены кристаллографические параметры тугоплавких дисперсных и нанодисперсных композиций на основе Ti, Al, Si, Mg. Наноконпозиции получены методом плазмохимического синтеза. Рассчитаны удельная поверхность, гранулометрический и фазовый состав наноконпозиции. Проведен анализ влияния примесей на свойства наноконпозиций.

The crystallographic parameters of dispersed and nanodispersed refractory compositions based on Ti, Al, Si, Mg were studied in the article. The nanocomposites were made by plasma chemical synthesis method. The specific surface area, grain size and phase analysis of nanocompositions were calculated. An analysis was made of the impurities effect on the properties of nanocompounds.

Ключевые слова. Кристаллографические параметры, наноконпозиции, гранулометрический состав, плазмохимический синтез, карбонитрид титана, сталь, никелевый сплав.

Keywords. Crystallographic parameters, nanocompositions, grain size, plasmachemical synthesis, titanium carbonitride, steel, nickel-alloy.

Введение

Наноструктурные материалы являются наиболее перспективными во многих отраслях науки и техники (металлургии, машиностроении, авиации, космонавтике), медицине, электронике, физике, информатике. В середине XX в. стали интенсивно развиваться различные способы синтеза нанопорошков: газофазный и плазмохимический синтез, термическое разложение, механическое воздействие, самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Наиболее эффективным способом получения нанопорошковых материалов является плазмохимический синтез.

При изучении наноматериалов установлено, что уменьшение размера кристаллитов ниже пороговой величины приводит к значительному изменению свойств металлов и сплавов. Такие эффекты проявляются при среднем размере частиц менее 100 нм [1–3]. Исследования дисперсных порошков с применением эмиссионно-световой микроскопии показали, что этим методом не представляется возможным получить достоверные сведения о размерах и конфигурации наночастиц не только из-за недостаточной разрешающей способности, но и из-за тенденции дисперсных частиц к созданию агрегатных цепочек и комплексов. Нанодисперсные композиции применяют в качестве модификаторов при получении изделий из сталей и сплавов с повышенным комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств. Так, при производстве модифицированных низколегированных сталей 09Г2 и 09Г2С для строительных конструкций и жаропрочных никелевых сплавов для лопаток газотурбинных авиационных двигателей достигнуто повышение прочности и технологических свойств на 20–25% при сохранении пластичности [4, 5].

Постановка задачи. Цель настоящей работы – исследование размерно-кристаллографических параметров нанодисперсных композиций карбидного и карбонитридного класса и возможности их применения в качестве модификаторов сталей и жаропрочных сплавов. Изучение кристаллографической и раз-

мерногеометрической формы нанодисперсных частиц проводили методами электронной микроскопии. Установлено [6], что в аргоновой плазме испарение и синтез исходных материалов происходит мало эффективно; полученные композиции имеют большой разброс по гранулометрическому составу. Поэтому в данной работе нанодисперсные композиции тугоплавких модификаторов получали методом плазмохимического синтеза в азотной плазме [7, 8]. При использовании азотной плазмы удельная поверхность полученных порошков находилась в пределах 11,5–14,5 м²/м³, что соответствует технологическим требованиям. Полученная высокая удельная поверхность порошков SiC, TiC, TiN, Ti(CN) и Mg₂Si свидетельствует о высокой степени испарения и синтеза исходных материалов в азотной плазме. Результаты экспериментов были направлены на уменьшение доли примесей и побочных фаз порошков в процессе плазмохимического синтеза.

Методы исследований. Гранулометрический состав исходных материалов изучали в диапазоне размеров 50–600 нм. Установлено, что степень испарения обратно пропорциональна размеру частиц, причем присутствие примесей в конечном продукте резко увеличивается при частицах исходного продукта выше 300 нм. По результатам рентгеноструктурного анализа сделано заключение, что количество основной фазы (SiC, TiC, TiN, Ti(CN), AlN, Mg₂Si) максимально при гранулометрическом составе исходных материалов от 50 до 300 мкм. Воспроизводство удельной поверхности при определенных допущениях можно пропорционально связывать с интенсивностью дифракционного максимума и массовой долей соответствующей фазы в конечном продукте.

Результаты исследований и их обсуждение. Установлено, что в конечном нанодисперсном продукте нежелательно присутствие свободных элементов, особенно магния или углерода, так как в дисперсной форме пиррофорность значительно возрастает; весь продукт может сгореть при соприкосновении с воздухом.

Фазовый состав наноконпозиций на основе титана приведен в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав нанодисперсных модификаторов плазмохимического синтеза

Формула композиции	Содержание элементов, мас.%					
	C		N		Ti	
	связанный	свободный	связанный	свободный	связанный	свободный
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

Для получения порошков SiC и Mg₂Si необходимо использовать избыток кремния (от 10 до 15%) с расчетом связывания всего магния или углерода, увеличивая при этом примесную составляющую в виде свободного кремния. В целях полного исключения магния из продукта синтеза изучили возможность дожигания магния непосредственно после плазмохимического синтеза.

Анализ электронно-микроскопических изображений дисперсных частиц и их микродифракционных картин показывает, что искусственно созданные плазмохимическим синтезом нанодисперсные модификаторы принадлежат к твердым кристаллическим веществам. Карбиды кремния, силициды магния, нитриды и карбонитриды титана сохранили способность к самоогранке плоскими гранями и представляют собой дискретную трехмерную систему.

Способность синтезированных частиц самоограняться является следствием их кристаллографического внутреннего строения, благодаря которому атомы частиц находятся на определенных прямых (потенциальных ребрах) в плоскостях (потенциальных гранях) кристаллов. Этому способствует объемная конденсация плазменного газа, позволяющая частицам иметь свободную кристаллизующуюся поверхность.

Анализ микродифракционных картин от кристаллов нитрида алюминия AlN позволил установить, что они по своей кристаллической структуре относятся к гексагональной сингонии с параметрами: $a = 4,3191 \text{ \AA}$, $c = 4,6191 \text{ \AA}$. Сопоставление изображений частиц карбида кремния с их микродифракционными картинками показало, что основной габитусной плоскостью является базисная плоскость (0001), а огранка осуществляется плоскостями семейства {1010}. Поэтому частицы нитрида алюминия формируются чаще всего в виде шестигранных или тригональных призм, а их боковые грани параллельны плоскостям {1010}.

Детальный анализ контраста на изображении частицы AlN показывает, что частица имеет на периферии меньшую толщину, чем в центральной части, поэтому ее огранка более сложная. Дополнительные грани, очевидно, параллельны плоскостям {1101}. В целом же огранка частиц стремится обеспечить максимальный объем при минимальной поверхностной энергии.

Электронно-микроскопический анализ частиц на основе титана (TiC, Ti(CN) и TiN) показал, что все они имеют кубическую решетку. Значения параметров решетки хорошо согласуются с данными для TiC ($a = 4,913 \text{ \AA}$), для TiN ($a = 4,244 \text{ \AA}$).

Сопоставление измеренного на дифракционных картинах межплоскостного расстояния карбонитрида титана приведено в табл. 2.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния порошкового модификатора карбонитрида титана

$r_{\text{измер.}}, \text{ мкм}$	$d_{\text{НКЛ измер.}}, \text{ \AA}$	$d_{\text{TiC табл.}}, \text{ \AA}$	НКЛ _{TiC}	λ прибора, мм
8,50	2,45	2,49	111	20,80
9,65	2,16	2,15	200	20,80
13,65	1,53	1,92	220	20,80
16,00	1,31	1,30	311	20,80

Получение плазмохимических дисперсных порошков, обусловленное высокими скоростями объемной конденсации газоплазменного потока, приводит к нестабильному состоянию дисперсных частиц. Об этом свидетельствуют меньшие параметры их кристаллической решетки по сравнению с массивными образцами того же состава, а также уменьшение параметров решетки от центра к поверхности частиц вследствие максимального сжатия поверхностного слоя силами поверхностного натяжения, что вызывает неоднородное распределение компонентов и фаз по радиусу частиц.

Кроме того, в нанодисперсных системах с размером частиц менее 10–20 нм появляются области аморфных образований [6, 7]. Существенно возрастают физическая и химическая активность дисперсных систем. Например, температура начала окисления дисперсного нитрида титана снижается на 60° при уменьшении размера частиц до 100 Å и соответствующем возрастании удельной поверхности [8].

Установлено, что наиболее эффективным модификатором низколегированной стали и никелевого сплава является карбонитрид титана. В табл. 2 приведены межплоскостные расстояния Ti(CN) согласно экспериментальным ($d_{\text{измер.}}$) и табличным ($d_{\text{табл.}}$) данным. При погрешности статистических измерений 1% колебания измеренного на микродифракционных картинах межплоскостного расстояния $d_{\text{НКЛ}}$ составляют 0,01–0,2 Å. Это дает основание полагать, что решетка карбонитрида построена на основе карбида титана TiC с параметром $d_{\text{НКЛ}}(\text{TiC}) = 2,49 \text{ \AA}$, а атомы азота находятся в позициях атома углерода, образуя твердый раствор замещения азота в карбиде титана. В соответствии с этим частицы карбонитрида титана формируются в виде кубов, тетрагонов, на что указывают конфигурации проекций кристаллов при их проекции (001) (111), (110) или другими осями параллельно основному пучку электронов. Регулярные толщинные экстинционные 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 эффектов. Это свидетельствует об отсутствии дислокаций, дефектов упаковки, т. е. о высоком совершенстве кристаллической решетки нанодисперсных композиций.

Анализ микродифракционных картин проводили с использованием прецизионного определения постоянной прибора λ с помощью эталона – дисперсных порошков NaCl и Pt, напыленных в вакууме на пленку-подложку, на которой находился диспергированный порошок. Напыление производили под углом 60° со стороны переплетов медной сетки. В результате небольшая часть площади каждой ячейки содержала частицы эталонного вещества, что дало возможность получать снимки микродифракционных картин эталона и исследуемого вещества с интервалом 10–30 с, не изменяя токов в линзах прибора, и сократить погрешности определения $d_{\text{НКЛ}}$ до минимума.

Выводы

Нанодисперсные композиции тугоплавких модификаторов получали способом плазмохимического синтеза. Методом рентгеновского дифракционного анализа определены кристаллографические параметры, изучен гранулометрический и фазовый состав композиций AlN, TiC, TiN, Ti(CN), SiC, Mg₂Si. В результате доказано, что частицы Ti(CN) размером 50–100 нм имеют гранецентрированную кубическую

решетку с высокой плотностью упаковки атомов, что позволяет применять нанокompозиции на основе титана в качестве модификаторов сталей и жаропрочных никелевых сплавов идентичного кристаллического строения для получения дисперсных структур и повышенных физико-механических свойств.

Литература

1. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. М.: Физмат, 2005. 416 с.
2. Борисенко В. Е. Наноматериалы и нанотехнологии / В. Е. Борисенко, Н. К. Толочко. Минск: ИЦБУ, 2008. 375 с.
3. Солнцев Ю. П. Спеціальні конструкційні матеріали / Ю. П. Солнцев, С. Б. Беліков, І. П. Волчок, С. П. Шейко. Запоріжжя: ВАЛПІС-поліграф, 2010. 536 с.
4. Большаков В. И. Особенности структурообразования наномодифицированных Si-Mn-сталей / В. И. Большаков, А. В. Калинин // Строительство, материаловедение, машиностроение. Днепропетровск, 2016. Вып. 89. С. 21–29.
5. Калинина Н. Е. Технологические особенности наномодифицированных литейных жаропрочных никелевых сплавов / Н. Е. Калинина, А. Е. Калиновская, В. Т. Калинин // Компрессорное и энергетическое машиностроение. 2013. XI 1(31). С. 54–56.
6. Богуслаев В. О., Качан О. Я., Калініна Н. Є., Мозговий В. А., Калінін В. Т. Наноматеріали і нанотехнології / Запоріжжя: МоторСич, 2015. 200 с.
7. Андриевский Р. А. Наноматериалы: Концепция и современные проблемы / Р. А. Андриевский // Рос. хим. журн. 2002. XLVI. № 5. С. 50–56.
8. Gleiter A. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta Materialia. 2000. Vol. 48. No. 1. P. 1–29.

References

1. Gusev A. I. *Nanomaterialy, nanostrukury, nanotehnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow, Fizmat Publ., 2005, 416 p.
2. Borisenko V. E., Tolochko N. K. *Nanomaterialy i nanotehnologii* [Nanomaterials and nanotechnologies]. Minsk, ICBU Publ., 2008, 375 p.
3. Solncev Ju. P., Belikov S. B., Volchok I. P., Shejko S. P. *Special'nye konstrukcionnye materialy* [Special construction materials]. Zaporozh'e, VALPIS Publ., 2010, 536 p.
4. Bol'shakov V. I., Kalinin A. V. Osobennosti strukturoobrazovanija nanomodifirovanyh Si-Mn- stalej [Features of the structure formation of nanomodified Si-Mn steels]. *Stroitel'stvo, materialovedenie, mashinoštroyenie = Construction, materials science, machine building*, 2016, vyp. 89, pp. 21–29.
5. Kalinina N. E., Kalinovskaja A. E., Kalinin V. T. Tehnologicheskie osobennosti nanomodifirovanyh litejnyh zharoprochnykh nikelovyh splavov [Technological features of nanomodified cast refractory nickel alloys]. *Kompressornoe i jenergeticheskoe mashinoštroyenie = Compressor and power engineering*, 2013, XI 1(31), pp. 54–56.
6. Boguslaev V. O., Kachan O. Ja., Kalinina N. E., Mozgovij V. A., Kalinin V. T. *Nanomaterialy i nanotehnologii* [Nanomaterials and nanotechnologies]. Zaporozh'e, MotorSich Publ., 2015. 200 p.
7. Andrievskij R. A. Nanomaterialy: Konceptija i sovremennye problem [Nanomaterials: Concept and modern problems]. *Rossijskij himicheskij zhurnal = Russian Chemical Journal*, 2002, XLVI, no. 5, pp. 50–56.
8. Gleiter A. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 2000, vol. 48, no. 1, pp. 1–29.