

УДК 621.762

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВЫХ ПСЕВДОЛИГАТУР CU-ALN
ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ*****А.А. Кузина¹, Ю.В. Титова²**

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва
Россия, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34

²Самарский государственный технический университет
Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Приводятся результаты исследования механического смешивания и последующего компактирования порошковой смеси порошка – носителя электролитической меди (Cu) с размером частиц 20...100 мкм с нанопорошковой композицией – модификатором нитрида алюминия (AlN) – 65 % и гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6) – 35 % с размером частиц до 100 нм, полученной по азидной технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Исследовались порошковые композиции, содержащие 2,5...5 % (масс.) модификатора. Приготовление исследуемых порошковых смесей Cu-AlN осуществлялось механическим смешиванием в планетарной центробежной мельнице «Пульверизетте-5» и смесителе типа «пьяная бочка» в течение 60 мин со скоростью 150 и 45 об/мин соответственно. Исследован химический состав полученных порошковых композиций. Проведен анализ смешивания исходных порошковых компонентов. Определены некоторые физические и технологические свойства полученных порошковых смесей: гранулометрический состав, плотность, насыпная масса и сыпучесть. Формирование лигатурных брикетов – нанопорошковых псевдолигатур из композиций состава Cu-AlN с различным содержанием дисперсного модификатора осуществлялось одноосным холодным прессованием в цилиндрической пресс-форме на гидравлическом прессе ПСУ-50 с давлением прессования 19...23 МПа. Определена зависимость пористости полученных компактов от давления прессования. Представлены микроструктуры прессованных псевдолигатур при минимальном давлении прессования. Получены нанопорошковые псевдолигатуры диаметром 25 мм, высотой до 2 мм, массой 2,5 и 5 г, относительной плотностью 58...87 %, предназначенные для последующего ввода их в алюминиевый расплав с целью модифицирования.

Ключевые слова: нанопорошки, нитрид алюминия, порошок меди, механическое смешивание, компактирование, гранулометрический состав, плотность, сыпучесть, модифицирование, псевдолигатуры.

Введение

Композиционные материалы, обладающие низкой плотностью, высокой температурой эксплуатации, высокими прочностными характеристиками, химической инертностью и коррозионной стойкостью, а также возможностью изготовления из них деталей сложной формы, находят широкое применение в изделиях авиационной и космической техники. Управление гетерогенной структурой материала открывает широчайшие возможности изменения в широких пределах

* Работа выполнена при государственной поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации мероприятий Программы повышения конкурентоспособности СГАУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013–2020 годы.

Антонина Александровна Кузина, ассистент кафедры «Технология металлов и авиационное материаловедение».

Юлия Владимировна Титова (к.т.н.), доцент кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы».

физико-химических и термомеханических свойств (плотность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), теплопроводность, прочность, модуль упругости и др.) [1–3]. Традиционные методы улучшения физико-механических свойств композиционных машиностроительных материалов и сплавов в значительной мере достигли своего предела. Резерв повышения характеристик материалов состоит в целенаправленном формировании в них наноструктуры, например путем введения в матрицу наноразмерных модифицирующих добавок [4, 5]. Таким образом, развитие в области создания материалов с высокими эксплуатационными свойствами невозможно без порошковых высокотемпературных материалов, среди которых принято выделять тугоплавкие металлы, твердые тугоплавкие соединения, керамикометаллические (керметы), упрочненные дисперсными включениями и армированные волокнами материалы [3].

Как известно, в изделиях современной техники широко используют алюминий и его сплавы. Конструкторов привлекают их низкий удельный вес, высокие пластические свойства, коррозионная стойкость, технологичность. Понятен интерес к опробованию таких материалов в качестве матриц дискретно армированных композиционных материалов. Введение в сплавы алюминия высокопрочных частиц обеспечивает повышенные удельные прочность и жесткость, высокую демпфирующую способность, износостойкость и трибологические свойства при сохранении высокой электро- и теплопроводности и малого удельного веса. Введение в алюминиевую матрицу небольшого количества керамических частиц (2...10 % об.) вызывает улучшение механических характеристик композиционных материалов в широком интервале температур [6, 7].

В последние годы широкое применение в качестве модификаторов получили нанопорошки. Однако существующие способы введения в расплавы порошкообразных добавок не могут использоваться для нанопорошков вследствие их особых свойств по сравнению с более крупными порошками: наночастицы легко «слипаются», их окисление начинается при сравнительно низких температурах, они плохо смачиваются жидким расплавом [8–11]. Поэтому необходимы эффективные способы получения компактных материалов, содержащих наночастицы тугоплавких соединений, для последующего введения их в алюминиевые расплавы с целью модифицирования.

Таким образом, целью данной работы было исследование влияния технологии получения лигатурных брикетов – псевдолигатур, состоящих из порошканоносителя и смеси нанопорошков модифицирующей фазы ($\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$) при увеличенном содержании последней.

Материалы и методы исследования

Исследовали компактирование порошковой смеси, состоящей из компонентов: металлического порошка Cu – носителя и порошка нитрида алюминия, свойства которых приведены в табл. 1.

В качестве материала – носителя псевдолигатуры был выбран порошок электролитической меди с размером частиц 20...100 мкм (рис. 1а), имеющей высокую плотность ($8,7 \text{ г/см}^3$) по сравнению с алюминиевым расплавом ($2,7 \text{ г/см}^3$) и используемой в качестве легирующего компонента для алюминиевых сплавов [11].

В качестве дисперсного модифицирующего порошка использовали композицию порошков нитрида алюминия (AlN) и гексафторалюмината натрия (Na_3AlF_6) – 35 %, полученных по азидной технологии самораспространяющегося высокотемператур-

ного синтеза, с размерами частиц до 100 нм (рис. 1б) [12, 13]. В данной порошковой смеси криолит Na_3AlF_6 является типичным флюсом для рафинирования и модифицирования расплавов алюминиевых сплавов и может способствовать введению керамических микро- и нанопорошков в расплав алюминия, а также защите расплава от окисления и насыщения водородом [11].

Механическое смешивание проводили в планетарной мельнице «Пульверизетте-5» и смесителе типа «пьяная бочка» в течение 60 мин со скоростью 150 и 45 об/мин соответственно. В качестве мелющих тел использовали твердосплавные шары диаметром 10 мм. Соотношение массы шаров к массе порошковой смеси 10:1. Для лучшего перемешивания размольную garnитуру заполняли на 1/3 объема. Однородность смешивания оценивали произвольно взятыми пробами. Шихту считали однородной, если не менее 95 % произвольно взятых проб имеют почти одинаковые химический и гранулометрический составы [11].

Таблица 1

Свойства компонентов псевдолигатуры [14, 15]

Элемент, химическое соединение	Температура плавления, °С	Плотность $\cdot 10^3$, кг/м ³	Модуль упругости, МПа	Коэффициент термического расширения $\cdot 10^{-6}$, К ⁻¹
Cu	1083	8,92	110000	16,6
AlN	2400	3,05	–	4,3

Грансостав порошков определяли на лазерном анализаторе размера частиц Analysette 22 Compact, химический состав порошков – с помощью энергодисперсионного детектора микрорентгеноспектрального анализа INCAx-act на микроскопе TESCAN Vega SB, насыпную массу порошков – с помощью волюмометра, сыпучесть порошков – методом Холла.

Компактирование порошковых смесей Cu-AlN осуществлялось одноосным холодным прессованием в цилиндрической пресс-форме с внутренним диаметром 25 мм, высота брикетов составляла до 2 мм, масса – 2,5 и 5 г. Давление прессования изменяли от 19 до 23 МПа.

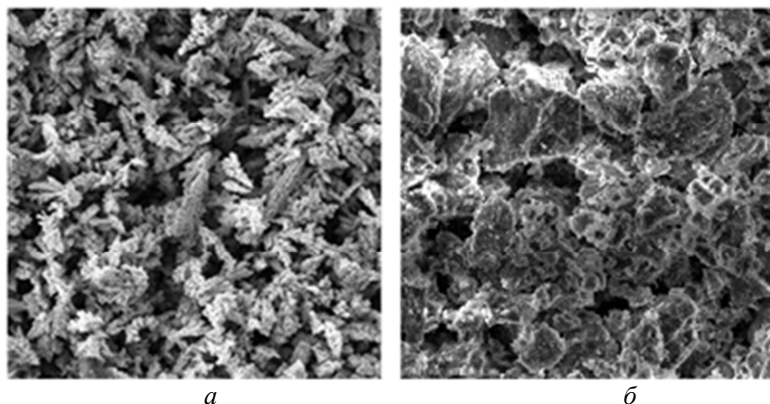


Рис. 1. Поверхность частиц:
а – порошок меди; б – порошок нитрида алюминия, $\times 500$

Относительную плотность полученных псевдолигатур определяли по формуле [11, 16, 17]

$$\theta = \frac{\gamma_{\text{прессовки}}}{\gamma_{\text{компакт}}} \times 100 \%, \quad (1)$$

где $\gamma_{\text{прессовки}}$ – расчетная плотность прессовки, г/см³;
 $\gamma_{\text{компакт.}}$ – плотность компактного материала, г/см³.

Расчетную плотность прессовок определяли методом гидростатического взвешивания по формуле [18]

$$\gamma_{\text{прессовки}} = \rho_{\text{в}} \times \frac{G_{\text{воз}}}{G_{\text{воз}} - G_{\text{в}}}, \quad (2)$$

где $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды при комнатной температуре, г/см³;
 $G_{\text{воз}}$ – вес прессовки на воздухе, г;
 $G_{\text{в}}$ – вес прессовки в воде, г.

Компактную плотность гетерогенной смеси нескольких порошков определяли по формуле [11, 16, 17]

$$\gamma_{\text{компакт}} = \frac{100}{\frac{c_1}{\gamma_1} + \frac{c_2}{\gamma_2}}, \quad (3)$$

где c_1, c_2 – весовые концентрации элементов в порошковой смеси, %;
 γ_1, γ_2 – компактная плотность элементов в порошковой смеси, г/см³.

Пористость полученных брикетов рассчитывали по формуле [11, 16, 17]

$$P = 100 - \theta, \quad (4)$$

где P – пористость материала, %; θ – относительная плотность, %.

Результаты исследования и их обсуждение

В табл. 2 и 3 представлены химический состав и некоторые физические и технологические свойства полученных после размолла смесей порошков.

Таблица 2

Химический состав исследуемых порошковых смесей

Порошковая смесь	Тип смесителя	Состав порошковых смесей, % (вес.)				
		N	O	Al	Cu	F
Cu-2,5%AlN	«Пьяная бочка»	0,23	0,21	0,69	98,87	–
Cu-5%AlN	«Пьяная бочка»	0,18	0,6	0,34	98,88	–
Cu-2,5%AlN	«Пульверизетте-5»	–	–	1,0	97,38	1,62
Cu-5%AlN	«Пульверизетте-5»	0,25	1,08	1,81	93,68	3,17

Таблица 3

Физические и технологические свойства исследуемых порошковых смесей

Порошковая смесь	Тип смесителя	Средний размер порошковых частиц, мкм	Плотность, г/см ³	Насыпная масса, г/см ³
Cu-2,5%AlN	«Пьяная бочка»	15...75	8,5	1,5
Cu-5%AlN	«Пьяная бочка»	15...70	8,14	1,5
Cu-2,5%AlN	«Пульверизетте-5»	12...40	8,5	2,9
Cu-5%AlN	«Пульверизетте-5»	10...35	8,14	2,6

Согласно произвольно взятым пробам на химический (см. табл. 2) и гранулометрический (см. табл. 3) составы, порошковые компоненты почти равномерно распределены по объему полученной порошковой композиции при смешивании в планетарной мельнице «Пульверизетте-5». Поскольку смешивание исходных порошковых компонентов проводилось «всухую», наблюдается незначительное газонасыщение порошковых частиц (см. табл. 2). При одинаковых режимах механического смешивания с увеличением содержания дисперсных включений ($\text{AlN}+35\%\text{Na}_3\text{AlF}_6$), распределенных между частицами Cu , наблюдается уменьшение среднего размера порошковых частиц в исследуемых композициях. Наибольшее уменьшение среднего размера порошковых частиц наблюдается в композициях Cu-AlN , полученных смешиванием в планетарной мельнице «Пульверизетте-5». Наибольшее значение плотности гетерогенной смеси порошков в компактном состоянии наблюдается у составов Cu-2,5\%AlN , полученных смешиванием в «Пульверизетте-5» и «пьяной бочке», что объясняется меньшей весовой концентрацией фазы-упрочнителя в этих порошковых смесях. Этим фактором объясняется и большее значение насыпной массы, которое наблюдается в порошковой смеси состава Cu-2,5\%AlN , полученной смешиванием в планетарной мельнице, с равномерным распределением дисперсных модифицирующих порошковых частиц нитрида алюминия. Однако все исследуемые порошковые композиции не обладают сыпучестью, поэтому в брикетах наблюдается незначительная неоднородность по плотности.

На рис. 2 представлены полученные после смешивания порошковые смеси исследуемых составов.

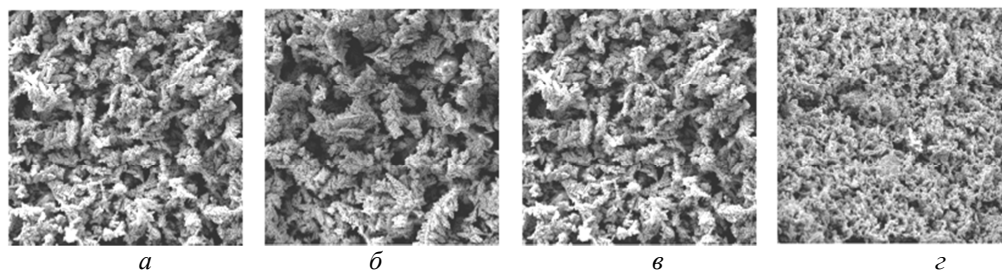


Рис. 2. Микрофотографии частиц порошковой смеси в насыпном состоянии:
a – порошок Cu-2,5\%AlN , смешивание в «пьяной бочке»;
б – порошок Cu-5\%AlN , смешивание в «пьяной бочке»;
в – порошок Cu-2,5\%AlN , смешивание в «Пульверизетте-5»;
г – порошок Cu-5\%AlN , смешивание в «Пульверизетте-5», $\times 500$

Анализ поверхностей частиц смеси порошков (см. рис. 2) показывает, что частицы нанопорошка почти равномерно распределены по объему матрицы, однако встречаются незначительные скопления отдельных конгломератов.

На рис. 3 представлены зависимости пористости компактов (П) из порошковых смесей состава Cu-AlN в зависимости от давления прессования (P).

Согласно рис. 3, наибольшей плотностью обладает компакт состава Cu-2,5\%AlN (смешивание в «пьяной бочке»), полученный прессованием с удельным давлением 23 МПа; наибольшая пористость наблюдается в компакте состава Cu-5\%AlN (смешивание в «пьяной бочке»), полученном прессованием с удельным давлением 19 МПа. Таким образом, значительный рост сопротивления деформации при прессовании исследуемых порошков обусловлен наклепом меди, а содержание примесей в контактных участках существенно затрудняет разупрочнение порошкового материала [11].

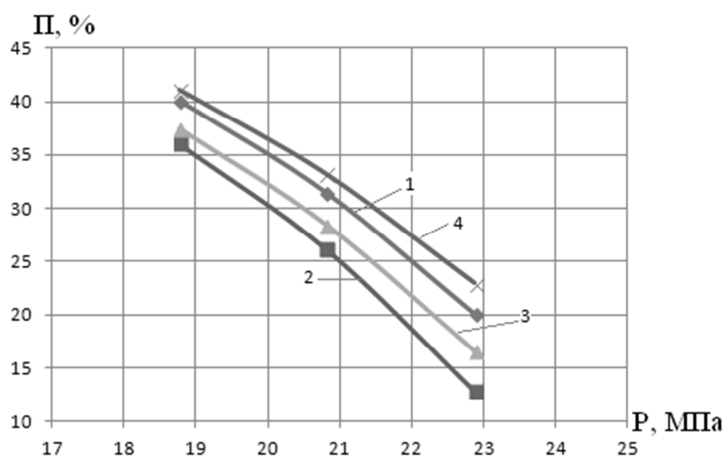


Рис. 3. Зависимость пористости (P) компактов от давления прессования (P):

- 1 – порошок Cu-2,5% AlN, смешивание в «Пульверизетте-5»;
- 2 – порошок Cu-2,5% AlN, смешивание в «пьяной бочке»;
- 3 – порошок Cu-5% AlN, смешивание в «Пульверизетте-5»;
- 4 – порошок Cu-5% AlN, смешивание в «пьяной бочке»

На рис. 4 представлены микроструктуры псевдолигатур, прессованных при давлении 19 МПа.

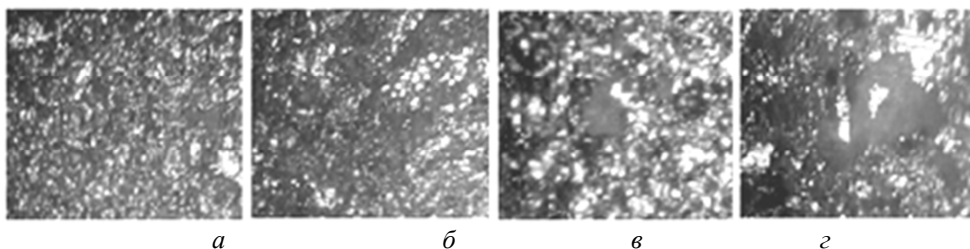


Рис. 4. Микроструктура прессованных псевдолигатур диаметром 25 мм и массой 2,5 г состава:

- а – порошок Cu-2,5% AlN, смешивание в «Пульверизетте-5»;
- б – порошок Cu-2,5% AlN, смешивание в «пьяной бочке»;
- в – порошок Cu-5% AlN, смешивание в «Пульверизетте-5»;
- г – порошок Cu-5% AlN, смешивание в «пьяной бочке», $\times 500$

Из рис. 4 видно, в структурах прессованных материалов из порошковых композиций, полученных смешиванием в планетарной мельнице «Пульверизетте-5», модифицирующие частицы нитрида алюминия распределены почти равномерно по объему матрицы – меди. В компактах из порошков, полученных смешиванием в «пьяной бочке», наблюдается значительное скопление отдельных частиц нитрида алюминия, что говорит о неравномерном смешивании. Также в структурах полученных компактов наблюдаются поры, что является необходимым в технологии получения псевдолигатур, поскольку наличие пор облегчит растворение брикета при последующем введении его в алюминиевый расплав.

Заключение

Получены порошковые смеси с порошком-носителем Cu, содержащие от 2,5 до 5 мас. % модификатора (AlN+35% Na₃AlF₆). Определены свойства полученных механическим смешиванием порошков. Насыпная масса порошковых компози-

ций, полученных в смесителе «пьяная бочка», содержащих 2,5 и 5 мас. % AlN, составляет 1,5 г/см³ при плотностях 8,5 и 8,14 г/см³ соответственно, а порошковых смесей, полученных в планетарной мельнице «Пульверизетте-5», с содержанием 2,5 мас. % AlN – 2,9 г/см³ при плотности 8,5 г/см³ и с содержанием 5 мас. % AlN – 2,6 г/см³ при плотности 8,14 г/см³.

Получение порошковых композиций Cu-AlN, предназначенных для изготовления нанопорошковых лигатурных брикетов-псевдолигатур, целесообразно проводить в планетарной мельнице во избежание скопления отдельных частиц модифицирующей фазы, т. е. образования конгломератов.

Из полученных порошков одноосным холодным прессованием выполнены нанопорошковые псевдолигатуры массой 2,5 и 5 г с пористостью 13...42 % при давлении прессования 19...23 МПа.

Использование нанопорошковых псевдолигатур Cu-AlN, полученных способами порошковой металлургии с изменением состава и соотношения компонентов и выбором технологии производства, для модифицирования алюминиевых сплавов позволяет получать материалы с требуемыми свойствами.

Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н., профессору Амосову Александру Петровичу за помощь, оказанную при подготовке статьи.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. – 2015. – № 1. – С. 3–33.
2. Повышение надежности силовых IGBT-модулей с помощью высоконаполненного МКМ системы Al – SiC / Е.Н. Каблов, Б.В. Щетанов, А.А. Шавнев [и др.] // *Авиационные материалы и технологии*. – 2010. – № 4. – С. 3–6.
3. Теплофизические свойства композиционных материалов на основе алюминиевого сплава с высоким содержанием карбидной фазы SiC / Ю.В. Лоцинин, А.А. Шавнев, А.Н. Няфкин, С.И. Пахомкин, М.Г. Размахов // *Материаловедение*. – 2015. – № 12. – С. 48–52.
4. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко, А.И. Комаров, В.Т. Сенють. – Минск: Белорусская наука, 2011. – 522 с.
5. Получение композитов на основе алюминия и шунгита в условиях высоких давлений / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, А.Г. Колмаков, В.Т. Сенють, М.Л. Хейфец, И.Н. Черняк // *Материаловедение*. – 2015. – № 10. – С. 34–37.
6. Чернышова Т.А., Кобелева Л.И., Болотова Л.К. Дискретно армированные композиционные материалы с матрицами из алюминиевых сплавов и их трибологические свойства // *Металлы*. – 2001. – № 6. – С. 85–98.
7. Михеев Р.С., Чернышова Т.А. Дискретно-армированные композиционные материалы системы Al-TiC (обзор) // *Заготовительные производства в машиностроении*. – 2008. – № 11. – С. 44–53.
8. Крушенко Г.Г. Средства и технологии увеличения содержания нанопорошков в алюминиевых модифицирующих прутках // *Нанотехника*. – 2011. – № 3. – С. 55–61.
9. Крушенко Г.Г. Модифицирование доэвтектического алюминиево-кремниевого сплава нанопорошком нитрида титана при литье сложнагруженных деталей транспортного средства // *Технология металлов*. – 2008. – № 11. – С. 5–7.
10. Крушенко Г.Г. Роль частиц нанопорошков при формировании структуры алюминиевых сплавов // *Металлургия машиностроения*. – 2011. – № 1. – С. 20–24.
11. Кузина А.А. Получение нанопорошковых псевдолигатур Cu-(SiC+Si₃N₄) для модифицирования и армирования алюминиевых сплавов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. – 2016. – № 5. – С. 78–84.
12. Получение наноструктурированного порошка нитрида алюминия по технологии СВС-Аз / Ю.В. Титова, Л.А. Шицанова, Д.А. Майдан, Г.В. Бичуров // *Заготовительные производства в машиностроении*. – 2013. – № 7. – С. 42–45.

13. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез наноструктурированного порошка нитрида алюминия с использованием фторида алюминия и азиды натрия / Г.В. Бичуров, Д.А. Майдан, Л.А. Кондратьева, Ю.В. Титова // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 3. – С. 25–29.
14. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1970. – 364 с.
15. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы / Б. Финдайзен, Э. Фридрих, И. Калнинг, А. Мерц, К. Мюллер, Г. Рэби, Х. Зауэр, В. Шарфе, В. Шатт. – М.: Металлургия, 1983. – 520 с.
16. Анциферов В.Н. Порошковое материаловедение. – Екатеринбург: УрО РАН, 2012. – 456 с.
17. Спеченные материалы из алюминиевых порошков / В.Г. Гапченко, М.Е. Смагоринский, А.А. Григорьев, А.Д. Беллавин. – М.: Металлургия, 1993. – 323 с.

Статья поступила в редакцию 19 мая 2017 г.

THE OBTAINING NANOPOWDER PSEUDO-LIGATURES CU-ALN FOR MODIFICATION OF ALUMINUM ALLOYS

A.A. Kuzina¹, Y.V. Titova²

¹Samara National Research University (Samara University)

²Samara State Technical University

¹ 34, Moskovskoe Shosse, Samara, 443086, Russian Federation

² 244, Molodogvardeyskaya St., Samara, 443100, Russian Federation

The article presents results of study of the mechanical mixing and subsequent compaction of powder mixture, consisting of powder – carrier electrolytic copper (Cu) with particle size of 20...100 microns with nanopowder composition, modifier, of powders aluminum nitride (AlN) – 65 % and sodium hexafluoroaluminate (Na₃AlF₆) – 35 % with particle size of 100 nm, obtained by azide technology of self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The mixtures, containing 2.5...5 % (mass) of the modifier, were investigated. The preparation of investigated powder mixtures Cu-AlN was performed by mechanical mixing in planetary centrifugal mill «Pulverisette-5» and in mill «Drunken barrel» within 60 minutes with speed 150 rpm/min and 45 rpm/min respectively. The chemical composition of the obtained powder compositions was investigated. Analysis of initial mixing of powder components was conducted. Some physical and technological properties of the obtained powder mixtures: particle size distribution, density, flowability and bulk density, were determined. The formation of ligature briquettes - nanopowder pseudo-ligatures of composition Cu-AlN with different contents of dispersed modifier carried out by uniaxial cold pressing in cylindrical mold on hydraulic press PSU-50 with pressing pressure 19...23 MPa. The dependence of the porosity of the briquettes from the pressure of pressing is determined. Microstructures pseudo-ligatures pressed at minimum pressure of pressing are presented. Nanopowder pseudo-ligatures (compacts) 25 mm diameter, height to 2 mm, weighing 2.5 and 5 g, with relative density 58...87 %, intended for subsequent input in aluminum melt with the aim of modification are received.

Keywords: *nanopowders, aluminum nitride, copper powder, mechanical mixing, pressing, the particle size distribution, density, flowability, modification, pseudo-ligatures.*

Antonina A. Kuzina, Assistant.

Yulia V. Titova (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor.