

3. Ellis J., Haw M. // Mater. World. 1997. Vol. 5, № 11. P. 650.
4. Pat. 5580833 (US). High Performance Ceramic Composites Containing Tungsten Carbide Reinforced Chromium Carbide Matrix / C. T. Eu, A. K. Li, C. P. Lai, J. R. Duann. 1994.
5. Mitsuyuki C. O., Peixoto F. E. A., Trani C. J. D. // J. Alloys Compound. 2007. Vol. 439, № 1–2. P. 189.
6. Жуков М. Ф., Геронов В. А., Лукашов В. П. Новые материалы и технологии. Экстремальные технологические процессы. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992.
7. Горшков В. А., Комратов Г. Н., Юхвид В. И. // Порошк. металлургия. 1992. № 11. С. 57.
8. Чалых Е. Ф. Технология и оборудование электродных и электроугольных предприятий М.: Металлургия, 1972.
9. Kuvshinov G. G., Mogilnykh Yu. I., Kuvshinov D. G. et al. // Carbon. 1999. № 37. P. 1239.
10. Кувшинов Г. Г., Заварухин С. Г., Могильных Ю. И., Кувшинов Д. Г. // Хим. пром-сть. 1998. № 5. С. 300.
11. Крутский Ю. Л., Баннов А. Г., Соколов В. В. и др. // Рос. нанотехнологии. 2013. № 3–4. С. 21.
12. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978.
13. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения. Ч. 1. М.: Мир, 1988.
14. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник / Под ред. Р. Ф. Войтовича. Киев: Наук. думка, 1971.
15. Окисление тугоплавких соединений: Справочник / Под ред. Р. Ф. Войтовича, Э. А. Пугача. М.: Металлургия, 1978.
16. Clark J. N., Glassona D. R., Jayaweera S. A. A., Graymore J. // Thermochim. Acta. 1986. Vol. 103, № 1. P. 193.
17. Кораблев С. Ф., Лысенко А. В., Филипченко С. И. // Порошк. металлургия. 1988. № 7. С. 88.
18. Крутский Ю. Л., Галевский Г. В., Корнилов А. А. // Высокотемпературные карбиды: Сб. ст. Киев: ИПМ АН УССР, 1983. С. 133.
19. Крутский Ю. Л., Галевский Г. В., Корнилов А. А. // Порошк. металлургия. 1983. № 2. С. 47.
20. Самсонов Г. В., Упадхья Г. Ш., Нейшпор В. С. Физическое материаловедение карбидов. Киев: Наук. думка, 1974.

УДК 621.762.242 : 661.875 : 669.26

МЕХАНИЗМ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА КАРБИДОВ ХРОМА

© 2014 г. **О. Н. Приписнов, Е. В. Шелехов, С. И. Рупасов, А. С. Медведев**

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 20.11.13 г., доработана 11.03.14 г., подписана в печать 14.04.14 г.

О. Н. Приписнов – соискатель кафедры цветных металлов и золота (ЦМиЗ) НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4). E-mail: oprispisnov@yandex.ru.

Е. В. Шелехов – ст. науч. сотр. Центра композиционных материалов НИТУ «МИСиС».

С. И. Рупасов – ст. науч. сотр. кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС». E-mail: rupasov@misis.ru.

А. С. Медведев – докт. техн. наук, профессор кафедры ЦМиЗ НИТУ «МИСиС». Тел./факс: (495) 465-59-19. E-mail: medvedev@splav.dol.ru.

Исследовано влияние механической активации в центробежной планетарной мельнице (в течение 9–43 мин при соотношении масс шаров и материала Ш : М = 20 : 1) и последующего высокоскоростного нагрева (~ 6 °C/с) на фазообразование в системе хром–углерод. Выявлено, что инкубационный период карбидообразования в процессе механосинтеза хорошо коррелирует с утонением прослоек хрома в рулетообразных частицах до длины диффузионного пути углерода в хром. Показано, что никакого значительного (> 1 кДж/моль) накопления внутренней энергии в решетке кристаллического хрома и свободной поверхности сажи не происходит. Подтвержден диффузионный характер карбидообразования в системе хром–сажа как в процессе механосинтеза, так и при последующем быстром нагреве.

Ключевые слова: механическая активация, механохимический синтез, система хром–углерод, карбиды хрома, центробежная планетарная мельница, диффузия.

There was investigated influence of mechanical activation in centrifugal planetary mill (during 9–43 min at relation of balls mass and material B : M = 20 : 1) and subsequent high-speed heating (~ 6 °C/s) on phase formation in the system of chromium–carbon. There was elucidated that incubation period of carbide forming during mechanosynthesis process correlated well with thinning of interlayer of chromium in rolls like particles until length of chromium's diffusion path into carbon. There was demonstrated that not occurred any sufficient (> 1 kJ/mol) internal energy storage in the lattice of crystalline chromium and free surface of soot. There was confirmed diffusion character of carbide forming in the system of chromium – soot as in mechanosynthesis process, both at subsequent flash heating.

Key words: mechanical activation, mechanochemical synthesis, chromium–carbon system, chromium carbides, centrifugal planetary mill, diffusion.

ВВЕДЕНИЕ

Получение карбидов хрома, в том числе из элементов, осуществляется в течение длительного времени (до 20–40 ч) в восстановительной атмосфере, требует достижения высоких температур (до 1400–1800 °С) и сложного аппаратного оформления [1, 2].

Методом, способствующим снижению температуры и наиболее полному взаимодействию при получении карбидов металлов VI группы, является предварительная механоактивация смеси металла и углерода [3–7]. При этом можно получать карбиды стехиометрического состава для производства твердых сплавов и абразивно-стойких материалов и изделий.

Данная статья продолжает работы, в которых был проведен анализ тонкой кристаллической структуры α -Cr при механической активации смеси хром–углерод [8] и рассматривались диффузия и фазообразование в механоактивированных системах Cr–C, Cr–Si и Cr–B [9].

Задачей исследования было изучение механизма карбидообразования в смеси Cr–C в барабане мельницы и при быстром отжиге. Практическая цель работы – подбор оптимального времени механоактивации смеси хром–сажа для подготовки шихты к СВС (самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных компонентов применялись порошки хрома марки ПХ-1 (ГОСТ 5905-79) и углерода (ламповая сажа) П804Т (ТУ 38-1154-88) в стехиометрических соотношениях, соответствующих карбиду Cr_3C_2 . Механическая обработка смеси Cr–C осуществлялась в течение 9–43 мин в барабанах объемом 250 см³ центробежной планетарной мельницы (ЦПМ) ЛАИР-0,015 при ускорении 25g. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 8 мм. Соотношение масс шаров и обрабатываемого материала составляло 20 : 1.

После механоактивации и дифференциально-термического анализа (ДТА) выполнялся рентгеновский фазовый анализ (РФА) шихты. Съемка осуществлялась на автоматизированном дифрак-

тометре ДРОН-3.0 с применением монохроматизированного CuK_α -излучения. Оценка объемных долей фаз, параметров их решеток и размеров блоков проводилась методом Ритвельда (аппроксимация экспериментального спектра линейной комбинацией расчетных спектров фаз и полиномиального фона) с использованием для качественного и количественного анализа пакета программ [10].

Структуру образцов смеси Cr–C после механообработки исследовали на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO-40 при токе через образец $\sim 10^9$ А и ускоряющем напряжении от 20 до 35 кВ. Порошки были залиты электропроводящей смолой, после чего приготавливались шлифы.

Высокотемпературную обработку молотой шихты проводили на установке дифференциально-термического анализа. Блок держателя пробы и эталона был помещен в кварцевую трубу, через которую, для предотвращения окисления шихты в процессе ДТА, пропускали аргон. Печь нагревали до 900 °С, а затем быстро опускали ее средней частью до уровня образца и эталона, что обеспечивало высокую скорость нагрева $\sim 3,5\div 6,0$ °С/с. Установка позволяла фиксировать температуру взаимодействия компонентов и рассчитывать величину тепловыделений.

Скорость изменения абсолютной температуры ($\dot{T}$) образца и эталона в данной установке в грубом приближении чисто излучательного теплообмена между образцом и печью подчиняется уравнению

$$\dot{T} = \frac{dT}{dt} = \alpha(T_f^4 - T^4).$$

Изменение температуры со временем (t) описывается выражением

$$f(x) = f(x_0) + 4\alpha T_f^3 t,$$

на основе которого может быть оценен постоянный коэффициент α . Здесь

$$f(x) = \ln \frac{1+x}{1-x} + 2\operatorname{arctg} x,$$

$$x = T/T_f,$$

$$x_0 = T_r/T_f,$$

где T_f – температура печи (или конечная температура нагрева), T_r – комнатная температура.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Закон изменения температуры со временем при быстром нагреве смеси Cr–C в ДТА-установке существен для расчета диффузионных путей углерода в хром по формуле

$$L(t) = \sqrt{2 \int_0^t D(t') dt'},$$

где $D(t)$ – зависящий от времени (и температуры) коэффициент диффузии.

Суммарный диффузионный путь (помол + нагрев) составит

$$L = \sqrt{L_1^2 + L_2^2},$$

где L_1 – путь при помоле, L_2 – при нагреве.

Схематично процесс карбидообразования можно изобразить как рост на границах раздела Cr/C диффузионных слоев из карбидов (рис. 1).

На границе раздела фаз C/Cr происходит диффузия углерода в хром. При этом, как показано на схеме, между ними образуются прослойки карбидов $\text{Cr}_{1-x}\text{C}_x$ с толщинами l_i и уменьшающимся по мере движения от C к Cr содержанием (x , ат. доли) углерода в карбиде. При диффузии в равновесных условиях в процессе будут участвовать все карбиды хрома, представленные на равновесной диаграмме состояния Cr–C.

Как показано в работе [11], толщины прослоек карбидов в пластинчатом «рулете» растут со временем помола (t) по диффузионному закону

$$l_i(t) = \sqrt{2A_i t},$$

где $A_i \approx D_i \Delta x_i$, D_i – коэффициент диффузии C в i -м карбиде, Δx_i – ширина концентрационной области существования i -го карбида.

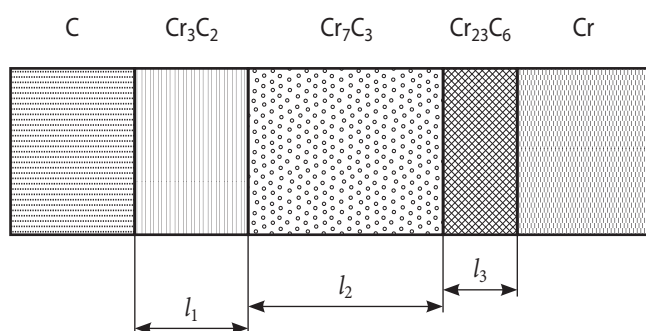


Рис. 1. Схема карбидообразования в системе Cr–C

Наиболее толстыми оказываются прослойки тех карбидов, которые больше всего могут отклоняться от стехиометрии и в которых углерод наиболее подвижен. Соответственно, их объемная доля будет максимальна. С исчерпанием исходных реагентов (Cr и C) этот механизм роста нарушится и начнется перераспределение углерода между карбидами. В конечном счете образуется один карбид, отвечающий составу шихты. В барабане при помоле продолжительностью до 43 мин реализуется именно этот случай. При реакционной диффузии в условиях мельницы быстрее всего растет прослойка карбида Cr_7C_3 , хотя шихта отвечает составу Cr_3C_2 .

В реальных условиях помола слои Cr и C в пластинчатом «рулете» имеют различную толщину, так что и их исчерпание, т. е. поглощение наползающими с двух сторон карбидами, происходит не одновременно. Поэтому картина доминирования одного из карбидов на этой стадии роста, например Cr_7C_3 , несколько смазывается.

В работе [12] показано, что утонение пластин «рулета» в смеси пластичных компонентов с соизмеримыми значениями твердости происходит по экспоненциальному закону $e^{-t/\tau}$ с характеристическим временем τ . Соответственно, рост межфазной поверхности описывается уравнением

$$S(t) = S_0 e^{t/\tau},$$

где t – время помола, $S_0 = S(\emptyset)$ – поверхность раздела фаз до помола.

Случай смеси Cr–C, где величины твердости компонентов различаются на 2 порядка, не соответствует сделанному допущению. Однако ввиду рулетообразной морфологии агрегированных частиц можно предположить, что экспоненциальный закон справедлив и для нее.

Если суммарная толщина «рулета» из карбидов, нарастающего за время t на межфазной поверхности, составляет

$$L(t) = \sqrt{2Dt},$$

где $D = \left(\sum_i \sqrt{A_i} \right)^2$ – эффективный коэффициент диффузии, то объемная доля карбидов без учета экранирования продуктами реакции равна

$$\alpha_0(t) = \frac{1}{V} \left[\int_0^t \frac{dS(t')}{dt'} \sqrt{2D(t-t')} dt' + S_0 \sqrt{2Dt} \right] =$$

$$= \frac{S_0}{V} \sqrt{\frac{\pi}{2}} D \tau \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \operatorname{erf}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau}}\right),$$

где V – объем смеси.

С учетом экранирования имеем $da = (1 - \alpha)da_0$, а значит, величина $\alpha(t)$ может быть описана кинетическим уравнением

$$\alpha(t) = 1 - \exp[-\alpha_0(t)].$$

Инкубационный период карбидообразования в барабане мельницы составляет около 30 мин. Возможно, он обусловлен развитием не только межфазной, но и межзеренной поверхности в хроме, которая возникает при измельчении зерна. Развита сетка границ зерен в Cr является фактором ускоренной диффузии углерода при низких температурах. Однако формирование карбидов, изученное в настоящей работе, как непосредственно во время помола, так и при последующем быстром отжиге удовлетворительно описывается и обычной внутризеренной диффузией углерода в хроме. Из-за отсутствия данных по диффузии C в карбидах Cr вместо эффективного коэффициента диффузии углерода в «рулете» из карбидов использовался коэффициент диффузии углерода в α -Cr.

В табл. 1 приведены расчетные значения пути диффузии C в Cr за время быстрого отжига в установке ДТА, т. е. при нагреве от комнатной температуры (T_r) до температуры начала экзотермического превращения карбидообразования (T_{onset}), в предположении радиационного теплообмена.

Диффузионный путь за время отжига равен

$$L_{ДТА} = \sqrt{2 \int_0^{t_{onset}} D(t') dt'}.$$

Здесь

$$D(t') = D_0 \exp\left[-\frac{Q}{RT(t')}\right],$$

где

$$D_0 = 8,7 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}, \quad Q = 110 \text{ кДж/моль}.$$

Суммарный диффузионный путь составит

$$L = \sqrt{L_{MC}^2 + L_{ДТА}^2},$$

где $L_{MC} = \sqrt{2Dt_{MC}}$ – диффузионный путь при механосинтезе продолжительностью t_{MC} , протекающем при температуре ~ 250 °С.

Установлению равновесия препятствует кинетический фактор – превышение частицами Cr или его прослойками в «рулете» длины диффузионного пути углерода в хроме при механосинтезе и отжиге. С увеличением времени активации от 9 до 30 мин «рулет» все более истончается, а доля исходного реагента (Cr), успевающего при последующем быстром отжиге вступить в реакцию с углеродом (или кислородом), увеличивается с 30 до 100 %.

Для ускорения диффузионных превращений в мельнице по сравнению со стационарными условиями большое значение имеет нарастающая со временем помола площадь межфазной поверхности. Так, если частица хроме с первоначальным размером 7 мкм утончается до пластины «рулета» в 200 нм, то не только ее толщина убывает в 35 раз, что сокращает пути диффузии, но и во столько же раз возрастает площадь пластины, т. е. поверхность контакта с углеродом. Следовательно, и скорость диффузионной реакции увеличивается в 35 раз.

Таблица 1. Оценка длины диффузионного пути углерода в хроме при механоактивации и высокоскоростной термообработке смеси Cr–C

t_{MC} , мин	L_{MC} , нм	t_{onset} , с	T_{onset}		$L_{ДТА}$, нм	L , нм
			°С	К		
9	99	112	693	966	5210	5210
12	114	90	629	902	2710	2710
15	128	75	488	762	581	585
18	140	75	521	795	849	860
21	151	63	437	710	279	317
24	161	64	438	711	285	327
27	171	50	330	603	47	177
30	181	40	301	574	24	183

t_{MC} – продолжительность механосинтеза;

L_{MC} – длина диффузионного пути C в Cr при механоактивации, $T \sim 523$ К;

t_{onset} – время нагрева до начала взаимодействия компонентов шихты Cr–C при ДТА;

T_{onset} – температура начала взаимодействия компонентов шихты Cr–C при ДТА;

$L_{ДТА}$ – длина диффузионного пути C в Cr при ДТА до начала взаимодействия;

L – суммарная длина диффузионного пути C в Cr при механоактивации и ДТА.

Эволюция образования дисперсного «рулета» подтверждается электронными изображениями структуры частиц смеси Cr-C после 12, 27 и 40 мин (рис. 2–4) механообработки на шлифах порошка, снятых на сканирующем микроскопе LEO EVO-40.

На снимках, полученных после 12 мин МС (рис. 2), присутствуют частицы и слои хрома длиной до 100 мкм и толщиной до 20 мкм. То есть при

$t_{MC} = 12$ мин происходит измельчение частиц Cr с тенденцией к принятию ими линейно вытянутой формы, которую в дальнейшем при увеличении длительности механообработки до 27 мин имеет большинство его частиц. Это свидетельствует о расплющивании первоначально равноосных частиц Cr в пластины.

На электронных изображениях смеси Cr-C после 27 мин механообработки (рис. 3) наблюдаются

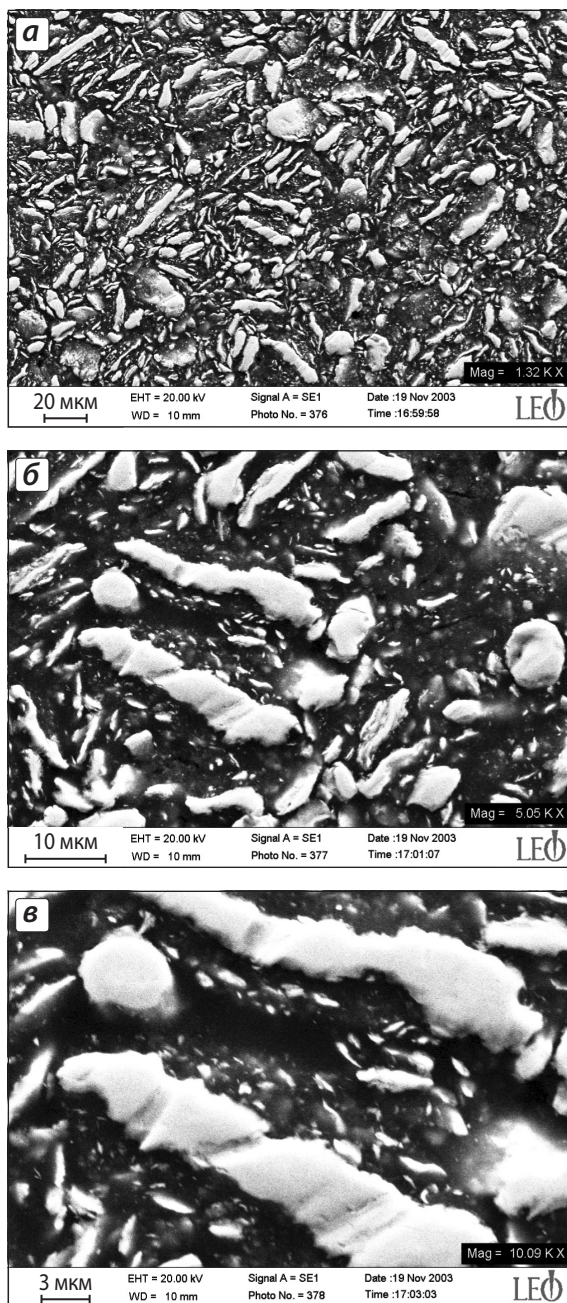


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки смеси Cr-C после механоактивации 12 мин

а – увеличение 1320 $\times$, **б** – 5050 $\times$, **в** – 10090 $\times$

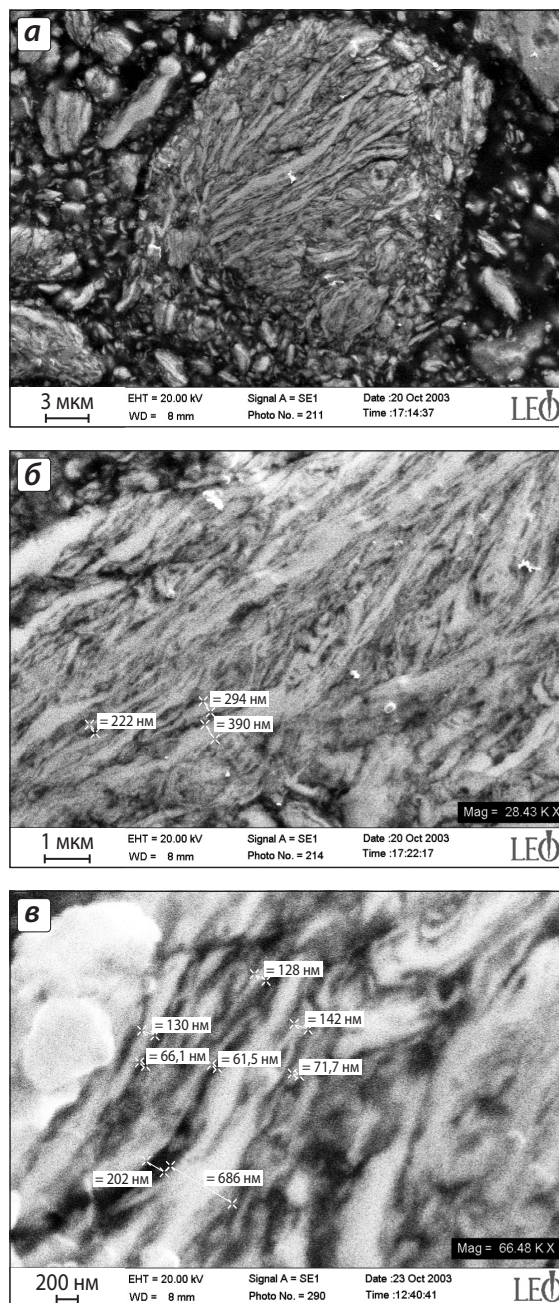


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки смеси Cr-C после механоактивации 27 мин

а, б – увеличение 28430 $\times$, **в** – 66480 $\times$

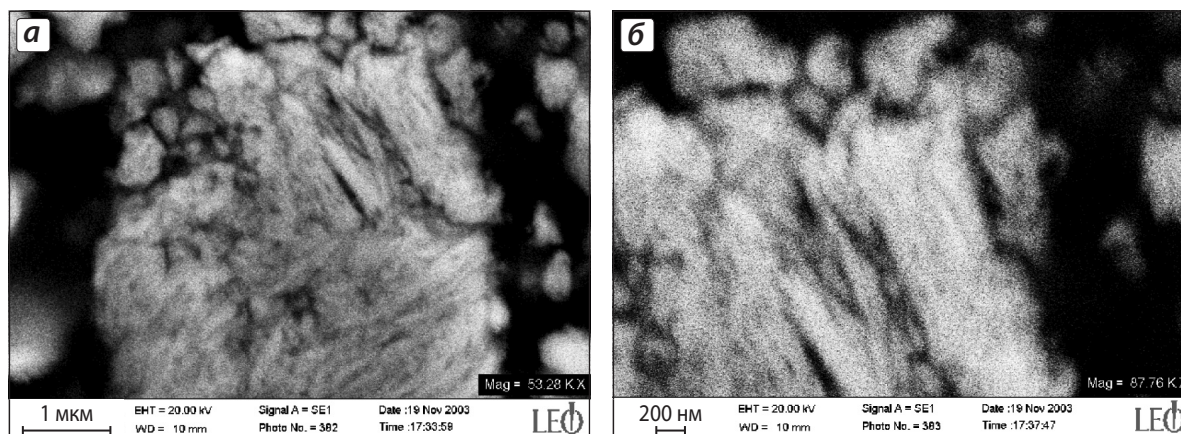


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки смеси Cr–C после механоактивации 40 мин

a – увеличение 53280 $\times$, *б* – 87760 $\times$

ся частицы дисперсного «рулета» из перемежающихся слоев Cr и C, имеющие размеры по длине до 20 мкм и толщине до 10–14 мкм, где между слоями хрома с утонением в разных частях до 200 нм и менее присутствуют слои углерода толщиной до 100 нм. Очевидно, что при продолжении МС до 33 мин происходит дальнейшее утонение частиц хрома и его слоев в «рулетах» до длины диффузионного пути C в Cr, что сопровождается диффузионным превращением – карбидообразованием. Указанная выше минимальная толщина слоев Cr в «рулете» (~ 200 нм) хорошо коррелирует со значением $L_{MC} = 171$ нм после 27 мин помола (см. табл. 1). После 30 мин обработки наиболее крупные частицы Cr имеют толщину < 10 мкм, так что по завершении ДТА (~ 120 с нагрева и ~ 7 мкм диффузионного пути углерода в хrome) весь хром превращается в карбиды. Собственно говоря, диффузионное поглощение пластины Cr происходит с двух сторон, так что указанные в табл. 1 диффузионные пути можно удвоить.

После помола в течение 12 мин частицы Cr имеют размер ~ 2,7 мкм (слоистой структуры еще нет), тогда как после 27 мин МС толщины прослоек Cr в «рулетах» доходят до ~ 130 нм. Эти величины хорошо коррелируют с приводимыми в табл. 1 значениями полного диффузионного пути углерода в хrome.

На электронных изображениях смеси Cr–C после 40 мин механообработки (рис. 4) наблюдаются частицы, состоящие из дисперсного «рулета» и имеющие менее выраженную и более расплывчатую структуру слоев – так называемый оплавленный вид, что, очевидно, являет-

ся проявлением взаимодействия хрома и углерода с образованием толстых и заметных прослоек карбидов Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ на границах раздела Cr/C (табл. 2), поскольку фазы с большим содержанием углерода выглядят более темными. В этом случае конгломерированные частицы карбидов Cr, состоящие из дисперсного «рулета», имеют в основном длину в пределах 0,5–5,0 мкм (иногда до 10 мкм), что примерно в 2 раза меньше размеров зерен после 27 мин механообработки (см. рис. 3).

В процессе МС длительностью до 43 мин не все частицы хрома и слои Cr в частицах «рулетах» утоняются до длины «мельничного» диффузионного пути углерода в хrome с последующим диффузионным превращением – карбидообразованием. Полного взаимодействия компонентов смеси Cr–C с формированием высшего карбида Cr_3C_2 , составу которого отвечает пропорция смеси, при механообработке не происходит, имеет место лишь частичное превращение. После 43 мин помола общая доля карбидов достигает ~ 60 мас.% (табл. 2).

Таблица 2. Фазовый состав шихты в зависимости от времени помола при соотношении Ш : М = 20 : 1

t_{MC} , мин	Cr*, об.%	Содержание фаз, мас.%. Cr				
		Cr	Cr_3C_2	Cr_7C_3	$Cr_{23}C_6$	C
21	100,0					
30	92,6					
33	64,3	49,2	6,5	32,2	2,8	9,3
43	37,6	33,9	15,8	34,7	8,0	7,6

* По отношению интенсивностей линий (002) α-Cr и (111) Ni-эталола.

Температура начала образования вторичных карбидов при ДТА в зависимости от времени помола сначала падает (до $t_{MC} = 30$ мин), а затем растет. Это происходит потому, что утонение «рулета» со временем МС снижает температуру диффузионного превращения, тогда как повышение содержания балласта в виде первичных карбидов, образовавшихся в барабане *in situ*, тормозит диффузионный транспорт.

Механообработку не следует доводить до стадии предельного измельчения зерна (~ 10 нм), так как при этом усиливается карбидообразование в барабане при относительно небольшой температуре (~ 250 °С) за счет зернограницной диффузии с низкой энергией активации. Значительные экзотермические тепловые эффекты при ДТА (~ 10 кДж/моль, где 1 моль = 1 г-атом) могут быть связаны только с формированием вторичных карбидов (табл. 3). Контрольный длительный помол чистого хрома с последующей дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) показал, что в дефектах его решетки, создаваемых в ходе МС, может быть запасена лишь весьма незначительная энергия (< 1 кДж/моль).

Подобным образом и аморфная сажа не способна аккумулировать большую энергию при помоле, в отличие от графита, который механоактивацией удастся измельчить до удельной поверхности частиц ~ 500 м²/г и запасенной в ней

энергией ~ 30 кДж/моль. В случае смеси хром-сажа адсорбцией газов была измерена всего лишь удельная поверхность, колеблющаяся в интервале 1–10 м²/г в зависимости от времени помола (из-за конкурирующих процессов растрескивания и сваривания частиц порошка, высвобождения сажи и нового ее запечатывания в «рулеты»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе проведенных исследований подтвержден диффузионный характер карбидообразования в системе хром–углерод как в процессе механосинтеза, так и при последующем быстром (~ 6 °С/с) нагреве. Ускорение диффузии во время помола в данном случае может быть объяснено одними экстенсивными факторами (перемешиванием и расплющиванием реагентов с сокращением путей диффузии и увеличением межфазной поверхности) без привлечения интенсивных (сильного локального разогрева контактных зон, скачкообразного повышения концентрации вакансий во время ударов и прочих аномалий диффузии). Величина экзотермических эффектов при скоростном нагреве приблизительно соответствовала теплоте образования карбидов (~ 10 кДж/моль) с учетом неполноты превращения, так как значительная их часть сформировалась уже при помоле.

При использовании механоактивации с целью приготовления шихты для последующего самораспространяющегося высокотемпературного синтеза продолжительность помола в данных условиях следует ограничивать 30 мин – временем начала карбидообразования в смеси Cr–C еще в барабане.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косолапова Т. Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968.
2. Loubiere S., Laurent C., Bonino J. P., Rousset A. // Mater. Res. Bull. 1998. Vol. 33. P. 935–944.
3. Ермилов А. Г., Егорычев К. Н., Либенсон Г. А., Рунасов С. И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1997. № 1. С. 53–61.
4. Ермилов А. Г., Сафонов В. В., Дорошко Л. Ф., Колякин А. В. // Там же. 2000. № 6. С. 55–60.
5. Maurice D., Courtney T. H. // Metal. Trans. A. 1994. Vol. 25A, № 1. P. 147–158.

Таблица 3. Фазовый состав шихты после высокоскоростного нагрева до 1000 °С (помол при Ш:М = 20:1)

t_{MC} , мин	Содержание фаз, мас. %					
	Cr ₃ C ₂	Cr ₇ C ₃	Cr ₂₃ C ₆	Cr ₂ O ₃	Cr	C
0	8,0	13,6	6,8	0	61,0	10,6
9	12,2	17,7	13,1	2,3	45,5	9,2
12	12,1	46,5	8,1	4,6	21,8	6,9
15	23,3	47,1	8,4	4,5	11,5	5,2
18	19,0	51,0	5,7	6,9	11,8	5,6
21	51,6	30,0	3,0	6,9	5,3	3,2
24	47,9	32,5	4,4	5,4	6,2	3,6
27	78,7	14,1	0	5,9	0	1,3
30	77,0	14,7	0	6,9	0	1,4
33	71,4	21,2	0	5,7	0	1,7
36	73,4	20,1	0	5,0	0	1,5
40	79,7	15,4	0	3,8	0	1,1
43	78,3	17,4	0	3,2	0	1,1

6. Maurice D., Courtney T. H. // Ibid. 1995. Vol. 26A, № 9. P. 2431–2435.
7. Maurice D., Courtney T. H. // Ibid. P. 2437–2444.
8. Шелехов Е. В., Приписнов О. Н., Рупасов С. И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2001. № 1. С. 29–33.
9. Шелехов Е. В., Приписнов О. Н., Рупасов С. И. // Там же. № 6. С. 66–71.
10. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Металловедение и терм. обраб. металлов. 2000. № 8. С. 16–19.
11. Свиридова Т. А., Шевчуков А. П., Шелехов Е. В., Борисова П. А. // Физика металлов и металлосведение. 2011. Т. 112, № 4. С. 378–392.
12. Шелехов Е. В., Свиридова Т. А. // Материалосведение. 2007. № 10. С. 13–22.

УДК 544.654.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДЕНДРИТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ЦИНКА И ОЦЕНКА ЕЕ ФРАКТАЛЬНОЙ РАЗМЕРНОСТИ

© 2014 г. **Т. Н. Останина, В. М. Рудой, В. С. Никитин,
А. Б. Даринцева, О. Л. Залесова, Н. М. Поротникова**

Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург
Институт высокотемпературной электрохимии (ИВТЭ) УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 14.11.13 г., подписана в печать 09.12.13 г.

Т. Н. Останина – докт. хим. наук, профессор кафедры технологии электрохимических производств УрФУ (620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). Тел.: (343) 375-44-63, 375-46-76. E-mail: ostni@mail.ru.

В. М. Рудой – докт. хим. наук, профессор той же кафедры. E-mail: VLMX@rambler.ru.

В. С. Никитин – студент той же кафедры. E-mail: nikitin-viacheslav@mail.ru.

А. Б. Даринцева – канд. хим. наук, доцент той же кафедры. E-mail: a.b.darintseva@ustu.ru.

О. Л. Залесова – инженер-исследователь ЗАО «НПХ ВМП»

(620016, г. Екатеринбург, ул. Амудсена, 105), аспирант той же кафедры. Тел.: (343) 375-44-63.

Н. М. Поротникова – инженер ИВТЭ УрО РАН

(620219, г. Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 22). Тел.: (343) 362-34-84. E-mail: n.porotnikova@mail.ru.

Определена площадь дендритных осадков цинка, полученных электролизом из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/дм³ ZnO и 4 моль/дм³ NaOH. Применение электрохимических методов позволило измерить поверхность *in situ* без удаления дендритного осадка с катода. Удельная поверхность осадка, найденная с помощью метода хронопотенциометрии, составила $0,144 \pm 0,002$ м²/г, а по результатам импедансной спектроскопии – $11,61 \pm 0,14$ м²/г. Поверхность порошков, полученных из дендритных осадков, по данным метода БЭТ равна $21,26 \pm 0,62$ м²/г. Показано, что различие в этих значениях связано с разрешающей способностью применяемых методов. Установлено, что поверхность дендритных осадков обладает фрактальными свойствами. Вычислена фрактальная размерность удельной поверхности и с помощью скейлингового соотношения проведено сравнение результатов измерений, выполненных различными методами.

Ключевые слова: дендриты, цинк, удельная поверхность, фрактальная размерность, хронопотенциометрия, импедансная спектроскопия.

There was determined square area of dendritic zinc deposits obtained by means of electrolysis from zincate electrolyte with 0,3 mole/dm³ of ZnO and 4 mole/dm³ of NaOH. The application of electrochemical methods allows to measure square area *in situ* without removal of dendritic deposit from cathode. Deposit specific surface area determined with the aid of chronopotentiometry method makes up $0,144 \pm 0,002$ m²/g, and $11,61 \pm 0,14$ m²/g in accordance with impedance spectroscopy. The square area of powders obtained from dendritic deposits was equal to $21,26 \pm 0,62$ m²/g in accordance with data of BET method. There was demonstrated that surface of dendritic deposits have fractal properties. There was computed fractal dimension of specific surface area, and with the aid of scaling ratio was made comparison of measurement findings, obtained by means of different methods.

Key words: dendrites, zinc, specific surface area, fractal dimension, chronopotentiometry, impedance spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Электролитические порошки металлов, которые получают из водных растворов, обладают высокоразвитой дендритной структурой. Большинство способов определения площади поверхности включают различные методы адсорбции

и допускают проведение измерений после удаления осадка с электрода, в процессе которого структура претерпевает изменения. Однако для получения электролитических порошков с заданными свойствами необходимо знать, как влияют режимы осаждения на величину удельной поверхности осадка непосредственно в процессе