

УДК 537.523:520.3

## **Исследование формирования наноструктурированных композитных порошков в плазменной струе\***

**В.О. Дроздов, А.Е. Чесноков, А.Н. Черепанов, А.В. Смирнов**

*Институт теоретической и прикладной механики  
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: ancher@itam.nsc.ru

Исследовано получение композиционного порошка титана, содержащего тугоплавкие наночастицы TiN, с использованием электродугового плазмотрона. С помощью электронного микроскопа Evo MA15 (Carl Zeiss) и дифрактометра ДРОН-4.0 изучены морфология поверхности и внутренняя структура частиц порошка, выполнен их рентгенофазовый анализ, построена карта распределения элементов как по поверхности, так и по объему полученной композиционной частицы. Показано, что наночастицы равномерно распределены по всему объему частиц титана и полностью им плакированы. Полученные таким способом наноструктурированные порошки, используемые в качестве наномодифицирующих добавок, повышают однородность распределения тугоплавких элементов при вводе их в расплав, защищают наночастицы от непосредственного взаимодействия с внешней средой, увеличивают их смачиваемость и сроки хранения, что положительно сказывается на эффективности наномодифицирования металлов и сплавов.

**Ключевые слова:** наномодифицирование, композиционный порошок, нитрид титана, смачиваемость, структура, плазменная обработка.

### **Введение**

В последние годы все большее применение в современных литейном и сварочном производствах находят в качестве модифицирующих добавок порошковые композиции, содержащие тугоплавкие соединения с размером частиц не более 100 нм [1–8]. Специально подготовленные добавки при вводе их в перегретый расплав должны обладать высокой смачиваемостью и устойчивостью к растворению [9]. В процессе непрерывного охлаждения наночастицы являются дополнительными центрами кристаллизации, способствуя формированию мелкодисперсной глобулярной структуры сплава. Исходные частицы тугоплавких соединений имеют низкую смачиваемость расплавом, вследствие чего не могут быть эффективными центрами кристаллизации, поэтому их необходимо плакировать металлами. Плакирование может быть осуществлено различными способами: механическим — в центробежных планетарных мельницах, экструдированием — через фильеру в металлической оболочке в виде ленты или прутка [10], прессованием в специальных прессформах [1, 5]. Во всех этих способах к керамическому порошку добавляется металлический порошок или смесь порошков (никель, железо, хром, титан и др.), которые выполняют роль протекторов и увеличивают смачиваемость частиц. Однако основным

---

\* Исследование проводилось при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-08-00571).

недостатком этих способов является неравномерность распределения наночастиц в объеме металла-связки, а также наличие газа, содержащего кислород, в конечном продукте. Целью настоящей работы является разработка и исследование нового способа плакирования частиц путем предварительного механического смешивания наночастиц тугоплавкого материала (TiN) с частицами связующего металла (Ti) с последующим получением порошковых гранул и дальнейшей их обработкой в аргон-гелиевой плазменной струе в контролируемой атмосфере.

### **Методика эксперимента**

В работе использовались порошок титана марки ПТОМ-2 и порошок нитрида титана. Определение гистограмм объемного и счетного распределений частиц проводилось на анализаторе размеров частиц (0,04–2000 мкм) LS 13 320 (Beckman Coulter). Морфология и визуальный анализ микроструктуры частиц определялись с помощью электронного микроскопа Evo MA15 (Carl Zeiss). Классификацию частиц по размерам проводили на вибростенде с использованием набора аналитических сит. Рентгенофазовый анализ обработанных (синтезированных) порошков выполнялся на дифрактометре ДРОН-4.0 с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

### **Материалы и методы**

Процесс получения гранулированных частиц состава Ti–20 масс. % TiN для их последующей плазменной обработки включал следующие этапы. Сначала выделяются частицы титана фракции менее 20 мкм. Затем подготавливается порошковое сырье для получения гранул методом экструзии. Далее гранулы классифицируются по размерам. Средний размер наночастиц порошка TiN, полученного плазмохимическим синтезом, составлял 35,8 нм.

Гистограммы счетного и объемного распределения выделенных частиц порошка титана по размерам представлены на рис. 1а, 1б. Средний их размер составил ~ 18 мкм. Счетные гистограммы распределения частиц по размерам показывают наличие в порошке частиц размерами менее 1 мкм, что подтверждают фотографии общего вида порошков со сканирующего электронного микроскопа (рис. 1с). Отдельные частицы порошка титана имеют гантелеобразную форму.

Перемешивание порошков осуществлялось в течение 8 часов с использованием вибростенда. Далее в порошковую смесь добавлялось 30 % объемных долей клевого связующего (полиэтиленгликоля) и перемешивалось до образования однородной массы. Эту смесь продавливали через сито из нержавеющей стали с ячейками размером 200 мкм. Полученные гранулы сушили в вакуумном шкафу при температуре 120 °С в течение 8 часов. После высушивания их рассеивали на вибростенде с использованием набора аналитических сит. В процессе рассева гранулы подвергались дополнительному ударно-сдвиговому разрушению, в результате чего получались гранулированные частицы различного фракционного состава. Из данного порошкового продукта выделялась фракция размером 80–125 мкм. Необходимо отметить, что после окончательного просеивания в состав порошка входит значительное количество более мелких частиц. Гранулированные частицы, сформированные из ультрадисперсных частиц исходной порошковой композиции, имеют неправильную форму. Следует отметить высокую пористость агломератов, которая обусловлена не только неплотной упаковкой порошковых частичек, но и появлением дополнительных газовых включений в процессе сушки компакта.

Синтез сферических модифицированных порошков титана проводился с помощью плазмотрона с межэлектродной вставкой (МЭВ) мощностью до 50 кВт, установленном на водоохлаждаемом реакторе, который позволял проводить обработку порошковых материалов в контролируемой атмосфере. При этом непосредственно перед выходным сечением сопла плазмотрона использовалась односторонняя инжекция обрабатываемого порошка с помощью транспортирующего газа. Реактор предварительно продувался аргоном

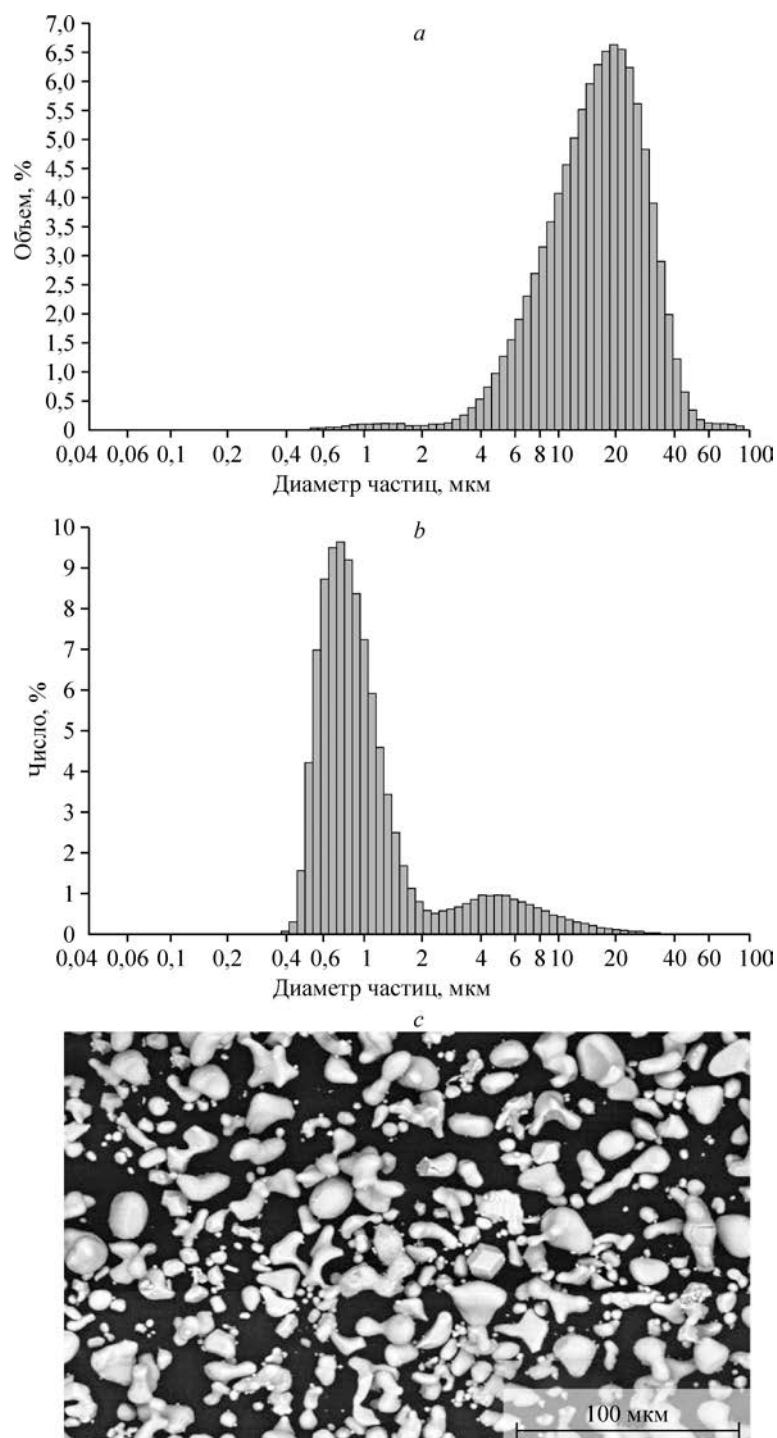


Рис. 1. Характеристики для частиц Тi марки ПТОМ2 размером  $\leq 20$  мкм.

*a* — гистограмма объемного распределения частиц по размерам,

*b* — гистограмма счетного распределения частиц по размерам,

*c* — фотография общего вида частиц со сканирующего электронного микроскопа.

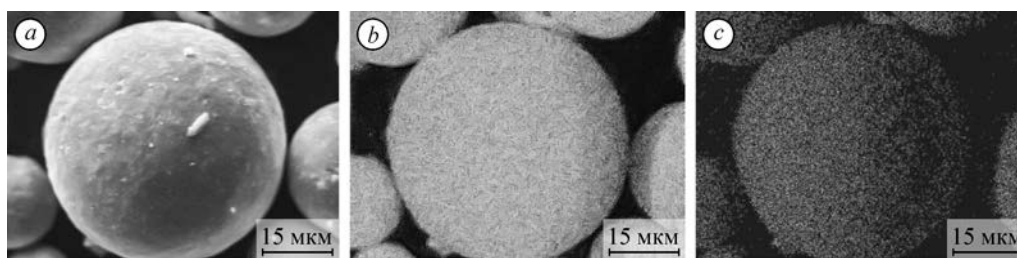


Рис. 2. Элементный анализ обработанной частицы, полученный с помощью сканирующей электронной микроскопии.  
*a* — анализируемая частица; *b, c* — распределение по поверхности частицы фазы титана и фазы азота соответственно.

в течение пяти минут, а затем через 15 секунд после включения плазмотрона подавался обрабатываемый порошок. Аргон-гелиевая смесь использовалась в качестве основного плазмообразующего газа. В качестве транспортирующего газа для ввода порошка в плазменную струю из дозатора применялся аргон. Обработка гранулированного порошка осуществлялась при следующих значениях режимных параметров: расход основных рабочих газов составлял  $G_{Ar} = 0,4$  г/с и  $G_{He} = 0,2$  г/с, расход вспомогательного газа (аргон), подаваемого на защиту анода, —  $G_{Ar} = 0,14$  г/с, ток дуги —  $I = 250$  А, напряжение —  $U = 168$  В, диаметр выходного сопла —  $D_N = 11$  мм.

В результате плазменной обработки были получены сферические частицы, морфология и элементный анализ которых представлены на рис. 2. Шлиф частицы и элементный состав иллюстрирует рис. 3. Следует отметить наличие как плотных частиц, так и частиц с наличием внутренних пор. Процесс обработки гранулированных частиц включает следующие этапы:

- нагревание гранул до момента, когда их поверхность начинает плавиться; одновременно в результате теплового расширения газ высвобождается из пористого объема частицы и выходит в окружающее пространство;
- плавление и коалесценция компонентов ультрадисперсных частиц и их вовлечение в растущий слой расплава благодаря смачиванию;
- завершение плавления гранулы и образование плотной сферической частицы, либо частицы с распределенными газовыми объемами.

Необходимо отметить равномерное распределение элементов, соответствующих фазам титана и азота, как по поверхности частицы, так и по их объему (см. рис. 2, 3). На рис. 4 представлены гистограммы распределения модифицированных частиц титана по размерам. Рентгенофазовый анализ обработанных частиц показал наличие пиков (см. рис. 5), соответствующих только титану и нитриду титана.

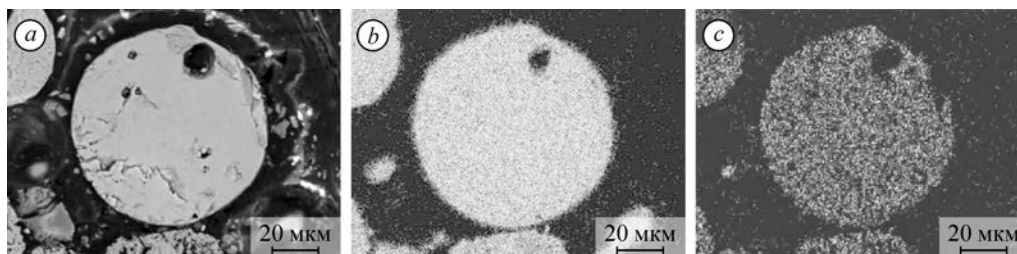


Рис. 3. Микрофотография шлифа и элементный состав обработанной частицы.  
*a* — шлиф частицы; *b, c* — распределение по объему частицы фазы титана и фазы азота соответственно.

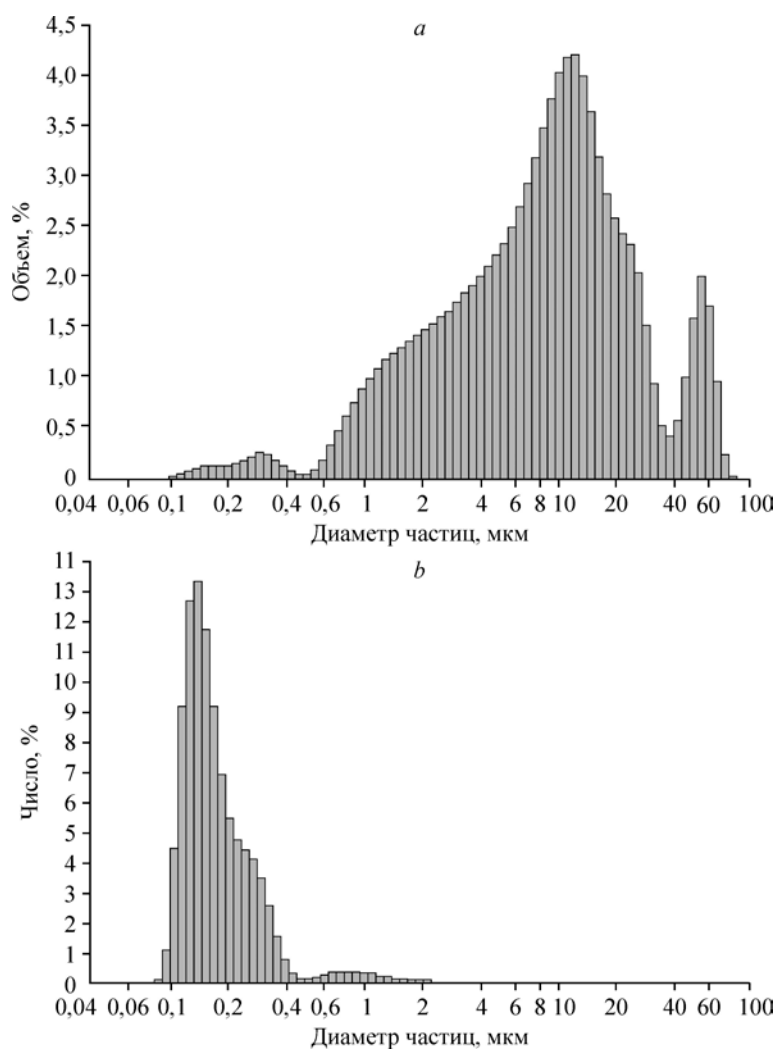


Рис. 4. Гранулометрический состав обработанного порошка: гистограмма объемного (а) и счетного (b) распределения частиц по размерам.

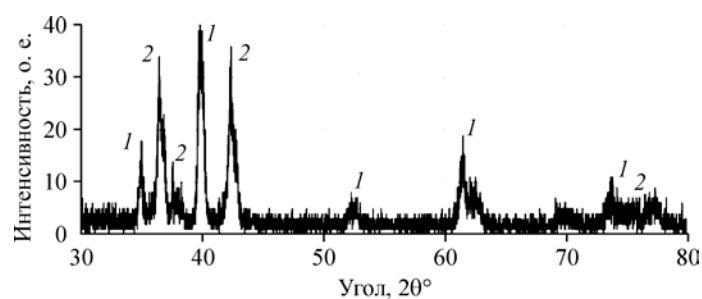


Рис. 5. Рентгенограмма полученных частиц.  
1 — Ti, 2 — TiN.

### Выводы

Исследован процесс получения композиционного порошка, состоящего из сферических частиц дисперсностью от 1,0 до 40 мкм, в которых тугоплавкие наночастицы нитрида титана равномерно распределены по всему объему металла-связки (титана) и полностью им плакированы. Изучена морфология поверхности, внутренняя структура частиц, представлены результаты рентгенофазового анализа, построена карта распределения элементов как по поверхности, так и по объему полученной композиционной частицы. Данный способ получения модифицированных частиц, в первую очередь, повышает однородность распределения тугоплавких элементов при вводе в расплав модифицированной частицы, защищает наночастицы от непосредственного взаимодействия с внешней средой, а также увеличивает их смачиваемость, что положительно влияет на эффективность модифицирования и свойства материалов.

### Список литературы

1. Жуков М.Ф., Черский И.Н., Черепанов А.Н., Коваленко Н.А., Сабуров В.П., Галевский Г.В., Адрианова О.А., Крушенко Г.Г. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, 1999. 312 с.
2. Razavi M., Rahimpoura R.M., Rajabi-Zamania A.H. Effect of nanocrystalline TiC powder addition on the hardness and wear resistance of cast iron // Material Sci. and Engng A, 25. 2007. Vol. 454–455. P. 144–147.
3. Cherepanov A., Manolov V., Poluboyarov V. Grey iron properties modified by nanopowders of refractory compounds // J. Materials Sci. and Technology. 2013. Vol. 21, No. 3. P. 161–170.
4. Choi H., Konishi H., Li X. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles induced simultaneous refinement and modification of primary and eutectic Si particles in hypereutectic Al–20Si alloy // Materials Sci. and Engng. A, 541. 2012. P. 159–165.
5. Москвичев В.В., Крушенко Г.Г., Буров А.Е., Усков И.В., Федорова Е.Н. Нанопорошковые технологии в машиностроении. Красноярск: Сиб. федер. ун-т, 2013. 186 с.
6. Черепанов А.Н., Овчаренко В.Е., Лю Г., Цао Л. Модификация структуры и свойств никелевых сплавов наноструктурированными композиционными порошками // Теплофизика и аэромеханика. 2015. Т. 22, № 1. С. 131–136.
7. Basavakumar K.G., Mukunda P.G., Chakraborty M. Influence of grain refinement and modification on microstructure and mechanical properties of Al–7Si and Al–7Si–2.5Cu cast alloys // Materials Characterization. 2008. Vol. 59. P. 283–289.
8. Оришич А.М., Черепанов А.Н., Шاپеев В.П., Пугачева Н.Б. Наномодифицирование сварных соединений при лазерной сварке металлов и сплавов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2014. 252 с.
9. Komshukov V.P., Cherepanov A.N., Protopopov E.V., Foigt D.B., Ganzer L.A. Modification of metal by nanopowder inoculators in the mold of a continuous bar-casting machine: theoretical principles // ISSN 0967-0912, Steel in Translation. 2008. Vol. 38, No. 8. P. 597–598.
10. Ташев П., Алексиев Н., Манолов В., Черепанов А.Н. Наномодифицирование в процессах сварки и наплавки // Новые материалы и технологии в космической технике. 2017. Т. 1, № 1 (19).

*Статья поступила в редакцию 29 декабря 2018 г.,  
после доработки — 28 февраля 2019 г.,  
принята к публикации 26 апреля 2019 г.*