



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-37-41>
УДК 620.3; 621.74

Поступила 30.04.2021
Received 30.04.2021

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

П. А. ВИТЯЗЬ, Национальная академия наук Беларуси, г. Минск, Беларусь, пр. Независимости, 66
Н. А. СВИДУНОВИЧ, Д. В. КУИС, Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь, ул. Свердлова, 13а. E-mail: KuisDV@belstu.by

Ю. А. НИКОЛАЙЧИК, С. Л. РОВИН, Белорусский национальный технический университет, г. Минск,
Беларусь, пр. Независимости, 65. E-mail: foundry@bntu.by

Представлена третья статья цикла, посвященного вопросам применения наноматериалов и нанотехнологий в промышленности в целом и, в первую очередь, в металлургии, материаловедении и литейном производстве. В этой статье рассматриваются вопросы использования наноматериалов при совершенствовании черных и цветных сплавов методами микролегирования и модифицирования, а также синтеза новых композиционных материалов. Представлены результаты исследований и С-В-Fe-композиты, полученные в Белорусском государственном технологическом университете, способ модифицирования серого чугуна микродобавками абразивных шламов быстрорежущих сталей, предлагаемый специалистами БНТУ и ОАО «МТЗ», и алюминиевые сплавы, модифицированные наноструктурированными карбид- и нитридсодержащими порошками, разработанные белорусскими, болгарскими и российскими учеными.

Ключевые слова. Наноструктурированные порошки, литейные сплавы, композиты, модифицирование, фуллерены, карбиды, нитриды.

Для цитирования. Витязь, П. А. Модифицирование литейных сплавов наноструктурированными материалами / П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич, Д. В. Куис, Ю. А. Николайчик, С. Л. Ровин // *Литье и металлургия*. 2021. № 2. С. 37-41. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-37-41>.

MODIFICATION OF CAST ALLOYS NANOSTRUCTURED MATERIALS

P. A. VITIAZ, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus, 66, Nezavisimosti ave.

N. A. SVIDUNOVICH, D. V. KUIS, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, 13a, Sverdlova str. E-mail: KuisDV@belstu.by

Yu. A. NIKALAICHYK, S. L. ROVIN, Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus, 65, Nezavisimosti ave. E-mail: foundry@bntu.by

The third article of the series devoted to the application of nanomaterials and nanotechnologies in industry in general and, first of all, in metallurgy, materials science and foundry is presented. This article deals with the use of nanomaterials for the improvement of ferrous and non-ferrous alloys by micro-alloying and modifying methods, as well as the synthesis of new composite materials. The results of research on C-B-Fe composites obtained at the Belarusian State Technological University, a method for modifying gray cast iron with micro-additives of abrasive slurries of high-speed steels, proposed by specialists of BNTU and OJSC «MTW», and aluminum alloys modified with nanostructured carbide- and nitride-containing powders developed by Belarusian, Bulgarian and Russian scientists are presented.

Keywords. Nanostructured powders, cast alloys, composites, modification, fullerenes, carbides, nitrides.

For citation. Vitiaz P. A., Svidunovich N. A., Kuis D. V., Nikalaichyk Yu. A., Rovin S. L. Modification of cast alloys nanostructured materials. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 2, pp. 37-41. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-37-41>.

Если вода – простые капельки, неотличимые друг от друга и покрывающие миля за милей поверхность Земли, – способна породить волны и пену, гром прибоя и странные узоры на граните набережной; если все богатство жизни – это всего лишь свойство сгустков атомов, то сколько же еще в них скрыто возможностей?

Лауреат Нобелевской премии по физике
Р. П. Фейнман

Введение

Наноматериалами можно назвать практически любые объекты, вещества или их композиции, размеры структурных элементов которых лежат в «нанодиапазоне» (от 1 до 100 нм). Внедрение наноматериалов – важнейший движитель современной научно-технической революции и развития промышленности.

Первый плюс наноструктурных композиций – возможность суперминиатюризации, приводящей к тому, что на единице площади можно разместить на несколько порядков больше функциональных устройств.

В отличие от обычных материалов, мельчайшие частицы которых содержат более 10^8 структурных единиц, частицы наноматериалов могут состоять всего из десятков атомов. Следовательно, наносистемы имеют существенно большую долю атомов, находящихся на поверхности. Например, в поликристаллическом материале с размером зерна порядка 10 мкм только 1/10000 часть атомов принадлежит границе зерна, тогда как при уменьшении размера зерна до 3–4 нм доли атомов, занимающих регулярные позиции в кристаллической решетке и находящихся на границе *нанокристалла*, становятся практически одинаковыми. Эта особенность наноструктурных материалов сильно влияет на их химические и физические свойства (транспортные, каталитические, механические, оптические и др.).

Кроме того, проявление *квантово-размерных эффектов* приводит к резкому изменению основных характеристик наноматериала и появлению новых, зачастую уникальных свойств. Эти эффекты начинают особенно резко проявляться, когда размеры частиц становятся сопоставимы с корреляционным радиусом того или иного физического явления (например, с длиной свободного пробега электронов или фононов, длиной когерентности в сверхпроводнике, размерами магнитного домена или зародыша твердой фазы и др.).

Характерной и важнейшей особенностью наночастиц является также отсутствие дефектов. Это делает, в частности, полупроводниковые наночастицы (*квантовые точки*) идеальными элементами совершенных энергосберегающих лазерных и светоизлучающих элементов. А композиты на базе *углеродных нанотрубок* позволяют создавать конструкции, которые многократно легче и в десятки раз прочнее конструкций из легированных сталей [1–3].

Концепция формирования и развития *наноиндустрии* в Республике Беларусь и план мероприятий по ее реализации утверждены постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 18.02.2013 № 113.

Результаты применения наноматериалов для модифицирования и микролегирования литейных сплавов

В последнее время появилось достаточно много публикаций, посвященных созданию и применению новых углеродсодержащих материалов на основе фуллеренов, обладающих уникальными свойствами [2–4].

Однако цена фуллеренов остается пока еще очень высокой и их промышленное применение в технике – вопрос не самого ближайшего будущего. Соответственно поиск замены дорогостоящего фуллерена на более дешевый фуллеренсодержащий материал при создании новых материалов является весьма актуальной задачей.

В работе, выполненной учеными БГТУ, была поставлена задача использовать вместо фуллеренов фуллеренсодержащую сажу и многостенные нанотрубки [5–10].

В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали порошки карбонильного железа с добавками ряда углеродных материалов, изготовленных в США (очищенные и неочищенные нанотрубки, фуллереновая сажа + катализатор Y-Ni, фуллереновая сажа S-106) и в России (дуговая углеродная сажа и фуллерены C₆₀ и C₇₀), в соотношении 3, 5 и 10 мас. % С.

Образцы изготавливали методом высокотемпературной интенсивной пластической деформации и легировали бором. В результате были получены сверхлегкие изотропно высокотвердые боруглеродные аморфнонанокристаллические С-В-Fe-композиты с высокой трещиностойкостью, упругостью и износостойкостью. Микротвердость включений супертвердых частиц в полученных композитах составила до 100 ГПа, аморфной углеродной фазы-основы – в пределах 29–89 ГПа, частиц на основе Fe-C – 9,2–10,8 ГПа. Удельный вес композита: С–10%, В–10%, Fe – 2,13–2,168 г/см³.

Технология позволяет в широком диапазоне изменять структуру формируемого материала, обеспечивая высокую твердость, износостойкость и режущую способность инструмента. Это открывает возможности создания принципиально новых композиционных инструментальных материалов с уникальными свойствами, с использованием относительно недорогих наноуглеродных материалов, таких, как фуллереновая сажа и экстрагированная фуллереновая сажа.

Разработанный специалистами БНТУ и Минского тракторного завода способ модифицирования серого чугуна микро- и ультрадисперсными добавками материала, полученного в результате магнитной сепарации абразивных шламов быстрорежущих сталей, позволил на 20–25 % увеличить прочность, выровнять твердость по сечению и стабилизировать качество ответственных отливок моторной группы [11, 12].

В ГНУ ИПМ НАН Беларуси разработаны технология и оборудование для модифицирования литейных алюминиевых сплавов наноструктурированными порошками (рис. 1).

Технология введения инертных инокуляторов в доэвтектические силумины состоит из двух этапов: на первом этапе инокуляторы в смеси с флюсами или без них вводили колокольчиком, а на втором осуществляли механическое перемешивание для более равномерного распределения частиц в объеме сплава.

Установлено, что введение в сплав АК9ч наноструктурированного порошка ($TiC + SiC + TiN$) повышает предел прочности с 168,6 до 208,3 МПа (на 23,5%), относительное удлинение – с 1,0 до 1,6% (на 60%), твердость НВ – с 76,3 до 92,2 (на 20,8%), износостойкость – на 30%.

Введение в сплав АК5М2 наноструктурированного порошка ($Al_2O_3 + TiO_2 + NiO$) повышает предел прочности с 159,7 до 199,1 МПа (на 24,8%), относительное удлинение – с 2,0 до 2,6% (на 30%), твердость НВ – с 66,3 до 81,5 (на 22,9%).

В результате проведенных исследований влияния термосиловых параметров на морфологию и распределение в сплаве модифицирующих инокуляторов определены оптимальные параметры процесса: температура заливки – 1150–1250 °С; температура кристаллизатора – 110–120 °С; гравитационный коэффициент Gk – 180–220 °С; количество флюса в композиции – 10–15%; рекомендуемая частота вращения мешалки при замешивании инокуляторов в расплав – 60–100 об/мин.

Разработанные сплавы предназначены для повышения механических свойств, износостойкости поверхностей трения, снижения коэффициента термического расширения деталей двигателей внутреннего сгорания (поршней, головок и блоков цилиндров, картеров), деталей сельхозмашин, компрессоров железнодорожных вагонов и городского пассажирского транспорта и т.п. [13].

Интересные результаты по влиянию наночастиц, введенных в расплав алюминиевых сплавов на микроструктуру и свойства отливок, были получены учеными из Болгарии. Введение в расплав наночастиц высокотемпературных соединений – нитридов и карбидов, а также нанопорошков алмаза позволило существенно повысить свойства литейных алюминиевых сплавов за счет улучшения микроструктуры и снижения пористости.

Были исследованы отливки из трех алюминиевых сплавов, а именно отливка «Лодка» энергетического назначения (рис. 2) из сплава $AlSi_7Mg$, поршень двигателя внутреннего сгорания для гоночных мотоциклов и картингов объемом 50 см³ из сплава $AlSi_1_2Cu_2MgNi$ и анодный протектор из сплава $AlZn_4$. Составы сплавов приведены в таблице.

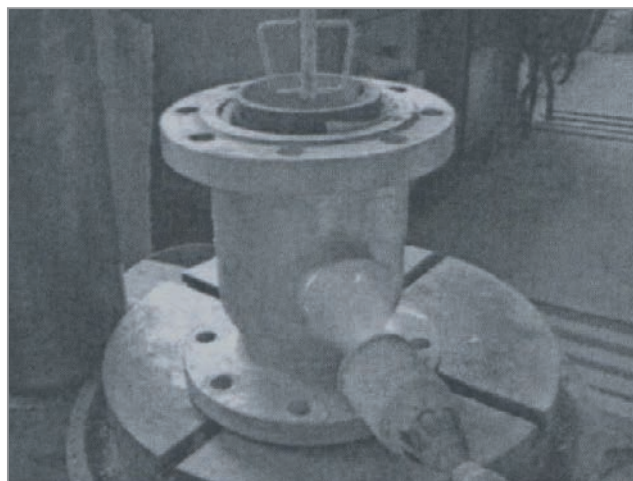


Рис. 1. Оборудование для ввода модификаторов и механического перемешивания расплава

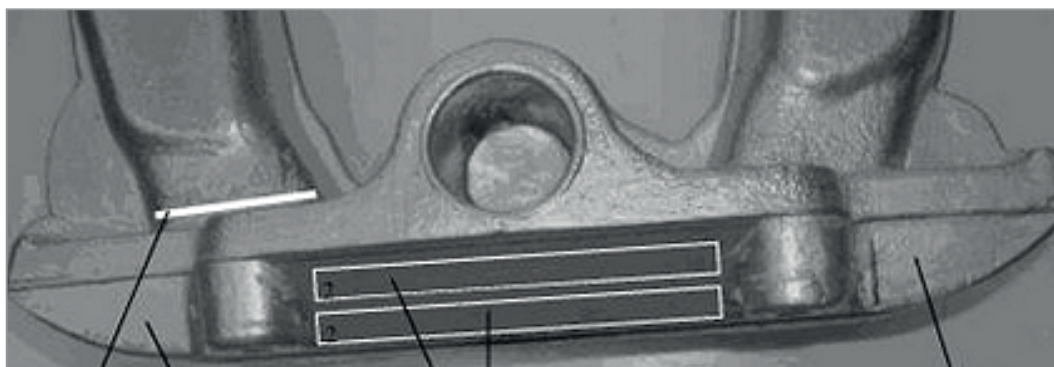


Рис. 2. Отливка «Лодка» из сплава $AlSi_7Mg$ –деталь высоковольтных ЛЭП

Химический состав исследованных сплавов, мас. % (Al – ост.)

Сплав	Si	Mg	Ti	Fe	Cu	Mn	Zn	Pb	Sn	Ni	Cd	In
AlSi ₇ Mg	7,73	0,34	0,02	0,53	0,05	0,03	0,10	0,08	0,05	–	–	–
AlSi ₁₂ Cu ₂ MgNi	12,73	0,87	0,19	0,39	3,30	0,12	0,10	0,003	0,003	1,75	–	–
AlZn ₄	0,08	–	–	0,18	0,05	–	3,00	–	0,10	–	0,1	0,03

Технология получения сплавов, модифицированных наночастицами, включала в себя:

- плавку алюминиевого сплава в электропечи сопротивления;
- дегазацию жидкого металла при 730–740 °С путем продувки аргоном через графитовую трубку с расходом 1 л/мин в течение 3–5 мин;
- введение наночастиц, завернутых в алюминиевую фольгу и капсулированных в алюминиевом картридже, в расплав при температуре 720–740 °С и механическое перемешивание Ti-миксером в течение 3–5 мин (скорость вращения – до 150 мин⁻¹);
- разливку в металлическую форму, разогретую до 150–160 °С.

Отливки для поршней диаметром 45 мм и массой 0,17 кг из сплава AlSi₁₂Cu₂MgNi производятся методом литья под давлением. После получения расплава по указанной выше схеме отливки изготавливали на машине литья под давлением с соблюдением следующего режима:

- температура формы и пуансона – 150–160 °С;
- давление прессования при кристаллизации – 188 МПа;
- время от окончания заливки до приложения давления – 3–4 с;
- время приложения давления – 20 с.

Введение 0,05% композиции (AlN+Al+Cu) и 0,1% (SiC+Cu) в сплав AlSi₇Mg позволило значительно улучшить микроструктуру, повысить качество и надежность отливок: пористость снизилась на 70%, предел текучести увеличился на 7% и удлинение – на 60%, количество циклов испытаний на усталостную выносливость при нагрузке 70–80 МПа достигло 10⁷ [14].

Наноразмерные порошки высокотемпературных (2000–3000 °С) соединений нитридов, карбидов, боридов получают обычно путем плазмохимического синтеза и покрывают металлическим протектором. При достижении гомогенного введения нанопорошков создаются условия локального переохлаждения и объемной кристаллизации, и наночастицы становятся активными центрами кристаллизации. Наночастицы увеличивают долю поверхностной энергии в общем энергетическом балансе сплава, который определяет фазовые превращения. Исследования сплавов металлов, обогащенных наночастицами, показывают, что их механические свойства (предел прочности и относительное удлинение), а также сопротивление коррозии и абразивному износу значительно повышаются [15].

Большинство наночастиц имеют низкую смачиваемость, что затрудняет их усвоение расплавами. Одним из способов решения этой проблемы является покрытие наночастиц металлическим протектором. Такого типа нанопорошки (TiCN, SiC, TiN, AlN), пассивированные олеиновой кислотой для защиты от атмосферных воздействий, производятся Институтом теоретической и прикладной механики Сибирского отделения РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 368 с.
2. **Витязь, П. А.** Основы нанотехнологий и наноматериалов / П. А. Витязь, Н. А. Сви́дунович. Минск: Выш. шк., 2010. 302 с.
3. **Витязь, П. А.** Наноматериаловедение / П. А. Витязь, Н. А. Сви́дунович, Д. В. Куис. Минск: Выш. шк., 2015. 511 с.
4. **Сви́дунович, Н. А. и др.** Выбор и применение материалов. В 5-ти т. Минск: Беларуская навука, 2020. 425 с.
5. **Kuis D. V., Urbanovich V. S., Svidunovich N. A., Okatova G. P., Oichenko V. M.** Influence of B and Fe on the structure and the properties of superhard composite on the basis of nano-carbon at high pressure // 13th Biennial International Conference Advancad Carbon Nanostructures: abstracts of invited lectures and contributed papers, St. Peterburg, July 3–5, 2017. P. 169.
6. **Ока́това, Г. П.** Структура и свойства нанокompозита на основе железа и нанодисперсного углерода / Г. П. Ока́това, Н. А. Сви́дунович, Д. В. Куис и др. // Химия и химическая технология. Сер. Изв. выс. учеб. завед. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90–99.
7. **Kuis D. V., Okatova G. P., Svidunovich N. A. et al.** Structure formation of composite based on nanocarbon with the addition of iron-doped amorphous boron in conditions of high pressures and tetnperatures // Nanoscience and Technology: An International Journal. 2019. Vol. 10. No 4. P. 339–353.
8. **Rakovets A. S., Kuis D. K., Svidunovich N. A., Lezhnev S. N.** Effects of complex modifiers containing nanocarbon additives on the structure and properties of high-strength cast iron // Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2020. Vol. 55. No. 3. P. 559–562.
9. **Рако́вец, А. С.** Образование сверхтвердой фазы в композитах на основе нанодисперсных углеродных материалов с добавками железа и бора / А. С. Рако́вец, Д. В. Куис, Н. А. Сви́дунович, С. Н. Лежнев // Металлургия: респ. межвед. сб. науч. тр. В 2-х ч. Минск: БНТУ, 2020. Вып. 41. Ч. 2. С. 77–87.

10. Раковец, А. С. Модифицирование высокоуглеродистых сплавов на основе железа с наноструктурными присадками / А. С. Раковец, Д. В. Куис, Н. А. Свидуневич // *Металлургия: респ. межвед. сб. науч. тр.* В 2-х ч. Минск: БНТУ. 2020. Вып. 41. Ч. 2. С. 88–96.
11. Рудницкий, Ф. И. Модифицирование чугунов ультрадисперсными добавками / Ф. И. Рудницкий, С. А. Куликов // *Литье и металлургия.* 2017. № 1. С. 11–15.
12. Рудницкий, Ф. И. Использование энергии поверхности ультрадисперсных частиц при разработке наномодифицирующих комплексов / Ф. И. Рудницкий, С. А. Куликов, В. А. Шумигай // *Металлургия машиностроения.* 2019. № 6. С. 9–13.
13. Разработка перспективных нанотехнологий в ГПНО порошковой металлургии / А. Ф. Ильющенко // *Наноструктурные материалы: Беларусь–Россия–Украина. НАНО-2014: сб. пленар. докл. IV Междунар. науч. конф. Минск, 7–10 окт. 2014.* Минск: Беларуская навука, 2015. 256 с.
14. Dimitrova R., Stanev S., Velikov A., Cherepanov A., Lazarova R., Bojanova N. Investigation of AlSi7Mg casting refined with SiC nano-powder. *J. Mater. Sci. Technol.* 20(4), 319–326 (2012)
15. Razavi M., Rahimpour M. R., Rajabi-Zamani A. H. Effect of nanocrystalline TiC powder addition on the hardness and wear resistance of cast iron. *Mater. Sci. Eng., A* 454–455, 144–147 (2007).

REFERENCES

1. *Nanotehnologii. Azbuka dlja vseh* [Nanotechnology. ABC for everyone]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2008, 368 p.
2. Vitjaz' P.A., Svidunovich N.A. *Osnovy nanotehnologii i nanomaterialov* [Fundamentals of Nanotechnology and Nanomaterials]. Minsk, Vyshhejskaja shkola Publ., 2010, 302 p.
3. Vitjaz' P.A., Svidunovich N.A., Kuis D.V. *Nanomaterialovedenie* [Nanomaterials Science]. Minsk, Vyshhejskaja shkola Publ., 2015, 511 p.
4. Svidunovich N.A., Vitjaz' P.A., Vojtov I.V., Kuis D.V., Mjurek M.N. *Vybor i primenenie materialov* [Selection and application of materials]. Minsk, Belaruskaja navuka Publ., 2020, 425 p.
5. Kuis D.V., Urbanovich V.S., Svidunovich N.A., Okatova G.P., Oichenko V.M. Influence of B and Fe on the structure and the properties of superhard composite on the basis of nano-carbon at high pressure. 13th Biennial International Conference Advancad Carbon Nanostructures: abstracts of invited lectures and contributed papers, St. Peterburg, July 3–5, 2017, 169 p.
6. Okatova G.P., Svidunovich N.A., Kuis D.V., Urbanovich V.S., Ojchenko V.M., Korzhenevskij A.P. Struktura i svojstva nanokompozita na osnove zheleza i nanodispersnogo ugljeroda [Structure and properties of a nanocomposite based on iron and nanodispersed carbon]. *Himija i himicheskaja tehnologija = Chemistry and chemical technology*, 2010, vol. 53, vyp. 10, pp. 90–99.
7. Kuis D.V., Okatova G.P., Svidunovich N.A., Rakavets A.S., Urbanovich V.S., Sedov A.I., Leztynev S.N., Panin E.A. Structure formation of composite based on nanocarbon with the addition of iron-doped amorphous boron in conditions of high pressures and tetnperatures. *Nanoscience and Technology: An International Journal*, 2019, vol. 10, Issue 4, pp. 339–353.
8. Rakovets A.S., Kuis D.V., Svidunovich N.A., Lezhnev S.N. Effects of complex modifiers containing nanocarbon additives on the structure and properties of high-strength cast iron. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2020, no. 3, pp. 559–562.
9. Rakovets A.S., Kuis D.V., Svidunovich N.A., Lezhnev S.N. Obrazovanie sverhtverdoj fazy v kompozitah na osnove nanodispersnyh ugljerodnyh materialov s dobavkami zheleza i bora [Formation of a superhard phase in composites based on nanodispersed carbon materials with additions of iron and boron]. *Metallurgija: respublikanskij mezhvedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers.* Minsk, BNTU Publ., 2020, vyp. 41, part 2, pp. 77–87.
10. Rakovec A.S., Kuis D.V., Svidunovich N.A. Modificirovanie vysokouglerodistyh splavov na osnove zheleza s nanostrukturnymi prisadkami [Modification of high-carbon iron-based alloys with nanostructured additives]. *Metallurgija: respublikanskij mezhvedomstvennyj sbornik nauchnyh trudov = Metallurgy: republican interdepartmental collection of scientific papers.* Minsk, BNTU Publ., 2020, vyp. 41, part 2, pp. 88–96.
11. Rudnickij F.I., Kulikov S.A. Modificirovanie chugunov ul'tradispersnymi dobavkami [Modification of cast irons with ultrafine additives]. *Lit'je i metallurgija = Foundry production and metallurgy*, 2017, no. 1, pp. 11–15.
12. Rudnickij F.I., Kulikov S.A., Shumigaj V.A. Ispol'zovanie jenerгии poverhnosti ul'tradispersnyh chastic pri razrabotke nanomodificirujushih kompleksov [Using the surface energy of ultradispersed particles in the development of nanomodifying complexes]. *Metallurgija mashinostroenija = Metallurgy of mechanical engineering*, 2019, no. 6, pp.9–13.
13. Il'jushhenko A. F. Razrabotka perspektivnyh nanotehnologii v GPNO poroshkovej metallurgii [Development of promising nanotechnologies in the GPNO powder metallurgy]. *Nanostrukturnye materialy: Belarus'–Rossija–Ukraina = Nanostructured materials: Belarus – Russia – Ukraine*, NANO-2014: sbornik plenarnykh dokladov IV Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii, Minsk, 7–10 okt. 2014 [NANO – 2014: collection of plenary reports of the IV International Scientific Conference, Minsk, October 7–10. 2014]. Minsk, Belaruskaja navuka Publ., 2015, 256 p.
14. Dimitrova R., Stanev S., Velikov A., Cherepanov A., Lazarova R., Bojanova N. Investigation of AlSi7Mg casting refined with SiC nano-powder. *J. Mater. Sci. Technol.* 20(4), 319–326 (2012).
15. Razavi M., Rahimpour M. R., Rajabi-Zamani A. H. Effect of nanocrystalline TiC powder addition on the hardness and wear resistance of cast iron. *Mater. Sci. Eng., A* 454–455, 144–147 (2007).