

ISSN 1997-308X (Print)
ISSN 2412-8767 (Online)

Известия вузов

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

Порошковая металлургия

и функциональные покрытия

1
2020

Universities' Proceedings
Powder Metallurgy
and Functional Coatings
Scientific and Technical Journal

ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ ПОРОШКОВАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОКРЫТИЯ

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Научно-технический журнал
Основан в 2007 г. Выходит 4 раза в год

1 - 2020

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал индексируется в Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Ulrich's Periodicals Directory, РИНЦ, а также входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ.

Избранные статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (издается американским издательством «Allerton Press, Inc.») – ISSN: 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

Электронный вариант RJNFM с 2007 г. размещается на платформе издательства «Springer»: <http://link.springer.com/journal/11981>

Учредители

ФГАУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»»

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
<http://www.misis.ru>

ООО «Калвис» (издатель)

Фактический адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4 (корп. 4г, оф. 405)
Почтовый адрес: 119049, Москва, а/я 28 для ООО «Калвис»
<http://www.kalvis.ru>

Редакция журнала

Фактический адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, МИСиС (корп. 4г, оф. 203)
Почтовый адрес: 119049, Москва, В-49, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСиС», редакция журнала «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия» (яч. 164)
Тел./факс: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Интернет: <http://powder.misis.ru>

Ведущий редактор Соснина О.В.

Дизайн и верстка Легкая Е.А.

Подписка

Агентство «Урал-пресс»

Электронные версии отдельных статей или журнала в целом доступны на сайтах: <http://powder.misis.ru>
<http://www.kalvis.ru>

Перепечатка материалов и использование их в любой форме, в том числе в электронных СМИ, возможны только с письменного разрешения редакции.

Формат 60×88 1/8. Печ. л. 10,75

Подписано в печать 13.03.2020 г.

Свидетельство о регистрации № ФС77-27955 от 12.04.2007 г.

Перерегистрация 10.06.2016

Главный редактор

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Редакционная коллегия

Алымов М.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИСМАН, Черноголовка

Амосов А.П. – докт. физ.-мат. наук, проф., СамГТУ, Самара

Баглюк Г.А. – докт. техн. наук, акад. НАНУ, проф., ИПМ НАН Украины, Киев

Блинков И.В. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Витязь П.А. – докт. техн. наук, акад. НАНБ, проф., НАН Беларуси, Минск

Danninger H. – Prof., Dr., Techn. University Wien, Austria

Дорофеев В.Ю. – докт. техн. наук, проф., ЮРГПУ (НПИ), Новочеркасск

Estrin Yu. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia

Ильющенко А.Ф. – докт. техн. наук, чл.-кор. НАН Беларуси, проф., ГНПО ПМ НАН Беларуси, Минск

Колобов Ю.Р. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИУ «БелГУ», Белгород

Комлев В.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., ИМЕТ РАН, Москва

Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany

Королев Ю.М. – докт. техн. наук, проф., НТА «Порошковая металлургия», Москва

Костиков В.И. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Кудинов В.В. – докт. техн. наук, проф., ИМЕТ РАН, Москва

Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan

Левинский Ю.В. – докт. техн. наук, проф., МТУ (МИТХТ), Москва

Лигачев А.Е. – докт. физ.-мат. наук, проф., ИОФ РАН, Москва

Лозован А.А. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Лопатин В.Ю. – канд. техн. наук, доцент, НИТУ «МИСиС», Москва

Лысак В.И. – докт. техн. наук, акад. РАН, проф. ВолгГТУ, Волгоград

Максимов Ю.М. – докт. техн. наук, проф., ТНЦ СО РАН, Томск

Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical Univ. of Denmark, Roskilde, Denmark

Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA

Набойченко С.С. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАН, проф., УрФУ, Екатеринбург

Оглезнева С.А. – докт. техн. наук, проф., ПНИПУ, Пермь

Орданьян С.С. – докт. техн. наук, проф., СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

Панов В.С. – докт. техн. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Поляков В.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., АлтГУ, Барнаул

Попович А.А. – докт. техн. наук, чл.-кор. РАЕН, проф., СПбГПУ, Санкт-Петербург

Rustichelli F. – Prof., Dr., Univ. of Marches, Ancona, Italy

Чукин М.В. – докт. техн. наук, проф., МГТУ, Магнитогорск

Шляпин С.Д. – докт. техн. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Штанский Д.В. – докт. физ.-мат. наук, проф., НИТУ «МИСиС», Москва

Шулов В.А. – докт. физ.-мат. наук, проф., МАИ (НИУ), Москва

Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

©  ПМ и ФП, НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», НИТУ «МИСиС», ООО «Калвис», 2007 г.

© «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV POROSHKOVAYA METALLURGIYA I FUNKTSIONAL'NYE POKRYTIYA

UNIVERSITIES' PROCEEDINGS POWDER METALLURGY AND FUNCTIONAL COATINGS

Scientific and Technical Journal
Founded in 2007
4 numbers per year

1 - 2020

Journal is included into the list of the scientific journals recommended by the Highest Attestation Commission of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation for publishing the results of doctoral and candidate dissertations.

Abstracting/Indexing: RSCI (Russian Science Citation Index) to Web of Science platform, Ulrich's Periodicals Directory, VINITI Database (Abstract Journal).

The selected articles are being translated into English and published into «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM) (American publisher Allerton Press, Inc.): ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online).

The electronic version of RJNFM is placed starting from 2007 at the platform of Springer publisher by address <http://link.springer.com/journal/11981>

Founders

National University of Science and Technology «MISIS»

Address: MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.misis.ru>

LLC «Kalvis» (Publisher)

Actual address: off. 405, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: p/o box 28, LLC «Kalvis», Moscow, 119049 Russia

Internet address: <http://www.kalvis.ru>

Editorial Staff

Editorial office address: off. 203, MISIS, Leninskii pr. 4g, Moscow, 119049 Russia

Address for correspondence: «Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya» (box 164), MISIS, Leninskii pr. 4, Moscow, 119049 Russia

Phone/fax: (495) 638-45-35

E-mail: izv.vuz@misis.ru

Internet address: <http://powder.misis.ru>

Staff editor Sosnina O.V.

Layout designer Legkaya E.A.

Subscription

Ural-Press Agency

Online version: <http://powder.misis.ru>
<http://www.kalvis.ru>

This publication may not be reproduced in any form without permission.

Format 60×88 1/8. Quires 10,75

Signed print 13.03.2020 r.

Certificate of registration No. FS77-27955 (12.04.2007)

Re-registration 10.06.2016

© ПИИ ФП, NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007
ИЗВЕСТИЯ ВУЗОВ

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya», NUST «MISIS», LLC «Kalvis», 2007

© «Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya», 2020

Editor-in-Chief

Levashov E.A. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RANS, Head of Department of powder metallurgy and functional coatings, and Head of SHS Centre, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Editorial Board

Alymov M.I. – Dr. Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Sciences, Moscow reg., Chernogolovka, Russia

Amosov A.P. – Prof., Dr. Sci., Samara State Technical University, Samara, Russia

Bagliuk G.A. – Prof., Dr.Sci., Acad. of the NASU, IPMS NASU, Kiev, Ukraine

Blinkov I.V. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Chukin M.V. – Prof., Dr. Sci., Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia

Danninger H. – Prof., Dr., Vienna University of Technology, Austria

Dorofeyev V.Yu. – Prof., Dr. Sci., South-Russian State Polytechnical University (NPI), Novocherkassk, Russia

Estrin Yu.Z. – Prof., Dr., Monash University, Clayton, Australia

Ilyuschenko A.F. – Prof., Dr. Sci., Corresponding Member of the NAS of Belarus, State Research and Production Powder Metallurgy Association, Minsk, Belarus

Kolobov Yu.R. – Prof., Dr. Sci., Belgorod National Research University, Belgorod, Russia

Komlev V.S. – Prof., Dr.Sci., Corresponding Member of the RAS, Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia

Konyashin I. – Prof., Dr., Element Six GmbH, Burghaun, Germany

Korolyov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Scientific and Technical Association «Powder Metallurgy», Moscow, Russia

Kostikov V.I. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Kudinov V.V. – Prof., Dr. Sci., Institute of Metallurgy of the RAS, Moscow, Russia

Kulinich S.A. – Associate Prof., PhD, Tokai University, Japan

Levinsky Yu.V. – Prof., Dr. Sci., Moscow Technological University (MITHT), Moscow, Russia

Ligachyov A.E. – Prof., Dr. Sci., Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Lopatin V.Yu. – Cand. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Lozovan A.A. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Lysak V.I. – Prof., Dr. Sci., Acad. of the RAS, Volgograd State Technical University, Volgograd, Russia

Maksimov Yu.M. – Prof., Dr. Sci., Tomsk Scientific Centre, Siberian Branch, Russian Academy, of Sciences, Tomsk, Russia

Mishnaevsky L.L. – Dr. habil., Technical University of Denmark, Roskilde, Denmark

Mukasyan A.S. – Prof., Dr., University of Notre Dame, USA

Naboichenko S.S. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RAS, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Oglezneva S.A. – Prof., Dr. Sci., Perm National Research Polytechnical University, Perm, Russia

Ordanian S.S. – Prof., Dr. Sci., St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), St. Petersburg, Russia

Panov V.S. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Polyakov V.V. – Prof., Dr. Sci., Altai State University, Barnaul, Russia

Popovich A.A. – Prof., Dr. Sci., Corresp. Member of the RANS, St. Petersburg State Polytechnical University (National Research University), St. Petersburg, Russia

Rustichelli F. – Prof., Dr., University of Marches, Ancona, Italy

Shlyapin S.D. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Shtansky D.V. – Prof., Dr. Sci., National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, Russia

Shulov V.A. – Prof., Dr. Sci., Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

Upadhyaya G.Sh. – Prof., Dr., Indian Institute of Technology, Kanpur, India

Vityaz' P.A. – Prof., Dr., Acad. of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

Содержание

Процессы получения и свойства порошков

Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д.
Осаждение меди из раствора ее сульфата на порошок титана с одновременной механической активацией смеси 4

Никитин В.С., Останина Т.Н., Кумков С.И., Рудой В.М., Останин Н.И.
Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа 11

Нгуен Т.Х., Нгуен В.М.
Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля 22

Теория и процессы формования и спекания порошковых материалов

Петров Е.В., Сайков И.В., Сайкова Г.Р., Трофимов В.С.
Свойства поверхностного слоя при высокоэнергетической обработке частицами порошков 29

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Вершинников В.И., Ковалев Д.Ю.
Получение МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в режиме СВС с восстановительной стадией 36

Тугоплавкие, керамические и композиционные материалы

Воротыло С., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Логинов П.А., Швындина Н.В.
Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния 41

Караимчук Е.С., Маслюк В.А., Мамонова А.А., Умерова С.А.
Фазо-структурообразование и особенности поведения порошковых материалов «железо–высокоуглеродистый феррохром–борид никеля» в условиях абразивного изнашивания 55

Наноструктурированные материалы и функциональные покрытия

Кузнецов М.В., Сафонов А.В., Бобрешов Д.А., Белоусова О.В., Морозов Ю.Г.
Наноразмерные никельсодержащие порошки для использования в газовых датчиках CO и NO₂ 65

Применение порошковых материалов и функциональных покрытий

Князева Ж.В., Юдин П.Е., Петров С.С., Максимук А.В.
Применение металлизационных покрытий для защиты погружных электродвигателей насосного оборудования от воздействия осложняющих факторов в нефтяных скважинах 75

Contents

Production Processes and Properties of Powders

Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D.
Copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder with simultaneous mechanical activation of mixture 4

Nikitin V.S., Ostanina T.N., Kumkov S.I., Rudoy V.M., Ostanin N.I.
Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods 11

Nguyen T.H., Nguyen V.M.
The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders 22

Theory and Processes of Formation and Sintering of Powder Materials

Petrov E.V., Saikov I.V., Saikova G.R., Trofimov V.S.
Properties of the surface layer after high-energy treatment by powder particles 29

Self-Propagating High-Temperature Synthesis

Vershinnikov V.I., Kovalev D.Yu.
Obtaining of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phases by SHS with reduction stage 36

Refractory, Ceramic and Composite Materials

Vorotilo S., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V.
Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed *in situ* in the combustion wave 41

Karaimchuk E.S., Maslyuk V.A., Mamonova A.A., Umerova S.A.
Phase-structure formation and features of the behavior of iron–high-carbon ferrochrome–nickel boride powder materials under abrasive wear conditions 55

Nanostructured Materials and Functional Coatings

Kuznetsov M.V., Safonov A.V., Bobreshov D.A., Belousova O.V., Morozov Iu.G.
Nanoscale nickel containing powders for use in CO and NO₂ gas sensors 65

Application of Powder Materials and Functional Coatings

Knyazeva Zh.V., Yudin P.E., Petrov S.S., Maksimuk A.V.
Application of metallization coatings for protection of submersible electric motors of pumping equipment from influence of complicating factors in oil wells 75

УДК 669.38

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10

Осаждение меди из раствора ее сульфата на порошок титана с одновременной механической активацией смеси

© 2020 г. С.Г. Вадченко, Е.В. Суворова, Н.И. Мухина, И.Д. Ковалев

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 22.10.19 г., доработана 16.12.19 г., подписана в печать 18.12.19 г.

Для получения композитных частиц Cu–Ti использован метод осаждения меди из раствора ее сульфата на частицы порошка титана при одновременной механической активации (МА) смеси в планетарной шаровой мельнице АГО-2 в течение 5 мин. Концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворах составляла 10 и 16 %, что при полном восстановлении меди обеспечивало молярное соотношение Cu/Ti = 0,85 и 1,36 соответственно. При МА происходит быстрое восстановление меди в виде высокодисперсного частично аморфизованного порошка и формируются композитные частицы с тонкой ламинатной структурой и высокой реакционной способностью. Отмывку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона, так как восстановленная медь обладает высокой активностью и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O . После сушки дополнительно проводили МА смеси в течение 5 мин. Из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 3 мм и высотой до 1,5 мм с последующим их нагревом в атмосфере аргона до температур 700–1200 °С. При нагреве образцов начиналась интенсивная реакция с выделением тепла (тепловой взрыв) и образованием интерметаллидов TiCu, Ti_2Cu_3 и Ti_2Cu . Критическая температура воспламенения для композитных порошков, полученных МА с одновременным осаждением меди из раствора, составляет 480 °С, что на 400 °С ниже температуры воспламенения обычной смеси порошков титана и меди. При температуре нагрева, близкой к температуре плавления, сплав имеет дендритную структуру, а в случае ее превышения более чем на 100 °С распределение фаз в сплаве становится более однородным, а их размер уменьшается.

Ключевые слова: осаждение меди, механическая активация, спекание, интерметаллиды титан–медь.

Вадченко С.Г. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипьяна, 8). E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Суворова Е.В. – инженер лаборатории динамики микрогетерогенных процессов ИСМАН. E-mail: elsu1@mail.ru.

Мухина Н.И. – технолог лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: muxinanina2012@yandex.ru.

Ковалев И.Д. – канд. физ.-мат. наук, науч. сотр. лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: i2212@yandex.ru.

Для цитирования: Вадченко С.Г., Суворова Е.В., Мухина Н.И., Ковалев И.Д. Осаждение меди из раствора ее сульфата на порошок титана с одновременной механической активацией смеси. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 4–10. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10.

Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D.

Copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder with simultaneous mechanical activation of mixture

Cu–Ti composite particles were obtained using the method of copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder particles with simultaneous mechanical activation (MA) of the mixture in an AGO-2 planetary ball mill for 5 min. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ concentration in the solutions was 10 and 16 % providing a molar ratio of Cu/Ti = 0.85 and 1.36, respectively, in case of complete copper reduction. When mechanically activated, copper is rapidly reduced to a highly dispersed partially amorphous powder and composite particles with a fine laminate structure and high reactivity are formed. The composite powders obtained were washed and stored in argon atmosphere, since reduced copper is highly active and rapidly oxidizes in air to Cu_2O . After drying, the mixture was additionally mechanically activated during 5 min. Billets 3 mm in diameter and 1.5 mm in height were pressed from the obtained powders and heated in atmosphere to 700–1200 °C. When the samples were heated, an intense reaction began with heat release (thermal explosion) and formation of intermetallic compounds of TiCu, Ti_2Cu_3 and Ti_2Cu . The critical ignition temperature for the composite powders obtained by MA with simultaneous copper deposition from its solution is 480 °C, which is 400 °C lower than the ignition temperature of a conventional mixture of titanium and copper powders. The alloy has a dendritic structure at heating temperatures close to the melting point. When the melting point is exceeded by more than 100 °C, phase distribution in the alloy becomes more uniform, and their size decreases.

Keywords: copper deposition, mechanical activation, sintering, titanium-copper intermetallic compounds.

Vadchenko S.G. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher, laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: vadchenko@ism.ac.ru.

Suvorova E.V. – engineer, laboratory of dynamics of microheterogeneous processes, ISMAN. E-mail: elsu1@mail.ru.

Mukhina N.I. – technologist, laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: muxinanina2012@yandex.ru.

Kovalev I.D. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), researcher, laboratory of X-ray investigation, ISMAN. E-mail: i2212@yandex.ru.

Citation: Vadchenko S.G., Suvorova E.V., Mukhina N.I., Kovalev I.D. Copper deposition from its sulfate solution onto titanium powder with simultaneous mechanical activation of mixture. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 4–10 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-4-10.

Введение

Сплавы и металлические стекла на основе титана обладают низкой плотностью, высокой прочностью, износостойкостью, коррозионной стойкостью, хорошей электропроводностью, биосовместимостью и представляют интерес для получения биоматериалов. Сплавы Ti–Cu, в том числе в аморфном состоянии, служат в качестве высокопластичных и химически однородных припоев, материалов электродов в процессах получения водорода и как перспективный материал для хранения водорода [1–8]. Благодаря этим свойствам представляет интерес синтез сплавов Ti–Cu различными методами.

Одним из наиболее часто применяемых способов получения сплавов является механическое сплавление, достигаемое при высокоэнергетической механической обработке смесей порошков металлов, или механической активации (МА) [8–13]. При коротких временных интервалах МА образуются композитные частицы с ламинатной структурой, а при длительной обработке возможно получение аморфных сплавов [9–11]. Для создания композитных порошков также используют различные способы их плакирования [14–16] другими металлами. При химическом осаждении металлов на порошки формируются, как правило, непрочные покрытия.

Цель данной работы состоит в разработке комбинированного метода, включающего восстановление меди из раствора $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на порошке титана при одновременной механической активации, для получения композитных порошков Ti–Cu.

Методика экспериментов

Водный раствор для восстановления меди включал диэтиленгликоль (до 30 %), глицерин

(до 20 %), фтористоводородную кислоту (до 1 %), смачиватель ОП-10 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{OH}$ — до 2 %). Концентрация $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в растворах составляла 10 и 16 %, что при полном восстановлении меди обеспечивало молярное соотношение $\text{Cu}/\text{Ti} = 0,85$ и $1,36$ соответственно.

Порошок титана марки ПТС-1 в количестве 3 г заливали 100 мл раствора, нагревали до 80°C , при этом из раствора осаждалась часть меди. Полученную смесь переливали в барабаны планетарной мельницы АГО-2 (ЗАО «НОВИЦ», г. Новосибирск). Механическую активацию проводили при загрузке в барабаны 200 г стальных шаров и скорости вращения барабанов 2220 об/мин. Так как медь из раствора легко осаждается на железо, шары и внутреннюю поверхность стальных барабанов предварительно покрывали медью из раствора ее сульфата. При МА происходил незначительный намол железа и хрома, не обнаруживаемых при XRD-анализе. Микрорентгеноспектральный анализ показал наличие железа и хрома в отдельных точках образца. Восстановленная медь обладает высокой активностью и в растворе и на воздухе быстро окисляется до оксида Cu_2O , поэтому отмывку и хранение полученных композитных порошков проводили в атмосфере аргона. Исследование воспламенения и спекания порошков выполняли по методике [17]. Для этого из полученных порошков прессовали таблетки диаметром 3 мм, высотой 1,5 мм и плотностью $4,2\text{--}4,5 \text{ г/см}^3$. Таблетки укладывали на плоскую термопару толщиной 30 мкм в тигель из нитрида бора. Тигель нагревали в аргоне при атмосферном давлении.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1, а показаны дифрактограммы порошков после МА растворов $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с титаном

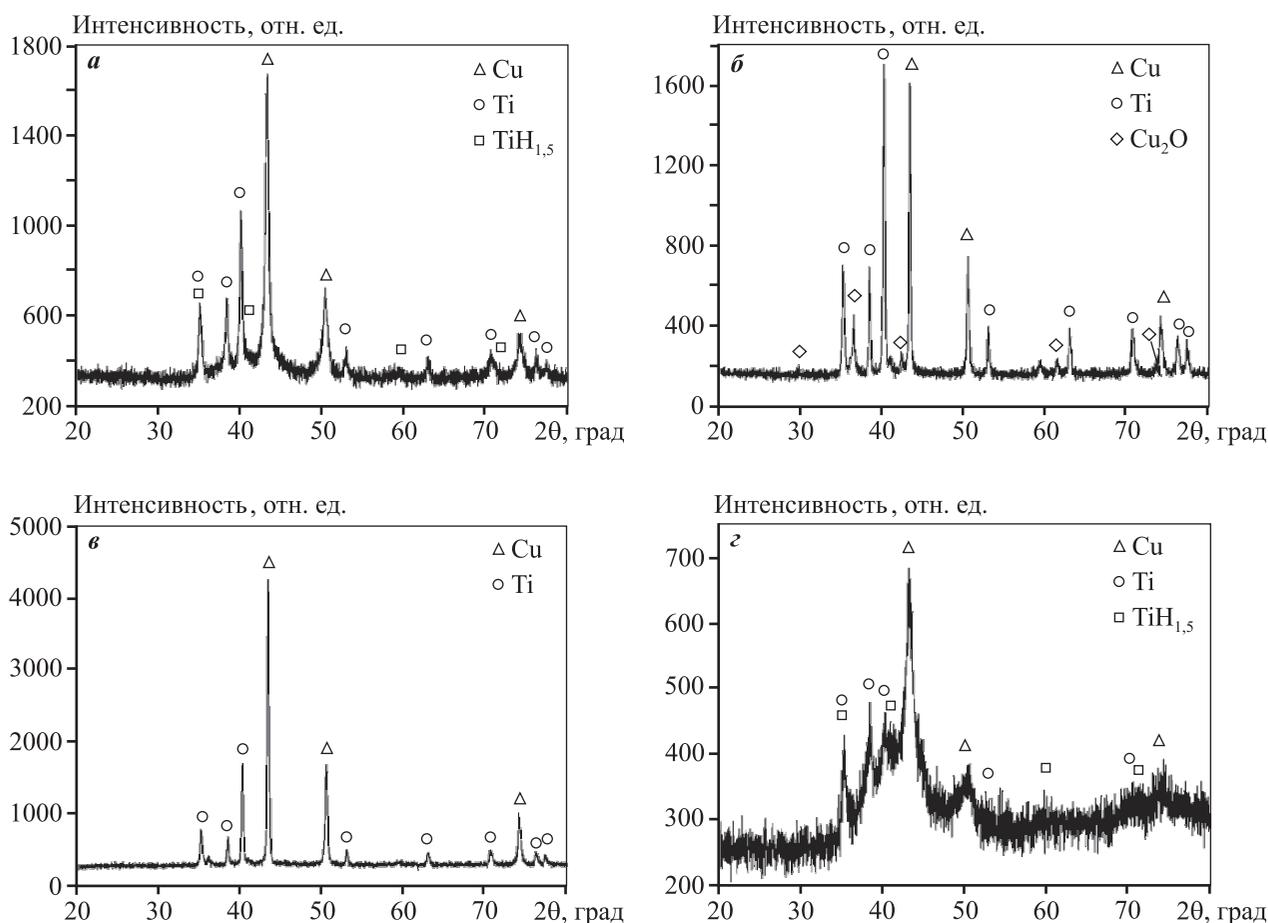


Рис. 1. Рентгенограммы порошков после МА порошка титана в растворе $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (а), после сушки на воздухе (б), восстановления в микроволновой печи (в) и МА осушенной смеси порошков (г)

при расчетном молярном соотношении $\text{Cu}/\text{Ti} = 1,36$. При соотношении $\text{Cu}/\text{Ti} = 0,85$ интенсивности пиков титана и меди становятся сравнимыми друг с другом. После отмывки полученные порошки высушивали и дополнительно обрабатывали МА, что приводило к частичной аморфизации смеси (рис. 1, г). В исходном порошке титана содержится небольшое количество гидрида $\text{TiH}_{1,5}$, который сохраняется в процессе МА. Если после активации отмывку и сушку порошка проводить на воздухе, то начинается быстрый процесс окисления меди с образованием оксида Cu_2O (рис. 1, б). Это подтверждает высокую химическую активность осажденной при МА меди. Отметим, что образующийся при сушке оксид меди может быть восстановлен при термообработке порошка в атмосфере аргона в микроволновой печи (800 Вт) в течение 1 мин (рис. 1, в).

Применение высокоэнергетической механической обработки позволяет получать композитные

порошки. В процессе МА смеси металлических порошков происходят многократные налипания металлов на шары и отслаивание образующейся смеси порошков (рис. 2), что приводит к формированию ламинатной структуры композитных

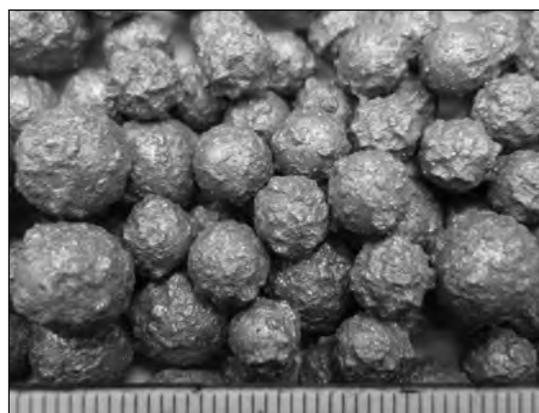


Рис. 2. Вид шаров ($D = 5\text{-}10$ мм) после активации смеси порошков $\text{Cu} + \text{Ti}$ в течение 10 мин

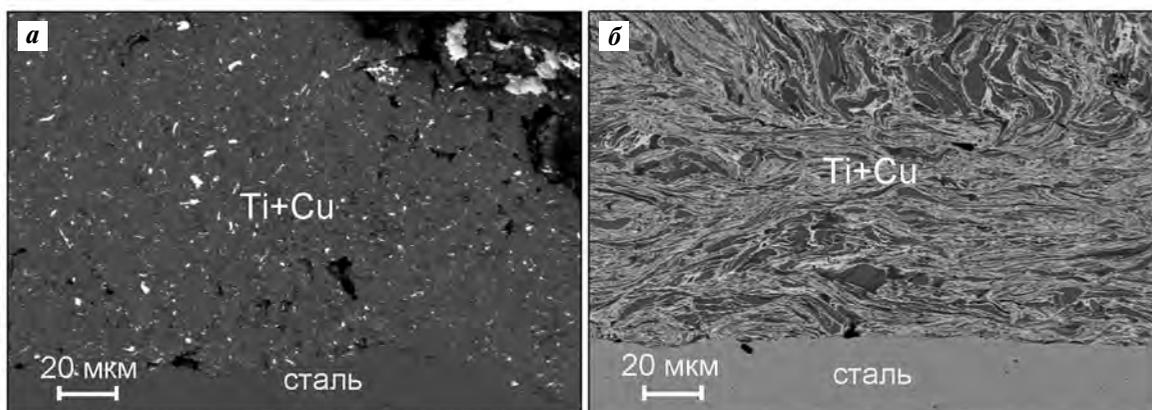


Рис. 3. Структура налипшей при МА на мелющие шары смеси титана с медью, осажденной из сульфата меди (а), и после МА обычных смесей порошков титана и меди (б)
 а – белые точки – натертый в поры сплав Вуда, б – светлые составляющие – медь, темные – титан

частиц. При МА титана в растворе налипание на шары существенно меньше.

За формированием структуры композита можно следить, делая срезы с шаров. На рис. 3 показаны фотографии шлифов стальных шаров с налипшей смесью порошка титана с восстановленной при МА медью (а) и порошка титана той же марки с порошком меди с размером частиц 45–60 мкм (б). Суммарное время МА в первом случае – 10 мин (5 мин в растворе и 5 мин осушенного порошка), во втором случае – 10 мин «сухой» МА.

При МА с осаждением меди из раствора структура образующихся смесей практически гомогенна. Полученные таким образом композитные порошки обладают большой поверхностью контакта между металлами и повышенной реакционной способностью по сравнению с обычной смесью. На рис. 4 показаны термограммы нагрева до различных температур образцов, спрессованных из порошков, полученных при МА с осаждением меди.

Реакция титана с медью слабо экзотермическая, расчетные значения энтальпии образования CuTi – 79 кДж/моль [18]. Тепло, выделяемое при реакции, дает возможность проводить эту реакцию в режиме теплового взрыва. В обычной смеси порошков титана и меди экзотермический пик, соответствующий температуре воспламенения, слабо выражен, что обусловлено небольшой поверхностью контактов между частицами. Реакция начинается при температуре, близкой к температуре образования соединений TiCu_2 и TiCu_4 из расплава, – при $t = 878$ и 870 °С соответственно. Фаза TiCu_2 существует только при высоких температурах и разлагается при $t = 850$ °С [19]. Форми-

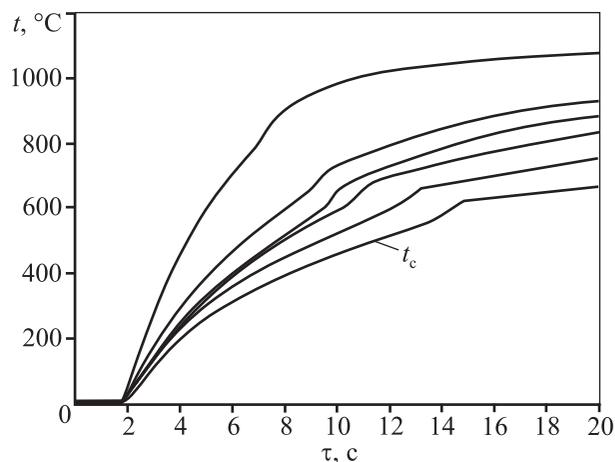


Рис. 4. Термограммы нагрева образцов, спрессованных из композитных порошков, полученных МА с осаждением меди

рование ламинатной структуры при МА смеси порошков Ti и Cu увеличивает поверхность контакта между металлами и понижает критическую температуру теплового взрыва (t_c) более чем на 300 °С. При восстановлении меди из ее соли при одновременной механоактивации t_c на 400 °С меньше, чем для обычной смеси, и приближается к температуре кристаллизации аморфных лент. Это вызвано как возникновением более тонкой ламинатной структуры, так и частичной аморфизацией смеси в процессе МА (рис. 3, рис. 1, а).

Кристаллизация образующихся при МА металлов и аморфных соединений дает дополнительное тепло к реакции $\text{Cu} + \text{Ti}$ [20]. Значение теплоты перехода из аморфного в кристаллическое состояние, полученное в работе [21] для аморфных лент

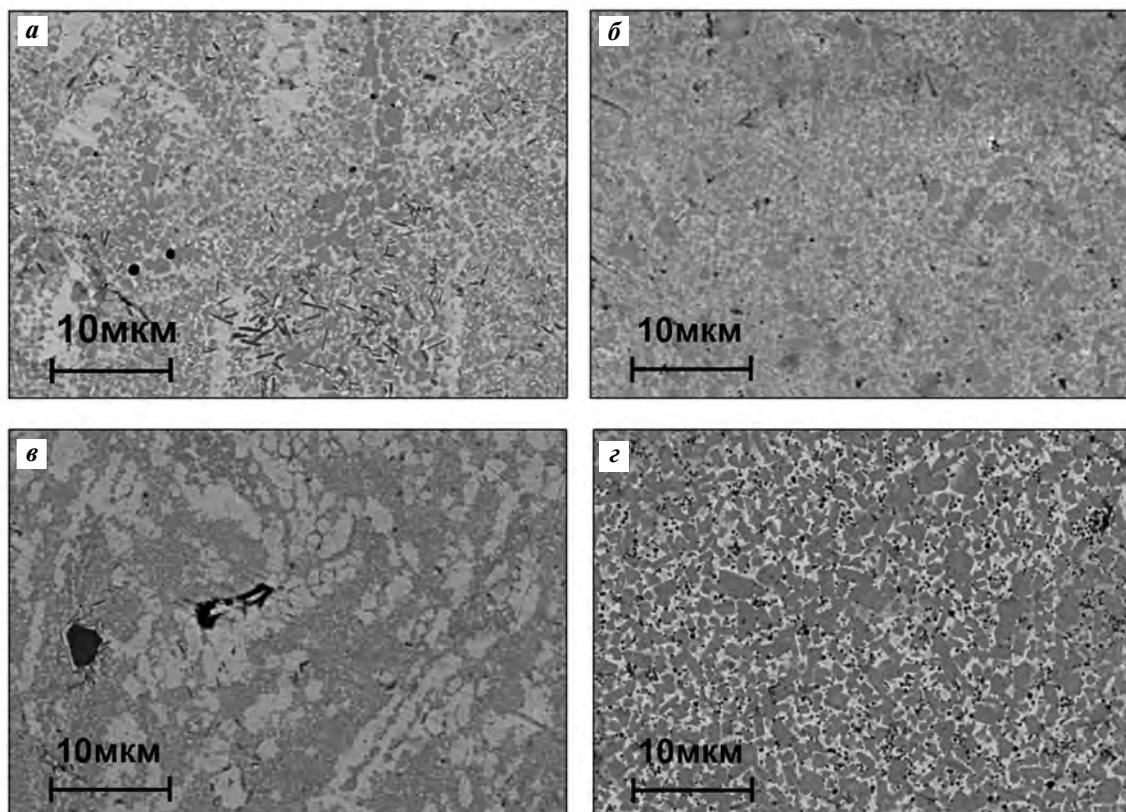


Рис. 5. Структура спеченных образцов при различных концентрациях меди
a, б – $\text{Cu/Ti} = 0,85$, $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*a*) и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*б*); *в, г* – $\text{Cu/Ti} = 1,36$, $t = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*в*) и $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ (*г*)
 Светлые области – фазы с повышенным содержанием меди

CuTi , составляет 15,6 кДж/моль. Для аморфного сплава Cu-Ti , полученного МА порошковой смеси $\text{Cu} + \text{Ti}$ в [22], было показано, что после МА (в течение 20 мин) доля аморфной фазы достигает 93 %. Тепловой эффект аморфно-кристаллического перехода в таком сплаве оценивается методом дифференциальной сканирующей калориметрии в 8,9 кДж/моль. Таким образом, теплота аморфно-кристаллического перехода составляет не более 11–21 % от теплоты реакции. Переход в кристаллическое состояние, происходящий при более низкой температуре, может вызвать начало экзотермической реакции $\text{Cu} + \text{Ti}$. Так, кристаллизация аморфной ленты $\text{Ti}_{50}\text{Cu}_{50}$ начинается при температуре 410 °C. В работе [23] показано, что кристаллизация аморфного сплава TiCu при его нагреве протекает в течение короткого промежутка времени, не превышающего 0,5 с. Высокая скорость кристаллизации аморфных лент вызывает резкий подъем температуры, но количество выделенного тепла при кристаллизации в несколько раз меньше, чем при реакционном нагреве.

При воспламенении и нагреве образцов в течение 1 мин происходит их спекание. На рис. 5 представлены структуры, образующиеся при различных соотношениях Cu/Ti и температурах. EDS-анализ показал, что при соотношении $\text{Cu/Ti} = 0,85$ формируются фазы, близкие по составу к TiCu , Ti_2Cu_3 и Ti_2Cu , а при $\text{Cu/Ti} = 1,36$ – близкие к Ti_2Cu и TiCu . При температуре нагрева, близкой к температуре плавления, сплав имеет дендритную структуру, а в случае ее превышения более чем на 100 °C распределение фаз в сплаве становится более однородным, а их размер уменьшается.

Заключение

Метод получения композитных порошков Cu-Ti , заключающийся в осаждении меди из ее солей на порошке титана с одновременной механической активацией, дает возможность более быстрого достижения тонкой ламинатной структуры и частичной аморфизации композитных

частиц, чем при МА смеси металлических порошков. За счет большой поверхности контакта металлов в частицах и частичной аморфизации повышается химическая активность порошков. При их спекании ускоряются процессы диффузии и интенсифицируется тепловыделение. Это позволяет за более короткое время получать спеченные изделия с гомогенным распределением фаз в сплаве.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18–03–00438.

Для выполнения исследований было использовано оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Литература/References

1. Alshammari Y., Yang F., Bolzoni L. Low-cost powder metallurgy Ti—Cu alloys as a potential antibacterial material. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2019. Vol. 95. P. 232—239. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.04.004>.
2. Zhou Kun, Liu Ying, Pang Shujie, Zhang Tao. Formation and properties of centimeter-size Zr—Ti—Cu—Al—Y bulk metallic glasses as potential biomaterials. *J Alloys Compd.* 2016. Vol. 656. P. 389—394. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.254>.
3. Liu Ying, Pang Shujie, Li Haifei, Hu Qiao, Chen Bin, Zhang Tao. Formation and properties of Ti-based Ti—Zr—Cu—Fe—Sn—Si bulk glasses with different (Ti + Zr)/Cu ratios for biomedical application. *Intermetallics.* 2016. Vol. 72. P. 36—43. DOI: 10.1016/j.intermet.2016.01.007.
4. Satoshi Semboshi I., Satoshi Yamauchi, Hiroshi Numakura. Formation of titanium hydride in dilute CuTi alloy by aging in hydrogen atmosphere and its effects on electrical and mechanical properties. *Mater. Trans.* 2013. Vol. 54. No. 4. P. 520—527. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2012423>.
5. Калинин Б.А., Федотов В.Т., Севрюков О.Н., Мамедова Т.Т., Рыбкин Б.В., Иванов А.В., Тимошин С.Н. Разработка и применение быстрозакаленных припоев для прецизионной пайки разнородных материалов атомной техники. *Вопр. атом. науки и техники.* 2005. No. 5. С. 150—155.
Kalin B.A., Fedotov V.T., Sevryukov O.N., Mamedova T.T., Rybkin B.V., Ivanov A.V., Timoshin S.N. Development and application of quick-hardened solders for precision brazing of dissimilar materials in nuclear technology. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki.* 2005. No. 5. P. 150—155 (In Russ.).
6. Brunelli K., Dabalà M., Magrini M. Cu-based amorphous alloy electrodes for fuel cells. *J. Appl. Electrochem.* 2002. Vol. 32. No. 2. P. 145—148. DOI: 10.1023/A:1014733910695.
7. Maeland A.J. Rapidly quenched metals. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 1507.
8. Шморгуин В.Г., Слаутин О.В., Евстропов Д.А., Таубе А.О. Диффузионные процессы на межслойной границе сваренного взрывом трехслойного композита системы Cu—Ti. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2014. No. 4. С. 36—39.
Shmorgun V.G., Slautin O.V., Evstropov D.A., Taube A.O. Diffusion processes on interlayer boundary of explosive-welded-ply composite of system of Cu—Ti. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya.* 2014. No. 4. P. 36—39 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2014-4-36-39>.
9. Tomolya K. Ti—Cu-based amorphous powders produced by ball-milling. *Mater. Sci. Forum.* 2017. Vol. 879. P. 1974—1979. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1974>.
10. Delogu F., Cocco G. Compositional effects on the mechanochemical synthesis of Fe—Ti and Cu—Ti amorphous alloys by mechanical alloying. *J. Alloys. Compd.* 2003. Vol. 352. No. 1. P. 92—98. DOI: 10.1016/S0925-8388(02)01109-X.
11. Molnar A., Domokos L., Katona T., Martinek T., Mulas G., Cocco G., Bertoti I., Szepvolgyi J. Activation of amorphous Cu—M (M — Ti, Zr, or Hf) alloy powders made by mechanical alloying. *Mater. Sci. Eng.* 1997. No. 226—228. P. 1074—1078.
12. Guwer A., Nowosielski R., Borowski A., Babilas R. Fabrication of copper-titanium powders prepared by mechanical alloying. *Ind. J. Eng. Mater. Sci.* 2014. Vol. 21. P. 261—271. <http://hdl.handle.net/123456789/28985>.
13. Grigor'eva T.F., Šepelák V., Letsko A.I., Talako T.L., Kuznetsova T.A., Tsybulya S.V., Piyushchenko A.F., Lyakhov N.Z. Mechanochemical synthesis of nanocomposites for interacting metals Cu—Zr, Cu—Ti. *Powder Metall. Progr.* 2011. Vol. 11. No. 3—4. P. 277—283.
14. Bateni M.R., Mirdamadi S., Ashrafizadeh F., Szpunar J.A., Drew R.A.L. Formation of Ti—Cu intermetallic coating on copper substrate. *Mater. Manuf. Proc.* 2001. Vol. 16. Iss. 2b. P. 219—228. doi.org/10.1081/AMP-100104302.
15. Мейлах А.Г. Получение и свойства сталей из плакированных никелем железных порошков. *Сталь.* 2014. No. 2. P. 71—74.
Meilakh A.G. Production and properties of steels from nickel plated iron powders. *Stal'.* 2014. No. 2. P. 71—74 (In Russ.).
16. Концевой Ю.В., Долматов А.В., Пастухов Э.А., Григорьева Т.Ф. Механическое плакирование дисперсных систем Fe—Al и Fe—Cu при динамических нагрузках. *Известия вузов. Порошковая металлур-*

- гия и функциональные покрытия. 2015. No. 1. P. 8—11. doi.org/10.17073/1997-308X-2015-1-8-11.
- Kontsevoi Yu.V., Dolmatov A.V., Pastukhov E.A., Grigor'eva T.F. Mechanical plating the Fe—Al and Fe—Cu. Dispersed systems under dynamic loads. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*. 2015. No. 1. P. 8—11 (In Russ.). <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2015-1-8-11>.
17. Vadchenko S.G., Boyarchenko O.D., Shkodich N.F., Rogachev A.S. Thermal explosion in various Ni—Al systems: Effect of mechanical activation. *Int. J. SHS*. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 60—64. DOI: 10.3103/S1061386213010123.
 18. Naoya Shirasawa, Yorinobu Takigawa, Tokuteru Uesugi, Kenji Higashi. Calculation of alloying effect on formation enthalpy of TiCu intermetallics from firstprinciples calculations for designing Ti—Cu-system metallic glasses. *Philos. Mag. Lett.* 2016. Vol. 96. Iss. 1 P. 1—8. <http://dx.doi.org/10.1080/09500839.2015.1134833>.
 19. Eremenko V.N., Buyanov Y.I., Prima S.B. Phase diagram of the system titanium-copper. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1966. Vol. 5. P. 494—502. <https://doi.org/10.1007/BF00775543>.
 20. Shanker Rao T.L., Lad K.N., Pratap A. Study of non-isothermal crystallization of amorphous Cu₅₀Ti₅₀ alloy. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2004. Vol. 78. Iss. 3. P. 769—774. doi.org/10.1007/s10973-005-0444-0.
 21. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Aronin A.S., Shchkin A.S., Kovalev D.Yu., Nepapushev A.A., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Self-sustained exothermal waves in amorphous and nanocrystalline films: A comparative study. *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 749. P. 44—51. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.03.255.
 22. Шкодич Н.Ф., Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д., Непанушев А.А., Рувимов С.С., Мукасян А.С. Формирование аморфных структур и их кристаллизация в системе Cu—Ti под действием высокоэнергетической механической обработки. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2017. No. 2. P. 14—21. DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-14-21.
 23. Shkodich N.F., Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev I.D., Nepapushev A.A., Rouvimov S.S., Mukasyan A.S. Formation of amorphous structures and their crystallization in the Cu—Ti system by high-energy ball milling. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2018. Vol. 59. No. 5. P. 543—549. DOI:10.3103/S1067821218050176.
 24. Ковалев Д.Ю., Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Аронин А.С., Алымов М.И. Динамическая рентгенография перехода аморфного сплава TiCu в кристаллическое состояние. *Докл. ДАН*. 2017. Т. 473. No. 1. P. 28—31. DOI: 10.7868/S0869565217070088.
 25. Kovalev D.Y., Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Alymov M.I., Aronin A.S. Time-resolved X-ray diffraction study of the transition of an amorphous TiCu alloy to the crystalline state. *Dokl. Phys.* 2017. Vol. 62. Iss. 3. P. 111—114. DOI: 10.1134/S1028335817030028.

УДК 66.087.7

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21

Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа

© 2020 г. **В.С. Никитин, Т.Н. Останина, С.И. Кумков, В.М. Рудой, Н.И. Останин**Уральский федеральный университет (УрФУ) им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

Институт математики и механики (ИММ) им. Н.Н. Красовского УрО РАН, г. Екатеринбург

Статья поступила в редакцию 22.10.19 г., доработана 27.01.20 г., подписана в печать 31.01.20 г.

Особенностью получения металлических порошков электролизом на постоянном токе является изменение морфологии частиц по толщине слоя рыхлого осадка вплоть до образования крупных сферолитов. Для создания однородного по составу порошка необходимо периодически счищать осадок с катода. В настоящей работе обоснован выбор параметра, характеризующего изменение свойств рыхлого осадка, и предложен способ определения периодичности отделения его от катода. Рыхлые осадки цинка получали при температуре 25 °С из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль·л⁻¹ ZnO и 4 моль·л⁻¹ NaOH, при задании тока, превышающего в 6 раз предельный диффузионный ток в расчете на гладкий электрод. Непосредственно в процессе электролиза были выполнены измерения потенциала электрода, толщины осадка и объема выделившегося водорода. Перераспределение токов между выделениями металла и водорода приводит к изменению структуры частиц рыхлого осадка. Показано, что значение дифференциального выхода по току цинка является показателем, характеризующим изменение плотности рыхлых осадков цинка. Для осаждения однородного по свойствам рыхлого осадка его величина не должна превышать 0,96. Дальнейшее увеличение выхода по току приведет к образованию сростков на фронте роста осадка. Для определения периодичности удаления рыхлого осадка с катода предложено использовать эмпирическое уравнение зависимости дифференциального выхода по току цинка от времени. Проведен математико-статистический анализ данных, полученных в 6 параллельных опытах. Использование интервального подхода позволило существенно сузить трубку допустимых значений дифференциального выхода по току и, как следствие, определить с приемлемой точностью коэффициенты эмпирического уравнения и рассчитать время наращивания однородного по структуре осадка. Полученный подход может быть использован для оценки времени осаждения рыхлых осадков металлов, сопровождающихся выделением водорода.

Ключевые слова: цинковый порошок, электроосаждение, выход по току, время наращивания, параметры процесса, оценивание, методы интервального анализа.

Никитин В.С. – канд. хим. наук, ст. препод. кафедры технологии электрохимических производств (ТЭХП) УрФУ (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19). E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

Останина Т.Н. – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: ostni@mail.ru.

Кумков С.И. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. ИММ УрО РАН (620108, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 16). E-mail: kumkov@imm.uran.ru.

Рудой В.М. – докт. хим. наук, профессор кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: vlmx@rambler.ru.

Останин Н.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры ТЭХП, УрФУ. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

Для цитирования: Никитин В.С., Останина Т.Н., Кумков С.И., Рудой В.М., Останин Н.И. Определение периода наращивания рыхлого осадка цинка с использованием методов интервального анализа. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 11–21.

DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21.

Nikitin V.S., Ostanina T.N., Kumkov S.I., Rudoy V.M., Ostanin N.I.

Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods

The peculiarity of obtaining metal powders by direct current electrolysis is changes in the morphology of particles over the loose deposit layer thickness up to the formation of large spherulites. Deposit should be periodically removed from the cathode in order to obtain a powder with homogeneous composition. This paper justifies the choice of the parameter describing the change in loose deposit properties, and proposes a method for determining the periodicity of its removal from the cathode. Loose zinc deposits were obtained at 25 °С from zincate electrolyte containing 0.3 mol·l⁻¹ of ZnO and 4 mol·l⁻¹ of NaOH at a current setpoint exceeding 6 times the limiting diffusion current calculated using the smooth electrode. Electrode potential, deposit thickness and evolved hydrogen volume were measured directly in the process of electrolysis. Current redistribution between the metal reduction and hydrogen evolution leads to a change in the structure of loose deposit particles. It is shown that the differential current efficiency of

zinc is the parameter describing the change in the loose zinc deposit density. Its value should not exceed 0.96 to ensure deposition of loose deposit with homogeneous properties. A further increase in current efficiency will lead to the formation of aggregates at the deposit growth front. It is proposed to determine the periodicity of loose deposit removal from the cathode using the empirical equation for the time dependency of differential current efficiency of zinc. The mathematical and statistical analysis of the data obtained in six replicates was carried out. The interval approach made it possible to significantly narrow the range of permissible differential current efficiency values and, as a consequence, to determine empirical equation coefficients with acceptable accuracy and calculate the growth time period of a deposit with homogeneous structure. The obtained approach can be used to estimate the time period of loose metal deposition accompanied by hydrogen evolution.

Keywords: zinc powders, electrodeposition, current efficiency, growth time period, process parameters, estimation, interval analysis methods.

Nikitin V.S. – Cand. Sci. (Chem.), senior lecturer of the Department of technology of electrochemical manufactures (TEM), Ural Federal University (UrFU) (620062, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19). E-mail: nikitin-viachieslav@mail.ru.

Ostanina T.N. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: ostni@mail.ru.

Kumkov S.I. – Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of N.N. Krasovskii Institute of Mathematics and Mechanics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMM UB RAS) (620108, Russia, Yekaterinburg, S. Kovalevskaya str., 16). E-mail: kumkov@imm.uran.ru.

Rudoy V.M. – Dr. Sci. (Chem.), prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: vlmx@rambler.ru.

Ostanin N.I. – Cand. Sci. (Tech.), assistant prof. of the Department of TEM, UrFU. E-mail: n.i.ostanin@urfu.ru.

Citation: Nikitin V.S., Ostanina T.N., Kumkov S.I., Rudoy V.M., Ostanin N.I. Determination of the growth time period of loose zinc deposit using interval analysis methods. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 11–21 (In Russ.). DOI: [dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21](https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-11-21).

Введение

Важнейшей составляющей технологии порошковой металлургии является производство сырья — металлических порошков. Наиболее универсальными способами их получения являются физико-химические методы, в частности электролиз солей металлов [1, 2]. После отделения рыхлых осадков металлов от катода их подвергают дальнейшей переработке и получают металлические порошки, которые обладают дендритной структурой. Прессованные материалы из электролитических порошков металлов (цинка, меди, никеля, железа и др.) благодаря своей пористости имеют высокоразвитую поверхность, что дает возможность использовать их в качестве электродов в источниках тока, катализаторов, носителей каталитически активного вещества и т.п. [1–20]. Форма частиц порошков цинка оказывает влияние на защитные свойства цинкнаполненных протекторных покрытий [19–20]. Применение электролитических порошков цинка позволяет снизить расход пигмента при производстве цинкнаполненных лакокрасочных материалов.

В промышленности электролитические рыхлые осадки металлов, как правило, получают при гальваностатическом электролизе [1, 21]. Структурные характеристики осадка зависят от состава электролита [7–10, 12–18], режима электролиза [8,

15, 16, 18, 22, 23], а также интенсивности сопутствующего выделения водорода [6, 13–16, 22–27]. Важной особенностью задания режима постоянного тока является то, что в процессе роста осадка на катоде изменяются его физические характеристики: плотность, пористость, удельная поверхность, морфология структурных элементов [13, 22, 28]. При длительном осаждении рыхлых осадков ряда металлов (таких, как цинк, медь, никель, железо и др.) в гальваностатических условиях электролиза на фронте роста осадка образуются крупные частицы компактного металла — сферолиты [1, 13]. Порошки, которые получают после съема такого осадка с катода, имеют неоднородный состав из-за наличия фракции крупных частиц. На практике для создания однородного по гранулометрическому составу порошка регламентируют продолжительность наращивания осадка, т.е. определяют периодичность его отделения от катодной основы [1, 13]. В промышленности данное время подбирается эмпирически на основе производственного опыта. При этом от продолжительности периода наращивания осадка зависят не только структурные характеристики полученного из него порошка, но и производительность процесса (частота удаления осадка с катода), а также затраты на электроэнергию.

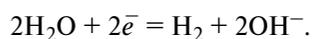
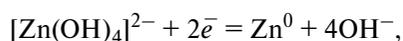
В настоящее время отсутствует научно обоснованный подход к определению времени наращивания рыхлого осадка, который позволил бы получать металлические порошки с однородными свойствами. Такой подход должен включать в себя выбор показателя, характеризующего изменение свойств рыхлого осадка, а также оценку области возможного изменения этого показателя. Важно отметить, что последний должен быть связан с параметром электроосаждения, который можно измерять (контролировать) во время электролиза. Поскольку процесс формирования рыхлых осадков по своей природе стохастический и зависит от многих факторов, то для определения продолжительности наращивания осадка с максимальной возможной точностью (с минимальной погрешностью) необходима специальная математико-статистическая обработка экспериментальных данных.

Целью данной работы является выбор показателя, характеризующего изменение свойств рыхлого осадка цинка в процессе электролиза, и способа определения продолжительности электроосаждения в гальваностатических условиях.

Для достижения поставленной цели непосредственно в процессе электролиза выполнены измерения толщины осадка, электрохимических параметров и объема выделившегося водорода.

Методика исследований

Рыхлые осадки цинка получали при температуре 25 °С из цинкатного электролита, содержащего 0,3 моль/л ZnO и 4 моль/л NaOH, при задании тока ($I = 0,0614$ А), превышающего в 6 раз предельный диффузионный ток в расчете на гладкий электрод. В этих условиях процесс кристаллизации рыхлых осадков цинка сопровождается интенсивным выделением газообразного водорода:



Рабочий электрод был изготовлен из проволоки цинка диаметром $d_0 = 0,2$ см и высотой $H = 1$ см. Нерабочую поверхность проволоки изолировали лентой из политетрафторэтилена. Поверхность электрода перед каждым опытом зачищали наждачной бумагой с малым размером зерна, обезжиривали содовым раствором, затем тщательно промывали дистиллированной водой. Вспомогательным электродом являлась цинковая пласти-

на. Потенциал измеряли относительно неполяризованного цинкового электрода в исследуемом растворе [21]. В дальнейшем потенциал пересчитывали по водородной шкале. Электролиз и поляризационные измерения проводили с помощью электрохимической станции «Solartron 1280С» (Solartron Analytical, Англия).

Для исследований использовали установку, которая позволяла фиксировать процесс роста осадка на видеокамеру и осуществлять сбор газообразного водорода в бюретку, соединенную с воронкой, расположенной над рабочим электродом [13, 21]. По видеозаписи измеряли диаметр электрода с осадком и определяли толщину слоя рыхлого осадка (y). С учетом величины y рассчитывали объем рыхлого осадка (V_{dep}) в любой момент времени (t):

$$V_{\text{dep}}(t) = \left[\frac{\pi(d_0 + 2y(t))^2}{4} - \frac{\pi d_0^2}{4} \right] H.$$

Измеренный объем газа (V_{H_2}) приводили к стандартным условиям ($T_0 = 273$ К, $P_0 = 760$ мм рт. ст.) и применяли для расчета выхода по току водорода (Ce_{H_2}):

$$Ce_{\text{H}_2}(t) = \frac{2V_{\text{H}_2}(t)F}{9It},$$

где $F = 96485$ Кл/моль — постоянная Фарадея, $\vartheta = 22400$ см³/моль — мольный объем газа в стандартных условиях.

Водород оказывает существенное влияние на морфологию частиц рыхлых осадков [13–16, 22–28]. При этом количество выделяющегося водорода в процессе роста осадка меняется. Большинство авторов [15, 16, 23–25] в качестве параметра, характеризующего процесс выделения водорода, используют средний выход по току водорода или металла за весь период наращивания осадка.

В данной работе применяли показатель дифференциального (мгновенного) значения выхода по току, характеризующего долю тока, которая идет на конкретный процесс за небольшой промежуток времени Δt [13, 22]. Дифференциальный выход по току водорода рассчитывали по изменению объема водорода ΔV_{H_2} :

$$Ce_{\text{H}_2}^d(t) = \frac{2V_{\text{H}_2}(t)F}{9I\Delta t}.$$

Поскольку при осаждении рыхлых осадков цинка на электроде протекают два параллельных процесса, то дифференциальный выход по току

цинка ($Ce_{Zn}^d(t)$) определяли как разность: $Ce_{Zn}^d(t) = 1 - Ce_{H_2}^d(t)$.

Массу осадков цинка рассчитывали по закону Фарадея с учетом выхода по току:

$$m_{dep}(t) = \frac{A_{Zn}I}{zF} \int_0^t Ce_{Zn}^d(t) dt,$$

где A_{Zn} — атомная масса цинка, z — количество электронов, принимающих участие в реакции.

Мерой однородности рыхлого осадка может являться постоянство плотности осадка по его толщине. В работе определяли плотность осадков *in situ*, т.е. до удаления осадка с электрода, с учетом объема и массы осадка, найденных на основе экспериментальных данных. Для оценки однородности рыхлого слоя рассчитывали дифференциальную плотность (ρ_{dep}^d): $\rho_{dep}^d = \Delta m_{dep} / \Delta V_{dep}$ (здесь Δm_{dep} , ΔV_{dep} — изменение массы и объема осадка за небольшой промежуток времени).

Для математико-статистической обработки результатов было проведено 6 параллельных опытов по электроосаждению рыхлых осадков цинка.

Для изучения структуры дендритов были изготовлены шлифы поперечного сечения электрода с осадками цинка. Осадок тщательно промывали, стараясь не повредить ветви дендритов (вначале в дистиллированной воде, затем в спирте), сушили на воздухе и заливали эпоксидной смолой. Анализ внешнего вида шлифов проводили с помощью микроскопа OLYMPUS BX-51 (Япония).

Результаты и их обсуждение

Проведенные измерения показали, что скорость удлинения дендритов, образующих рыхлый осадок цинка, во времени уменьшается, а величина дифференциального выхода по току цинка увеличивается (рис. 1).

При задании тока, превышающего в 6 раз величину предельного диффузионного тока на гладкой поверхности, выход по току цинка в самом начале электролиза достигает 75–85 % (см. рис. 1), что существенно выше, чем можно было ожидать. Причина столь высокого выхода по току цинка связана с тем, что осаждение происходит преимущественно на вершинах неровностей, а затем на вершинах ветвей дендритов, образующих фронт роста осадка, в условиях сферической диффузии [1].

Предельная плотность тока сферической диффузии i_{sph} на несколько порядков выше предельной диффузионной плотности тока на плоской

поверхности вследствие малого радиуса вершин ($r < 1$ мкм) [13, 29]:

$$i_{Me} = i_{sph} = zFDC_0/r,$$

где D — коэффициент диффузии, C_0 — концентрация разряжающихся ионов в объеме раствора. Благодаря механизму сферической диффузии ток разряда цинка велик, несмотря на малую площадь поверхности вершин, на которых идет разряд металла.

Увеличение дифференциального выхода по току цинка связано с изменением потенциала электрода с рыхлым осадком в процессе электролиза (рис. 2).

На хронопотенциограмме (см. рис. 2) можно выделить несколько характерных участков. На первом участке (I), когда наблюдается существенное снижение абсолютной величины потенциала, скорость удлинения осадка максимальна (см. рис. 1). При этом, как показало видеонаблюдение, выделяется большое количество мелких пузырьков водорода, которые интенсивно перемешивают электролит в приэлектродном пространстве. Вто-

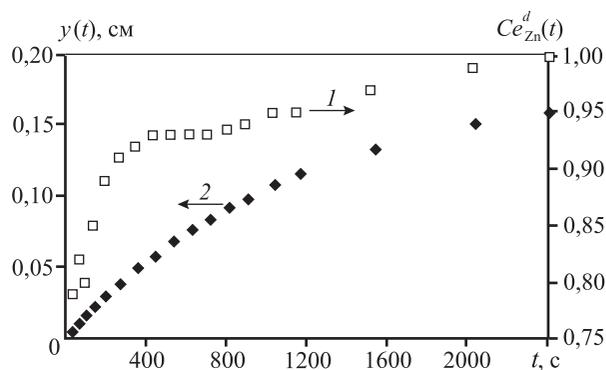


Рис. 1. Изменение дифференциального выхода по току цинка (I) и длины дендритов (2) в процессе гальваностатического электролиза. Представлены средние значения по 6 экспериментам

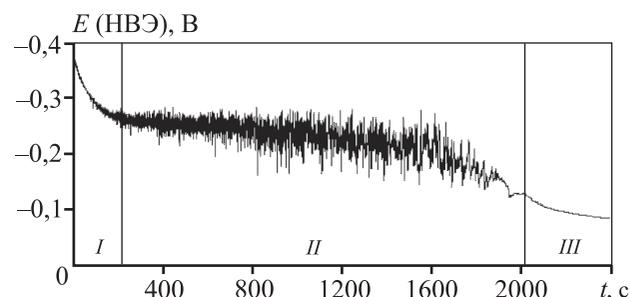


Рис. 2. Изменение потенциала E (НВЭ) при осаждении цинка в гальваностатических условиях

рой участок (II) характеризуется медленным изменением средней величины катодного потенциала при постепенном уменьшении скорости роста осадка. При этом увеличивается размер пузырьков водорода и возрастает амплитуда колебаний потенциала. Колебания потенциала вызваны экраннующим действием пузырьков водорода. Наконец, третий участок (III), когда происходит резкое снижение абсолютной величины потенциала (см. рис. 2) и прекращается выделение водорода, соответствует окончанию активного удлинения дендритов (см. рис. 1). На протяжении всего процесса дифференциальный выход по току цинка повышается, и после достижения потенциалов, соответствующих площадке предельного тока разряда ионов цинка на гладком электроде (-1,35 В) (участок III на рис. 2), приближается к единице (см. рис. 1).

Наряду с уменьшением скорости роста осадка изменяются плотность рыхлых осадков цинка (рис. 3) и морфология дендритных частиц (рис. 4, а). В начальный период электролиза (участки I и II на рис. 2) происходит интенсивное удлинение дендритов (см. рис. 1) при небольшом увеличении толщины их ветвей. В этот период формируется осадок с низкой плотностью (I на рис. 3), состоящий из дендритов, образованных множеством тонких ветвей (тонкие дуги на рис. 4, в).

После смещения потенциала до значений, соответствующих прекращению видимого выделения водорода, удлинение дендритов практически останавливается. После этого, вследствие снижения диффузионных ограничений, осаждение цинка происходит не только на вершинах, но и на бо-

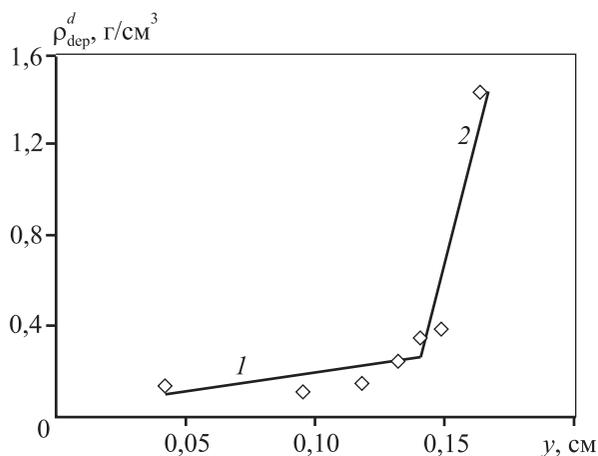


Рис. 3. Изменение дифференциальной плотности по толщине рыхлого осадка цинка

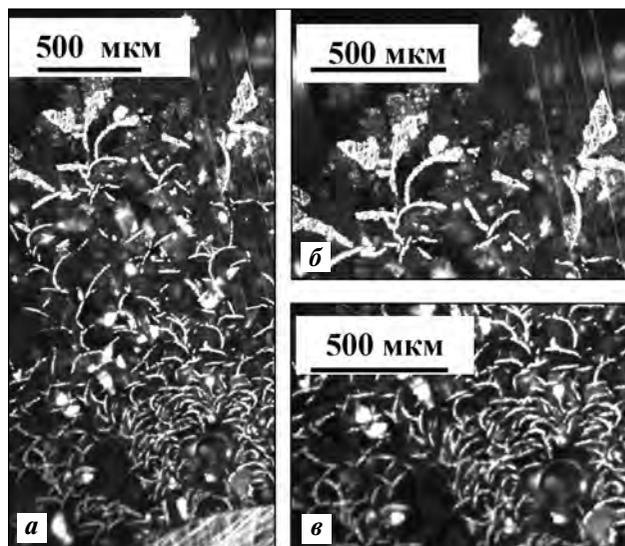


Рис. 4. Шлиф поперечного сечения электрода с рыхлым осадком цинка, полученным в течение 130 мин

а — общий вид; б — крупные сростки на фронте роста осадка; в — тонкие ветви дендритов у поверхности электрода

ковых поверхностях ветвей, что приводит к их утолщению. При этом наблюдаются резкое возрастание плотности рыхлого осадка (2 на рис. 3) и образование крупных частиц компактного металла на фронте роста осадка (рис. 4, б) [13, 22].

Как следует из представленных зависимостей, в определенный момент электролиза резко изменяются важные структурные характеристики осадка. Установить этот момент по изменению толщины осадка невозможно, так как длина дендритов не является определяющим условием изменения морфологии осадка. Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что существует связь между изменением физических свойств (плотности) рыхлых осадков и измеряемыми электрохимическими параметрами — такими, как потенциал и дифференциальный выход по току цинка. Измеряемым параметром, определяющим изменение свойств рыхлых осадков, можно считать выход по току водорода. Поскольку водород является побочным продуктом электролиза, нами был использован дифференциальный выход по току цинка.

На рис. 5 приведены данные, свидетельствующие о связи между плотностью рыхлого осадка цинка и дифференциальным выходом по току $Ce_{Zn}^d(t)$. На графике выделены два участка: один соответствует рыхлым осадкам с мало меняющейся низкой плотностью, а другой относится к ус-

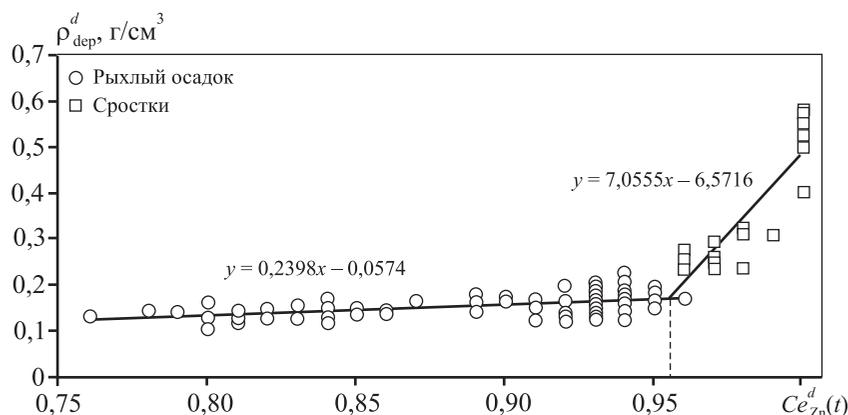


Рис. 5. Зависимость дифференциальной плотности рыхлого осадка от дифференциального выхода по току цинка

ловиям образования сростков и началу формирования «скорлупы» (резкое увеличение плотности осадка). Анализируя полученную зависимость, можно констатировать, что существенное изменение свойств рыхлого осадка цинка происходит при значении выхода по току, равном 0,96 (см. рис. 5). Это состояние характеризует переход от формирования дендритных частиц к росту компактного осадка. Таким образом, область электроосаждения однородных по свойствам рыхлых осадков цинка ограничена значением дифференциального выхода по току 0,96. Дальнейшее уве-

личение выхода по току приведет к образованию сростков на фронте роста осадка.

Принципиальной особенностью процесса выделения водорода при получении рыхлых осадков металлов являются стохастические явления при возникновении и отрыве пузырьков водорода. Поскольку дифференциальный выход по току металла определяют по объему водорода, данные получают сильно зашумленными (рис. 6). При этом наблюдается устойчивый тренд в изменении выхода по току. Для описания зависимости дифференциального выхода по току цинка от времени

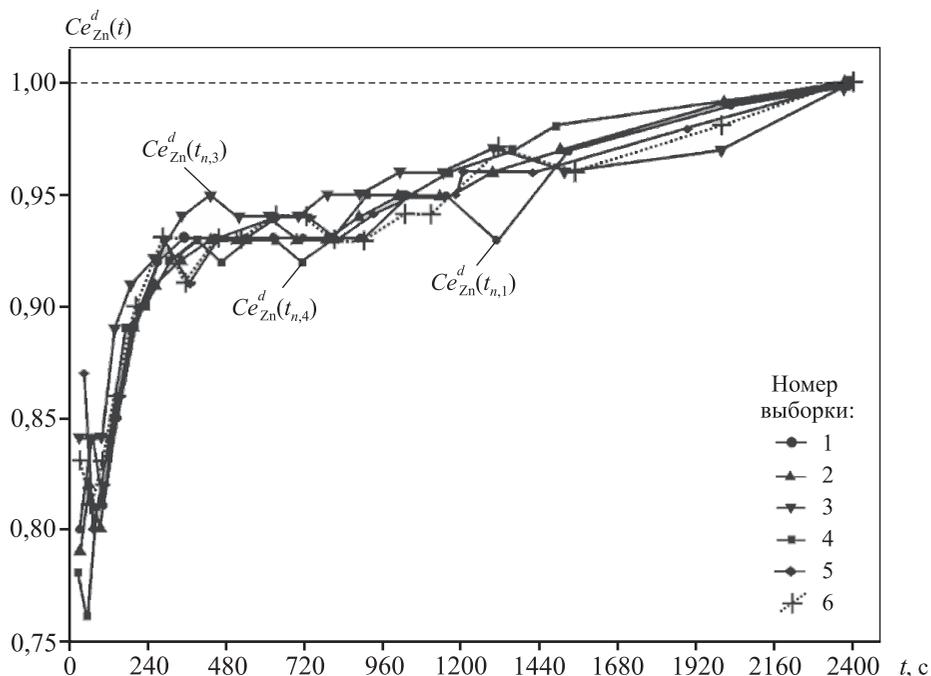


Рис. 6. Экспериментальные данные по $Ce_{Zn}^d(t)$, полученные в 6 сериях (выборках) В каждой выборке выполнено по 19 замеров с различными сетками замеров времени $\{t_{n,m}\}$

($Ce_{Zn}^d(t)$) ранее была предложена следующая эмпирическая функция [13]:

$$Ce_{Zn}^d(t) = \frac{A + Bt}{C + Dt}, \quad (1)$$

где A, B, C, D — эмпирические константы.

При включении тока ($t = 0$) выход по току определяется отношением коэффициентов A и C : $Ce_{Zn}^d(0) = A/C$.

Как было отмечено выше, значение дифференциального выхода по току для электроосаждения рыхлых осадков цинка со временем приближается к единице. В соответствии с уравнением (1)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} Ce_{Zn}^d(t) = B/D = 1.$$

С учетом этого факта можно сократить количество коэффициентов эмпирического уравнения, приняв $B = D$. Тогда получаем уравнение

$$Ce_{Zn}^d(t) = \frac{A + Bt}{C + Bt}. \quad (2)$$

Коэффициенты выражения (2) зависят от концентрации разряжающихся ионов в растворе, величины заданного тока, природы металла, но вид зависимости достаточно универсален [13, 22]. При известных коэффициентах A, B, C и с учетом значения дифференциального выхода по току, при котором происходит изменение плотности рыхлого

слоя (см. рис. 5), по уравнению (1) можно оценить продолжительность роста (t_{stop}) однородного по свойствам рыхлого осадка:

$$\frac{A + Bt_{stop}}{C + Bt_{stop}} = 0,96. \quad (3)$$

Чтобы оценить с помощью (3) время роста однородных по плотности рыхлых осадков цинка, необходимо определить с минимальной погрешностью значения коэффициентов эмпирического уравнения (2). В этой связи был проведен статистический анализ экспериментальных данных.

Экспериментальные значения дифференциального выхода по току цинка (см. рис. 6), полученные в 6 параллельных опытах, подвергались обработке как на основании стандартного статистического подхода (метод наименьших квадратов — МНК) [30], так и с помощью интервального оценивания [31, 32].

Расчет по МНК объединенной выборки (рис. 7) позволил получить следующие значения коэффициентов уравнения (2): $A = 2,01$; $C = 2,66$; $B = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Отношение коэффициентов $A/C = 0,76$ соответствует экспериментальному значению выхода по току цинка в первые минуты электролиза: $Ce_{Zn}^d(t) = 0,75$ (см. рис. 1).

С помощью найденных коэффициентов была построена трубка (МНК по правилу « $\pm 2\sigma$ » [30])

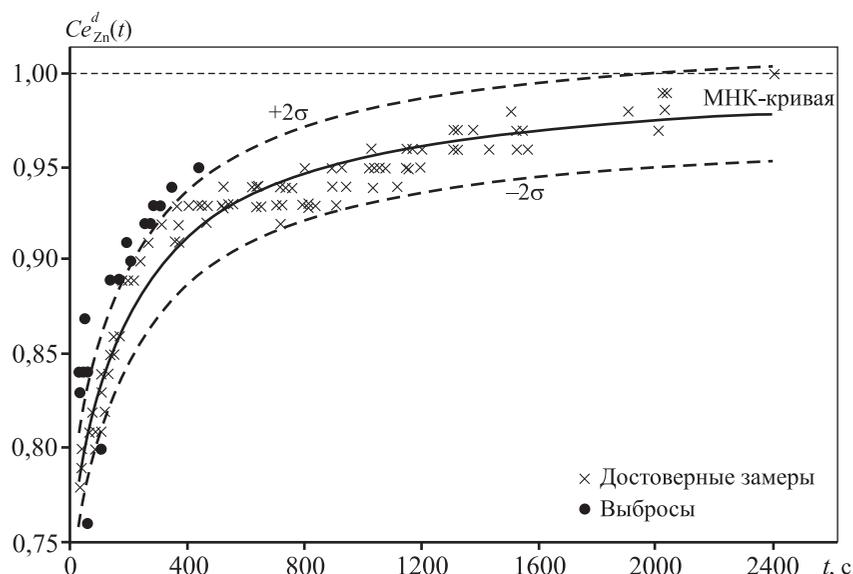


Рис. 7. Результаты обработки МНК данных совокупной выборки по 6 сериям с использованием описывающей функции (2)

Объединенная выборка включала 114 замеров (достоверных замеров — 97, выбросов — 17)

Параметры МНК-кривой $Ce_{Zn}^d(t) = (A + Bt)/(C + Bt)$: $A_{МНК} = 2,01$; $B_{МНК} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$; $C_{МНК} = 2,66$; $\sigma_{МНК} = 1,24 \cdot 10^{-2}$

допустимых значений аппроксимирующей функции. В соответствии с этим стандартным правилом были выявлены выбросы (см. рис. 7). Следующим шагом обработки было прямое уменьшение интервалов неопределенности замеров объединенной выборки с устраненными выбросами. Однако из-за наличия существенных измерительных погрешностей результирующая трубка $Ce_{Zn}^d(t)$ оказалась неудовлетворительной и существенно снижения погрешности стандартным методом наименьших квадратов получить не удалось, поэтому было применено интервальное оценивание [31–34].

В соответствии с интервальным подходом [31–34] была выполнена следующая последовательность процедур интервального оценивания:

- построено информационное множество допустимых значений параметров описывающей функции (2);

- по данному множеству рассчитана улучшенная (максимально узкая) трубка допустимых зависимостей $Ce_{Zn}^d(t)$ с соответствующими нижней ${}^-Tb(t)$ и верхней ${}^+Tb(t)$ границами (рис. 7);

- с помощью интегрирования границ улучшенной трубки

$$W(t) = \int_0^t Ce_{Zn}^d(t) dt$$

рассчитана уточненная трубка допустимых значений интеграла $Ce_{Zn}^d(t)$ (рис. 8). Видно, что интегрирование позволило дополнительно сгладить ре-

зультат и существенно сузить трубку допустимых значений интеграла.

Отметим, что при умножении $W(t)$ на силу заданного тока получается количество электричества, которое пошло на выделение металла. Физический смысл непосредственно самой величины интеграла $W(t)$ можно представить как эффективное время осаждения металла, т.е. время, в течение которого при заданном токе происходит осаждение металла.

Использование зависимости (2) для интервального построения улучшенной трубки $Ce_{Zn}^d(t)$ позволяет оценить продолжительность наращивания рыхлого осадка до образования сростков. Поскольку $Ce_{Zn}^d(t)$ и интеграл от него ($W(t)$) связаны между собой, то интервал неопределенности времени наращивания осадка можно найти из сопоставления графиков этих зависимостей (рис. 9, а и б), задавая значение выхода по току, при котором происходит существенное изменение плотности осадка (см. рис. 5), $Ce_{Zn}^d(t) = 0,96$. В результате проведенной оценки получили, что время t_{stop} , через которое требуется снять осадок с электрода, составляет $t_{stop} \in [1062, 1157]$ с при длине интервала $\Delta t_{stop} \approx 95$ с (рис. 9, б).

Таким образом, время наращивания осадка определено с точностью $\pm 0,8$ мин, или $\sim 4\%$. При использовании стандартного подхода даже меньшее отклонение по левой границе (см. рис. 9) составляет 9 мин, или $\sim 47\%$, что является слишком грубой оценкой. Время электролиза, при котором

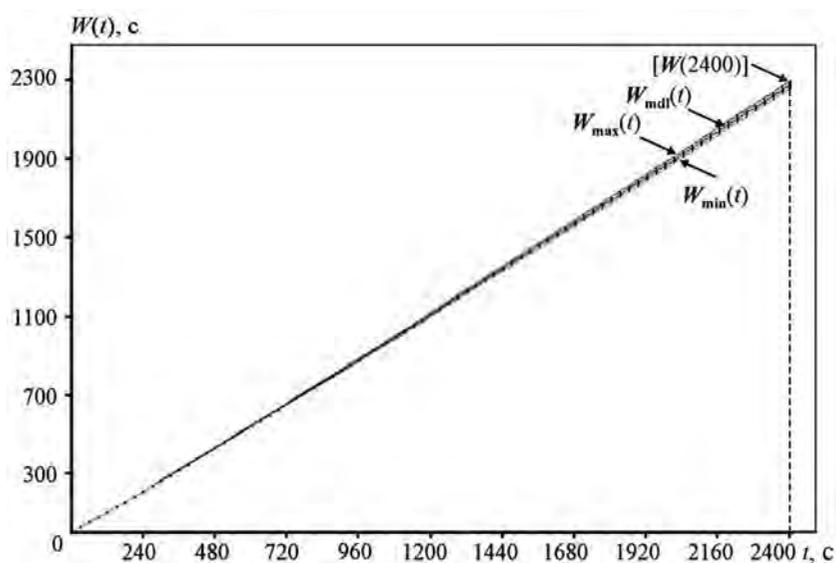


Рис. 8. Трубка допустимых значений интеграла $W(t)$

Интервал $[W(2400)]: W_{max}[2400] = 2296,5$ с; $W_{min}[2400] = 2276,6$ с; $W_{mid}[2400] = 2256,5$ с; $\Delta W = 19,9$ с

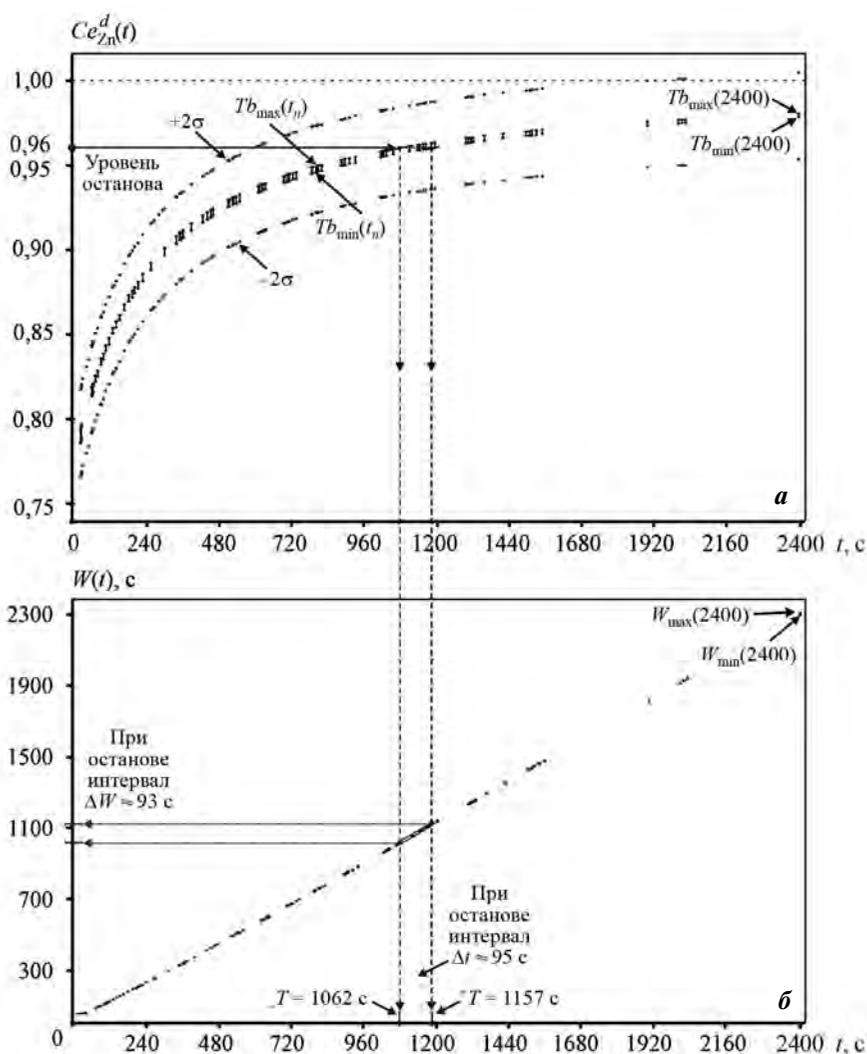


Рис. 9. Связь между трубкой интегральной функции и трубкой дифференциального выхода по току при использовании аппроксимирующей функции (2)

а – трубка $Ce_{Zn}^d(t)$ зависимостей по МНК и трубка, улучшенная по интервальному оцениванию;

б – трубка интегральной функции $Ce_{Zn}^d(t)$; отмечены интервал неопределенности момента съема и его величина

а – $Tb_{max}(2400) = 2250,2$; $Tb_{min}(2400) = 2243,3$; $Tb_{mdl}(2400) = 2246,7$; $\Delta Tb(2400) = 6,9$; $2\sigma = 0,0256$; $e_{max} = 0,0255$

б – интервал $[W(2400)]$: $W_{max}(2400) = 2296,5$ с; $W_{min}(2400) = 2276,6$ с; $W_{mdl}(2400) = 2256,5$ с; $\Delta W = 19,9$ с

будет достигнуто критическое значение выхода по току, равно $19 \pm 0,8$ мин. Таким образом, для сохранения постоянной по всей длине плотности осадка длительность наращивания не должна превышать 19 мин.

Заключение

С помощью комплекса электрохимических, волюмометрических измерений и метода видеофиксации определены зависимости толщины рыхлого осадка и дифференциальных значений выхода по току цинка от времени, рассчи-

тано изменение плотности по толщине рыхлых осадков.

Показано, что значение дифференциального выхода по току цинка является показателем, характеризующим изменение плотности рыхлых осадков цинка. Для осаждения однородного по свойствам рыхлого осадка выход по току цинка не должен превышать 0,96.

Предложен способ определения периодичности удаления осадка в процессе гальваностатического электролиза для получения однородного по гранулометрическому составу порошка, основанный на использовании эмпирического уравнения.

Применение интервального подхода при обработке экспериментальных данных позволило существенно сузить трубку допустимых значений дифференциального выхода по току и, как следствие, определить с приемлемой точностью коэффициенты эмпирического уравнения и рассчитать время наращивания однородного по структуре осадка.

Работа выполнена при финансовой поддержке постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006) и в рамках государственного задания № 0836-2020-003.

Литература/References

1. Neikov O.D., Naboychenko S.S., Yefimov N.A. Handbook of non-ferrous metal powders: Technologies and applications. 2-nd ed. Elsevier, 2019. DOI: 10.1016/C2014-0-03938-X.
2. Петрий О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов. *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 2. С. 159—193. Petrii O.A. Electrosynthesis of nanostructures and nanomaterials. *Russ. Chem. Rev.* 2015. Vol. 84. Iss. 2. P. 159—193. DOI: 10.1070/RCR4438.
3. Анциферов В.Н., Бобров Г.В., Дружинин Л.К. Порошковая металлургия и напыленные покрытия. М.: Металлургия, 1987. Antsiferov V.N., Bobrov G.V., Druzhinin L.K. Powder metallurgy and sputtered coatings. Moscow: Metallurgiya, 1987 (In Russ.).
4. Luca Mattarozzi, Sandro Cattarin, Nicola Comisso, Arianna Gambirasi, Paolo Guerriero, Marco Musiani, Lourdes Vázquez-Gómez, Enrico Verlato. Hydrogen evolution assisted electrodeposition of porous Cu—Ni alloy electrodes and their use for nitrate reduction in alkali. *Electrochim. Acta*. 2014. Vol. 140. P. 337—344. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.04.048.
5. Shin H.-C., Liu M. Three-dimensional porous copper—tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2005. Vol. 15. P. 582—586. DOI: 10.1002/adfm.200305165.
6. Blake J.P., Lathe A.J., Suresh K.B. Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chem. Commun.* 2015. Vol. 51. P. 4331—4346. DOI: 10.1039/C4CC06638C.
7. Ullah S., Badshah A., Ahmed F., Raza R., Altaf A.A., Hussain R. Electrodeposited zinc electrodes for high current Zn/AgO bipolar batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. Iss. 6. P. 3801—3811.
8. Mojtahedi M., Goodarzi M., Sharifi B., Khaki J.V. Effect of electrolysis condition of zinc powder production on zinc-silver oxide battery operation. *Energy Convers. Manag.* 2011. Vol. 52. Iss. 4. P. 1876—1880. DOI: 10.1016/j.enconman.2010.11.001.
9. Nekouei R.K., Rashchi F., Amadeh A.A. Using design of experiments in synthesis of ultra-fine copper particles by electrolysis. *Powd. Tech.* 2013. Vol. 237. P. 165—171. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.01.032.
10. Nekouei R.K., Rashchi F., Ravanbakhsh A. Copper nanopowder synthesis by electrolysis method in nitrate and sulfate solutions. *Powd. Tech.* 2013. Vol. 250. P. 91—96. DOI: 10.1016/j.powtec.2013.10.012.
11. Nikolić N.D., Vaštag D.D., Živković P.M., Jokić B., Branković G. Influence of the complex formation on the morphology of lead powder particles produced by the electrodeposition processes. *Adv. Powd. Tech.* 2013. Vol. 24. Iss. 3. P. 674—682. DOI: 10.1016/j.appt.2012.12.008.
12. Sharifi B., Mojtahedi M., Goodarzi M., Vahdati K.J. Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder. *Hydrometallurgy*. 2009. Vol. 99. Iss. 1. P. 72—76. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.07.003.
13. Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. Modelling the dynamic growth of copper and zinc dendritic deposits under the galvanostatic electrolysis conditions. *J. Electroanal. Chem.* 2015. Vol. 750. P. 9—18. DOI: 10.1016/j.jelechem.2015.04.031.
14. Orhan G., Gezgin J.G.G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powders obtained at high current densities. *Serb. Chem. Soc.* 2012. Vol. 77. Iss. 5. P. 651—665. DOI: 10.1016/j.powtec.2010.03.003.
15. Nikolić N.D., Branković G., Popov K.I. Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime. *Mater. Chem. Phys.* 2011. Vol. 125. Iss. 3. P. 587—594. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2010.10.013.
16. Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G. Correlate between morphology of powder particles obtained by the different regimes of electrolysis and the quantity of evolved hydrogen. *Powd. Tech.* 2012. Vol. 221. P. 271—277. DOI: 10.1016/j.powtec.2012.01.014.
17. Nikolić N.D., Branković G., Maksimović V.M. Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 635. P. 111—119. DOI: 10.1016/j.jelechem.2009.08.005.
18. Pavlović M.G., Pavlović L.J., Maksimović V.M., Nikolić N.D., Popov K.I. Characterization and morphology of copper powder particles as a function of different electrolytic regimes. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010. Vol. 5. Iss. 12. P. 1862—1878.
19. Jagtap R.N., Rakesh N., Zaffar H.S., Malshe V.C. Predic-

- tive power for life and residual life of the zinc rich primer coatings with electrical measurement. *Prog. Org. Coat.* 2007. Vol. 58. Iss. 4. P. 253—258. DOI:10.1016/j.porgcoat.2006.08.015.
20. Kalendová A. Effects of particle sizes and shapes of zinc metal on the properties of anticorrosive coatings. *Prog. Org. Coat.* 2003. Vol. 46. Iss. 4. P. 324—332. DOI:10.1016/S0300-9440(03)00022-5.
 21. Соколовская Е.Е., Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Савельев А.М., Мухамадеев Ф.Ф. Анализ структурных изменений осадка на основе мониторинга промышленного электролиза медных порошков разных марок. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2012. No. 1. С. 7—13.
Sokolovskaya E.E., Osipova M.L., Murashova I.B., Darintseva A.B., Savel'ev A.M., Mukhamadeev F.F. Analysis of structural variations of the precipitate based on monitoring the industrial electrolysis of copper powders of various brands. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2013. Vol. 54. No. 6. P. 497—503. DOI: 10.3103/S1067821213060291.
 22. Ostanina T.N., Rudoy V.M., Nikitin V.S., Darintseva A.B., Demakov S.L. Change in the physical characteristics of the dendritic zinc deposits in the stationary and pulsating electrolysis. *J. Electroanal. Chem.* 2017. Vol. 784. P. 13—24. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.11.063.
 23. Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G., Popov K.I. The effect of hydrogen co-deposition on the morphology of copper electrodeposits. II. Correlation between the properties of electrolytic solutions and the quantity of evolved hydrogen. *J. Electroanal. Chem.* 2008. Vol. 621. Iss. 1. P. 13—21. DOI: 10.1016/j.jelechem.2008.04.006.
 24. Nikolić N.D., Popov K.I., Pavlović L.J., Pavlović M.G. The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential. *J. Electroanal. Chem.* 2006. Vol. 588. Iss. 1. P. 88—98. DOI: 10.1016/j.jelechem.2005.12.006.
 25. Nikolić N.D., Pavlović L.J., Pavlović M.G., Popov K.I. Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen. *Powd. Tech.* 2008. Vol. 185. Iss. 3. P. 195—201. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.10.014.
 26. Якубова Т.В., Мурашова И.Б. Моделирование электрокристаллизации рыхлого осадка из водного раствора. Локализация реакции восстановления водорода и пути его удаления. *Электрохимия.* 1995. Т. 31. С. 463—486.
Yakubova T.V., Murashova I.B. Modeling of electrocrystallization of loose deposits from aqueous solution. Localization of hydrogen reduction reaction and ways of its removal. *Elektrokhimiya.* 1995. Vol. 31. P. 463—486 (In Russ.).
 27. Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б., Онучина Д.Л. Выход по току дендритного медного осадка для порошка марки ПМС11 как параметр, определяющий его структуру. *Гальванотехника и обраб. поверхности.* 2012. Т. 19. No. 3. С. 35—41.
Osipova M.L., Murashova I.B., Darintseva A.B., Onuchina D.L. Current efficiency of dendritic copper deposit for PMS11 powder as a parameter determining its structure. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti.* 2012. Vol. 19. No. 3. P. 35—41 (In Russ.).
 28. Останина Т.Н., Рудой В.М., Никитин В.С., Даринцева А.Б., Залесова О.Л., Поротникова Н.М. Определение поверхности дендритных электролитических порошков цинка и оценка ее фрактальной размерности. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2014. No. 3. С. 15—20.
Ostanina T.N., Rudoy V.M., Nikitin V.S., Darintseva A.B., Zalesova O.L., Porotnikova N.M. Determination of the surface of dendritic electrolytic zinc powders and evaluation of its fractal dimension. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2016. Vol. 57. No. 1. P. 47—51. DOI: 10.3103/S1067821216010120.
 29. Diggle J.W., Despić A.R., Bockris J.O. The mechanism of the dendritic crystallization of zinc. *J. Electrochem. Soc.* 1969. Vol. 116. Iss. 11. P. 1503—1514. DOI: 10.1149/1.2411588.
 30. Р 40.2.028—2003. Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по построению градуировочных характеристик. Оценивание погрешностей (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов. М.: Госстандарт, 2003.
R 40.2.028—2003. Recommendations. The state system for providing uniqueness of measuring. Recommendations on building the calibration characteristics. Estimation of errors (uncertainties) of linear calibration characteristics by application of the least square means method. Moscow: Goststandart, offic. ed. (In Russ.).
 31. Jaulin L., Kieffer M., Didrit O., Walter E. Applied interval analysis. London: Springer-Verlag, 2001.
 32. Shary S.P. Finite—dimensional interval analysis. URL: <http://www.nsc.ru/interval/Library/InteBooks> (accessed: 01.09.2019).
 33. Kumkov S.I. An estimation problem of chemical process with confluent parameters: An interval approach. *Reliable Comput.* 2016. Vol. 22. P. 15—25.
 34. Kumkov S.I., Mikushina Yu.V. Interval approach to identification of catalytic process parameters. *Reliable Comput.* 2014. Vol. 19. Iss. 2. P. 197—214.

УДК 621.762.2 : 621.921.1 : 620.22-022.532
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-22-28

Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля

© 2020 г. Т.Х. Нгуен, В.М. Нгуен

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСиС», г. Москва
Технологический институт, г. Ханой, Вьетнам

Статья поступила в редакцию 12.11.19 г., доработана 17.12.19 г., подписана в печать 19.12.19 г.

Проведено исследование влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) на дисперсность нанопорошков (НП) железа, кобальта и никеля, полученных химико-металлургическим методом – водородным восстановлением их гидроксидных соединений FeOOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$ при температурах 400, 285 и 280 °С соответственно. Эти гидроксиды заранее были синтезированы химическим осаждением из соответствующих растворов нитрата раствором щелочи NaOH (10 мас.%) с использованием додецилсульфата натрия (ДСН) (0,1 %) и динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (0,3 %). Для изучения указанных НП применяли методы рентгеновской дифрактометрии, сканирующей электронной микроскопии, измерения удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота. Согласно рентгенофазовому анализу все полученные образцы НП Fe, Co и Ni содержат чистые металлические фазы. Результаты электронного микроскопического анализа и измерения удельной поверхности порошковых образцов свидетельствуют, что добавление различных ПАВ в исходную среду синтеза гидроксидных соединений оказывает значительное влияние на дисперсность полученных НП. Выявлено, что добавка 0,1 % ДСН приводит к уменьшению среднего размера полученных частиц, а присутствие 0,3 % ЭДТА способствует образованию более крупных частиц металлов. Показано, что использование 0,3 % ЭДТА при осаждении исходных гидроксидных прекурсоров позволяет получить металлические НП с наиболее узкими распределениями кристаллитов по размерам.

Ключевые слова: нанопорошок, наночастица, железо, кобальт, никель, поверхностно-активное вещество, додецилсульфат натрия, динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, область когерентного рассеяния, удельная поверхность.

Нгуен Т.Х. – аспирант кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ «МИСиС» (119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: hturu7@yandex.ru.

Нгуен В.М. – канд. техн. наук, исследователь Технологического института (143315, Вьетнам, г. Ханой). E-mail: chinhnhan88@gmail.com.

Для цитирования: Нгуен Т.Х., Нгуен В.М. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 22–28. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-22-28.

Nguyen T.H., Nguyen V.M.

The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders

This paper studies the effect of surfactants on the particle size of metal nanopowders (NPs): iron, cobalt and nickel synthesized using chemical-metallurgy method – hydrogen reduction of hydroxide compounds FeOOH , $\text{Co}(\text{OH})_2$ and $\text{Ni}(\text{OH})_2$ at 400, 285, and 280 °C, respectively. These hydroxides were pre-synthesized via chemical deposition from the corresponding nitrate solutions with NaOH alkali solution (10 wt.%) using sodium dodecyl sulfate (SDS) (0.1 %) and ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (EDTA) (0.3 %). The obtained NPs were studied using such methods as X-ray diffractometry (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and measurements of the specific surface area by low-temperature nitrogen adsorption. According to XRD shows that all the obtained samples of NPs Fe, Co and Ni contain pure metallic phases. The results of electron microscopic analysis and measurement of the specific surface area of powder samples show that the addition of various surfactants to the initial synthesis medium of hydroxide compounds has a significant effect on the size and morphology of the obtained NPs. It was found that the addition of 0.1 % SDS leads to a decrease in the average size of the obtained particles, and the presence of 0.3 % EDTA contributes to the formation of larger metal particles. It was shown that the use of 0.3 % EDTA in deposition of initial hydroxide precursors makes it possible to obtain metal NPs with the narrowest crystallite size distributions.

Keywords: nanopowder, nanoparticle, iron, cobalt, nickel, surfactant, sodium dodecyl sulfate, ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt, coherent scattering region, specific surface area.

Nguyen T.H. – postgraduate student of the Department of functional nanosystems and high-temperature materials, National University of Science and Technology (NUST) «MISIS» (119991, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: hturu7@yandex.ru.

Nguyen V.M. – PhD. Sci. (Eng.), researcher, Institute of Technology (143315, Vietnam, Hanoi). E-mail: chinhnhan88@gmail.com.

Citation: Nguyen T.H., Nguyen V.M. The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 22–28 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-22-28.

Введение

Одним из наиболее перспективных и прорывных направлений развития науки являются исследование и использование нанотехнологий и наноматериалов [1–6]. В настоящее время металлические нанопорошки (НП), в частности НП Fe, Co и Ni, достаточно широко применяются в различных областях техники и промышленности. Например, НП Fe, Co и Ni используются для создания магнитных материалов с особыми магнитными свойствами, электропроводящих покрытий, применяются в электронике, медицине, производстве катализаторов и т.д. [7–10]. Получение НП Fe, Co и Ni проводится различными механическими и физико-химическими методами, большинство из которых характеризуются высокими энергозатратами, пониженной производительностью. Химико-металлургический метод, заключающийся в химическом осаждении кислородсодержащих соединений металлов с последующими термическим разложением и восстановлением, обладает рядом преимуществ — таких, как низкие затраты, экологическая чистота, возможность контролировать свойства продуктов в ходе их получения [11–13]. Кроме того, метод позволяет утилизировать отходы, в том числе и техногенные, для подготовки исходного сырья [14]. Существуют разные способы для регулирования свойств (в основном морфологии и дисперсности частиц) синтезируемых НП металлов, например, путем подбора различных временно-температурных режимов процессов их синтеза, контроля концентрации исходных растворов, кислотности и температуры среды в стадии осаждения и др. [11, 15–20]. Однако использование этих приемов не всегда дает требуемый результат. В последнее время применение ПАВ является эффективным средством для регулирования дисперсности создаваемых НП.

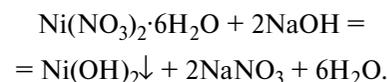
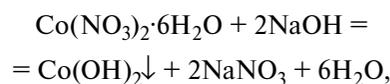
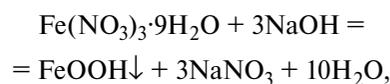
Цель данной работы — исследование влияния ПАВ на дисперсность нанопорошков Fe, Co и Ni, полученных химико-металлургическим методом, а также выбор оптимальных параметров технологии их получения для дальнейших исследований.

Материалы и методики исследований

Прекурсоры — гидроксиды FeOOH, Co(OH)₂ и Ni(OH)₂ — были получены осаждением из 10 %-ных водных растворов соответственно Fe(NO₃)₃·9H₂O

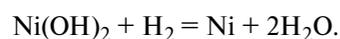
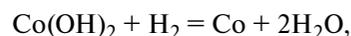
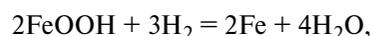
(ТУ 6-09-02-553-96), Co(NO₃)₂·6H₂O (ЧДА, ГОСТ 4528-78) и Ni(NO₃)₂·6H₂O (ЧДА, ГОСТ 4055-78) с использованием 10 %-ного раствора щелочи NaOH в качестве осадителя. На основе анализа литературы в качестве ПАВ были выбраны додецилсульфат натрия C₁₂H₂₅SO₄Na (ДСН, 0,1 %) и динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты C₁₀H₁₄O₈N₂Na₂ (ЭДТА, 0,3 %) [21]. Для сравнения были получены 3 образца гидроксидов железа, кобальта и никеля без использования ПАВ.

Процесс осаждения проведен при комнатной температуре и непрерывном перемешивании, pH = 11 для получения НП железа и pH = 9 для НП кобальта и никеля [22]. Получение гидроксидов металлов проходит по следующим реакциям:



Контроль pH осуществлялся pH-метром марки «Эксперт 001» (ООО «Эконикс-Эксперт», г. Москва), погрешность измерений составляла ±0,03.

С помощью центрифуги полученные осадки гидроксидов промывали до полной отмывки ионов растворенной соли, которую контролировали по pH раствора над осадком. Затем осадок сушили при температуре 80 °С в течение 48 ч. После этого высушенные гидроксиды Fe, Co и Ni измельчали в специальной мельнице. Полученные порошки были восстановлены в токе водорода в трубчатой печи SNOL 0,2/1250 (АВ «UMEGA», Литва) при температурах 400, 285 и 280 °С для FeOOH, Co(OH)₂ и Ni(OH)₂ соответственно [21, 22] в течение 3 ч по реакциям



Величину удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) продуктов процесса восстановления измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота

на анализаторе NOVA 1200e (Quantachrome Instruments, США). Средние размеры частиц металлов вычисляли по данным измерений величины $S_{уд}$:

$$D_{ср} = 6/(\rho S_{уд}),$$

где ρ — пикнометрическая плотность, кг/м³; $S_{уд}$ — удельная поверхность, м²/кг; $D_{ср}$ — средний размер частиц, м.

Фазовый состав порошковых образцов определяли методом РФА на рентгеновском дифрактометре «Дифрей-401» (ЗАО «Научные приборы», г. Санкт-Петербург) при комнатной температуре на CuK_{α} -излучении. Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) осуществляли по уширению дифракционных пиков методами аппроксимации и Фурье-анализа с выбором логарифмически-нормального закона распределения (методом Селиванова—Смылова) [23].

Размер и морфологию полученных образцов исследовали методом электронной микроскопии на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) «Tescan Vega 3» (TESCAN, Чехия).

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты РФА полученных образцов нанопорошков Fe, Co и Ni показаны на рис. 1. Они свидетельствуют, что все образцы содержат чистую металлическую фазу. По данным РФА были построены диаграммы распределения по размерам ОКР кристаллитов НП металлов, полученных в различных условиях (рис. 2).

На основе анализа полученных распределений (см. рис. 2) можно сделать вывод, что наименьшими размерами ОКР характеризуются образцы, приготовленные с использованием 0,1 % ДСН (29,5 нм для Co и 40,9 нм для Ni). Кристаллиты НП Co и Ni, полученные при добавлении 0,3 % ЭДТА, обладают наибольшим средним размером ОКР (36,4 нм для Co и 72,6 нм для Ni), при этом они имеют более узкое распределение.

В таблице приведены значения среднего размера восстановленных частиц НП Fe, Co и Ni, рассчитанного по результатам измерения удельной поверхности и исходя из данных электронно-микроскопического анализа, а также

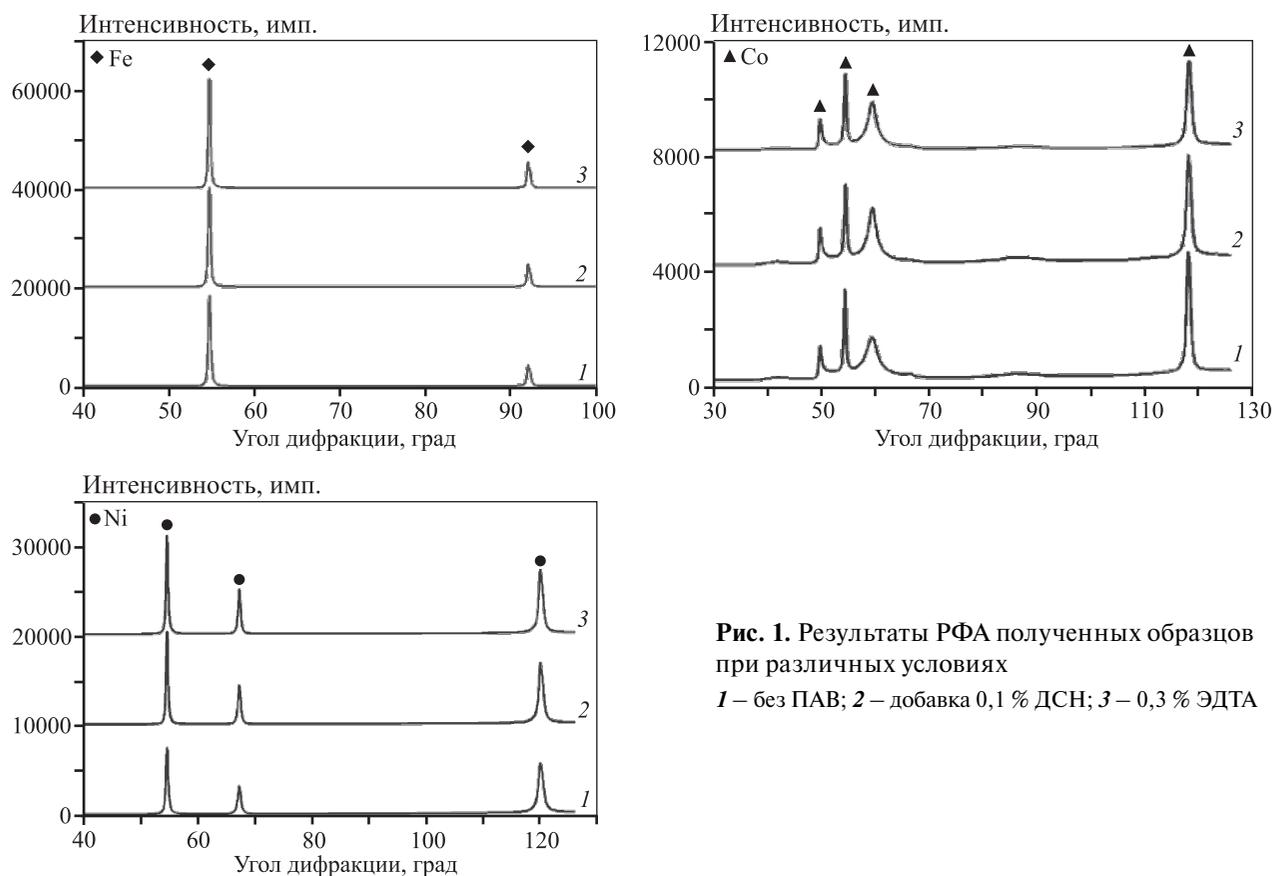


Рис. 1. Результаты РФА полученных образцов при различных условиях
1 — без ПАВ; 2 — добавка 0,1 % ДСН; 3 — 0,3 % ЭДТА

Величины удельной поверхности, среднего размера частиц и размера ОКР нанопорошков Fe, Co и Ni, рассчитанных по различным методам

Условия осаждения гидроксидов	$t_{\text{восст}}, ^\circ\text{C}$	Металлы	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$		$D_{\text{ОКР}}, \text{нм}$ (по РФА)
				по $S_{\text{уд}}$	по СЭМ	
Без ПАВ	400	Fe	7,3	105	110	—
ДСН (0,1 %)			7,7	99	95	—
ЭДТА (0,3 %)			5,8	131	187	—
Без ПАВ	285	Co	6,0	112	92	35,2
ДСН (0,1 %)			7,5	90	86	29,5
ЭДТА (0,3 %)			4,7	143	122	36,4
Без ПАВ	280	Ni	7,0	96	79	65,1
ДСН (0,1 %)			8,4	80	66	40,9
ЭДТА (0,3 %)			2,3	293	265	72,6

среднего размера ОКР, определенного с помощью РФА.

Выявлено, что для всех образцов НП металлов добавление 0,1 % ДСН приводит к уменьшению среднего размера полученных частиц, а присутствие 0,3 % ЭДТА способствует образованию более крупных частиц металлов.

Сравнивая результаты, видно, что наиболее эффективно на показатель $S_{\text{уд}}$ нанопорошков металлов влияет ДСН — при его введении в количестве 0,1 % величина $S_{\text{уд}}$ больше по сравнению с образцом без ПАВ, а, соответственно, средний размер наночастиц (НЧ) ниже.

Известно, что додецилсульфат натрия ДСН ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$) представляет собой анионное ПАВ, которое в водном растворе легко диссоциирует на катион Na^+ и анион $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$. В ходе образования НЧ гидроксидов металлов анион $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ может адсорбироваться на их поверхности. Покрытие поверхности образующихся гидроксидных зародышей препятствует их слипанию друг с другом и дальнейшему процессу агрегации, что приводит к повышению дисперсности частиц гидроксидов металлов и, соответственно, уменьшению среднего размера полученных из них НЧ металлов Fe, Co и Ni [24].

Показано, что при использовании ЭДТА в количестве 0,3 % наблюдается снижение величины $S_{\text{уд}}$ образцов, т.е. в этом случае средний размер полученных НЧ металлов растет.

Известно, что комплексон ЭДТА, в отличие от ДСН, не имеет углеводородной цепочки и полярной головы. В молекулах ЭДТА с атомами азота связаны 4 алкил-карбоксильных группы CH_2COO^- , с помощью которых ЭДТА может захватывать катионы в водных растворах солей металлов (Fe^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+}) с образованием координационных связей и, далее, комплексов [25]. Добавка в растворы солей 0,3 % ЭДТА обеспечивает высокую концентрацию комплексов Fe—ЭДТА, Co—ЭДТА и Ni—ЭДТА. Поэтому неизбежными становятся процессы столкновения зародышевых частиц гидроксидов металлов в растворах и интенсивная кристаллизация с последующим ростом. Быстрый рост гидроксидных зародышей приводит к получению меньшей дисперсности НЧ в конце процессов осаждения [26].

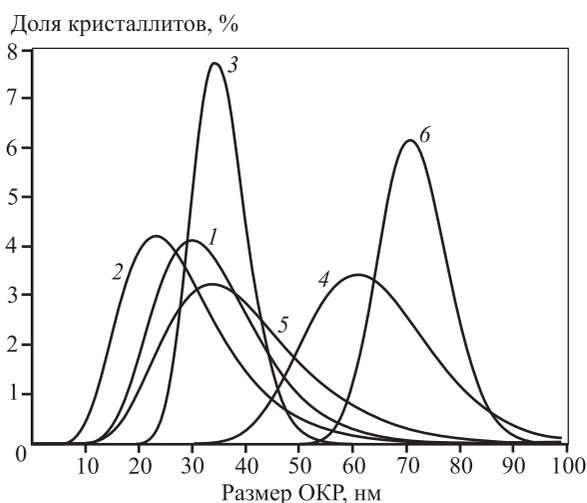


Рис. 2. Распределение кристаллитов по размерам ОКР при различных условиях
 1 – Co без ПАВ; 2 – Co с 0,1 % ДСН; 3 – Co с 0,3 % ЭДТА;
 4 – Ni без ПАВ; 5 – Ni с 0,1 % ДСН; 6 – Ni с 0,3 % ЭДТА

Результат СЭМ-микрофотографий (рис. 3) также хорошо согласуется с данными измерения среднего размера НЧ методом БЭТ. Показано, что добавление ПАВ в исходную среду синтеза гидроксидных соединений заметно влияет на дисперсность полученных НП.

Для образцов Fe (рис. 3, *a-x*, *a-y*, *a-z*), независимо от условий получения, частицы имеют округлую и сферическую формы. У частиц Fe, полученных без использования ПАВ (рис. 3, *a-x*), средний размер $D_{cp} \sim 110$ нм. Для частиц Fe, полученных с добавлением 0,1 % ДСН (рис. 3, *a-y*), $D_{cp} \sim 95$ нм. Размер частиц порошка, полученного с применением 0,3 % ЭДТА (рис. 3, *a-z*), самый большой и составляет $D_{cp} \sim 187$ нм.

Для образцов Co частицы во всех случаях формируются в виде чешуек. Средний размер частиц составляет ~ 92 , 86 и 122 нм соответственно без использования ПАВ (рис. 3, *b-x*), с 0,1 % ДСН (рис. 3, *b-y*) и с 0,3 % ЭДТА (рис. 3, *b-z*).

Для образцов Ni в случаях без ПАВ (рис. 3, *c-x*) и с 0,1 % ДСН (рис. 3, *c-y*) частицы находятся в сильно спеченном состоянии, каждая из них соединена с несколькими соседними частицами перешейками, их средний размер составляет ~ 79 и 66 нм соответственно. В случае добавления при синтезе 0,3 % ЭДТА (рис. 3, *c-z*) увеличивается средний размер частиц: $D_{cp} \sim 265$ нм.

Установлено, что для всех нанопорошков Fe, Co и Ni, полученных при добавлении 0,1 % ДСН, сред-

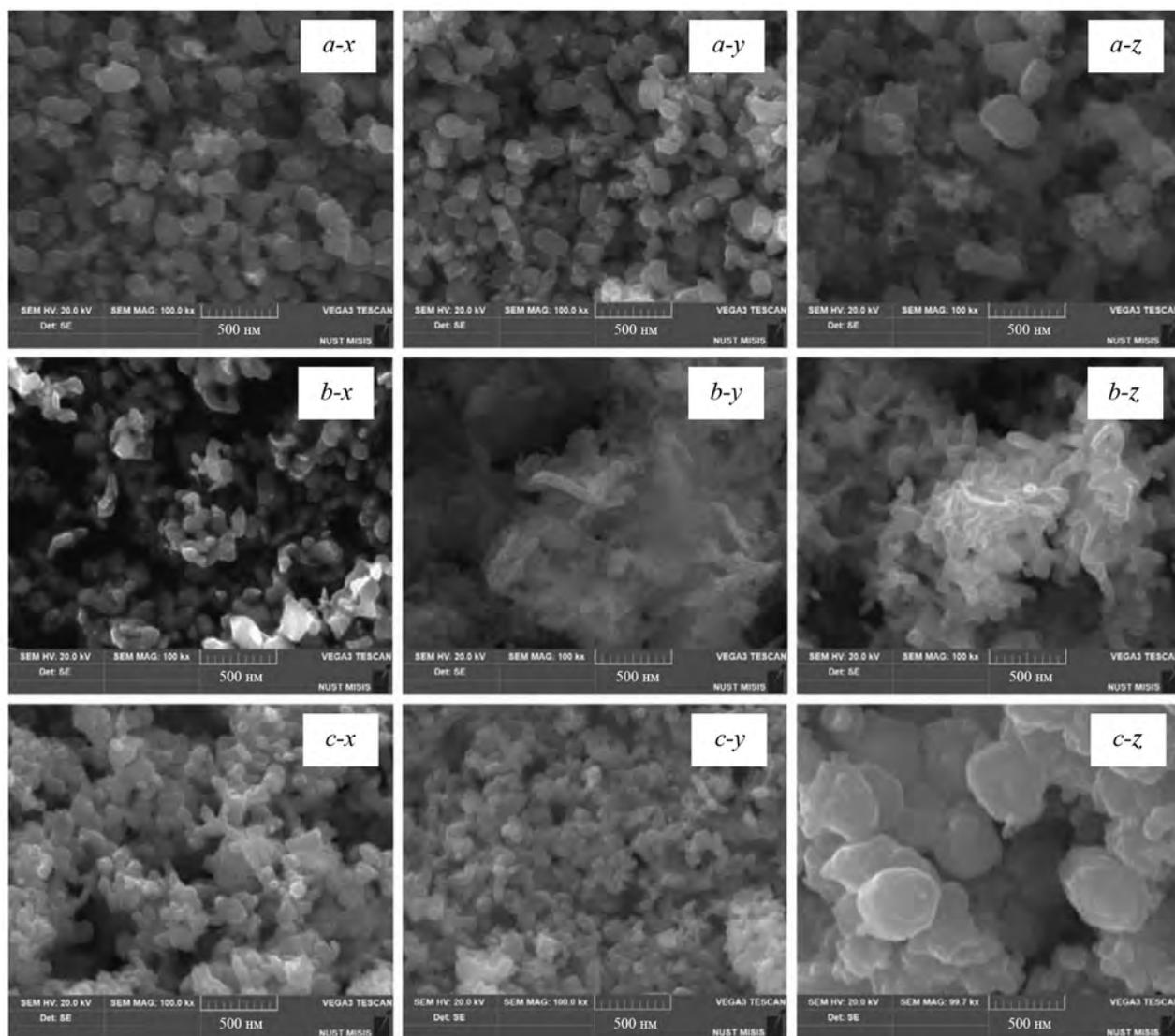


Рис. 3. СЭМ-микрофотографии нанопорошков Fe (*a*), Co (*b*) и Ni (*c*), полученных при различных условиях *x* – без ПАВ; *y* – с 0,1 % ДСН; *z* – 0,3 % ЭДТА

ний размер их частиц уменьшается, а при использовании 0,3 % ЭДТА наблюдается обратное влияние — рост среднего размера частиц по сравнению с образцами без ПАВ. Эти результаты согласуются с данными по измерению $S_{уд}$ полученных образцов.

Заключение

Показано, что добавление различных ПАВ в исходную реакционную среду при осаждении гидроксидных прекурсоров позволяет регулировать дисперсность частиц нанопорошков Fe, Co и Ni, полученных химико-металлургическим методом.

Установлено, что введение 0,1 % ДСН в исходные растворы осаждения приводит к уменьшению среднего размера частиц НП Fe, Co и Ni, а добавки 0,3 % ЭДТА — к значительному его увеличению.

Использование 0,3 % ЭДТА при осаждении гидроксидов металлов позволяет получить металлические НП с наиболее узким распределением кристаллитов по размерам.

Литература/References

1. Springer handbook of nanotechnology. Ed. Bhushan Bharat. 4th ed. Berlin: Verlag Heidelberg, 2017.
2. Ярославцев А.Б., Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Лермонтов С.А., Малкова А.Н., Малыгин А.А., Ямпольский Ю.П., Белов Н.А., Алентьев А.Ю., Леонидов И.А., Добровольский Ю.А., Скундин А.М., Козюхин С.А., Шерченков А.А., Гринберг В.А., Кондратов С.В., Юрков Г.Ю., Фионов А.С., Хаджиев С.Н., Максимов А.Л., Кадиев Х.М., Штанский Д.В., Левашов Е.А., Сухорукова И.В., Гусаров В.В., Альмяшева О.В., Марикуца А.В., Румянцева М.Н., Гасков А.М. Отв. ред. А.Б. Ярославцев. Наноматериалы. Свойства и перспективные приложения. М.: Научный мир, 2014.
Yaroslavtsev A.B., Ivanov V.K., Fedorov P.P., Baranchikov A.E., Lermontov S.A., Malkova A.N., Malygin A.A., Yampol'skii Yu.P., Belov N.A., Alent'ev A.Yu., Leonidov I.A., Dobrovolskii Yu.A., Skundin A.M., Kozuyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Grinberg V.A., Kondratov S.V., Yurkov G.Yu., Fionov A.S., Khadzhiev S.N., Maksimov A.L., Kadiev Kh.M., Shtanskii D.V., Levashov E.A., Sukhorukova I.V., Gusarov V.V., Al'myasheva O.V., Marikutsa A.V., Rumyantseva M.N., Gas'kov A.M. Ed. A.B. Yaroslavtsev. Nanomaterials. Properties and promising applications. Moscow: Nauchnyi mir, 2014 (In Russ.).
3. Samal S.S., Manohara S.R. Nanoscience and nanotechnology in India: A broad perspective. *Mater. Today Proc.* 2019. Vol. 10. P. 151—158.
4. Olowoyin R. Nanotechnology: The future of fire safety. *Safety Sci.* 2018. Vol. 110. P. 214—221.
5. Justin D., Geraldine R. Does nanotechnology research generate an innovation premium over other types of research? Evidence from Ireland. *Technol. Soc.* 2019. Vol. 59. P. 101183—101190.
6. Vibhu K.V., Sakhivel R.R.M., Surabhi S., Moon A. Nanotechnology in spine surgery: A current update and critical review of the literature. *World Neurosurgery.* 2019. Vol. 123. P. 142—155.
7. Chao'en Li, Lisa Wong, Lianguang Tang, Nicola Scarlett, Ken Chiang, Jim Patel, Nicholas Burke, Valérie Sage. Kinetic modelling of temperature-programmed reduction of cobalt oxide by hydrogen. *Appl. Catal., A.* 2017. Vol. 537. P. 1—11.
8. Левина В.В. Получение одно- и двухкомпонентных наноматериалов на основе железа, никеля, меди, кобальта методом химического диспергирования. Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 2005.
Levina V.V. Preparation of one- and two-component nanomaterials based on iron, nickel, copper, cobalt by chemical dispersion: Dissertation of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: MISIS, 2005 (In Russ.).
9. Zhu W., Dong X., Huang H., Qi M. Iron nanoparticles-based magnetorheological fluids: A balance between MR effect and sedimentation stability. *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. Vol. 491. P. 165556—165561.
10. Jyoti Chaudhary, Giriraj Tailor, Yadav B.L., Oshon Michael. Synthesis and biological function of nickel and copper nanoparticles. *Heliyon.* 2019. Vol. 5. Iss. 6. P. 1878—1882.
11. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы: Учеб. пос. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.
Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Nanomaterials. Moscow: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2012 (In Russ.).
12. Forsman J. Production of Co, Ni, and Cu nanoparticles by hydrogen reduction: Thesis for the degree of Dr. Sci. (Tech.). Espoo (Finland): Aalto University School of Science and Technology, 2013.
13. Noémie Ballot, Frédéric Schoenstein, Silvana Mercone, T. Chauveau, Ovidiu Brinza, Noureddine Jouini. Reduction under hydrogen of ferrite MFe_2O_4 (M: Fe, Co, Ni) nanoparticles obtained by hydrolysis in polyol medium: A novel route to elaborate $CoFe_2$, Fe and Ni_3Fe nanoparticles. *J. Alloys Compd.* 2012. Vol. 536. P. 381—385.
14. Конюхов Ю.В., Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья. *Изв. вузов. Чер. металлургия.* 2005. No. 3. С. 11—15.
Konyukhov Yu.V., Ryzhonkov D.I., Levina V.V., Dzidziguri E.L. Obtaining nanopowders of iron from iron ore raw

- materials. *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 2005. No. 3. P. 11–15 (In Russ.).
15. *Dahman Y.* Nanotechnology and functional materials for engineers. Elsevier Health Sciences Division, 2017.
 16. *Banik S., Mahajan A.* Size control synthesis of pure Ni nanoparticles and anodic-oxidation of Butan-1-ol in alkali. *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 235. P. 121747–121756.
 17. *Jun Liang, Jing Wang, Saijie Li, Lu Xu, Rui Wang, Ruipeng Chen, Yunfeng Sun.* The size-controllable preparation of chitosan/silver nanoparticle composite microsphere and its antimicrobial performance. *Carbohydr. Polym.* 2019. Vol. 220. P. 22–29.
 18. *Andrew Pendergast, Matthew Glasscott, Christophe Renault, Jeffrey E. Dick.* One-step electrodeposition of ligand-free Pd–Pt alloy nanoparticles from water droplets: Controlling size, coverage, and elemental stoichiometry. *Electrochim. Commun.* 2019. Vol. 98. P. 1–5.
 19. *Delbecq F., Delfosse P.* Study of a gelled Deep Eutectic solvent metal salt solution as template for the production of size-controlled small noble metal nanoparticles. *Colloids Surf., A*. 2019. Vol. 567. P. 55–62.
 20. *Linlin Xu, Danye Liu, Dong Chen, Hui Liu, Jun Yang.* Size and shape controlled synthesis of rhodium nanoparticles. *Heliyon*. 2019. Vol. 5. Iss. 1. P. 1165–1208.
 21. *Конюхов Ю.В.* Разработка научно-технологических основ получения нанопорошков из техногенного сырья и модифицирования материалов с применением энергомеханической обработки: Дис. ... докт. техн. наук. М.: МИСиС, 2018.
Конюхов Ю.В. Development of scientific and technological foundations for obtaining nanopowders from industrial raw materials and materials modification using energy-mechanical processing: Dissertation of Dr. Sci. (Tech.). Moscow: MISIS, 2018 (In Russ.).
 22. *Нгуен В.М.* Разработка эффективных способов получения нанопорошков триады железа водородным восстановлением из оксидных соединений в вихревом поле и тонких слоях: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2018.
Nguyen V.M. Development of effective methods for producing nanopowders of the iron triad by hydrogen reduction from oxide compounds in a vortex field and thin layers: Dissertation of PhD. Sci. (Tech.). Moscow: MISIS, 2018 (In Russ.).
 23. *Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н.* Ультрадисперсные среды. Метод рентгеновской дифрактометрии для исследования материалов: Учеб. пос. М.: МИСиС, 2007.
Dzidziguri E.L., Sidorova E.N. Ultrafine media. X-ray diffractometry for materials research. Moscow: MISIS, 2007 (In Russ.).
 24. *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учеб. для вузов. М.: Химия, 1989.
Frolov Yu.G. The course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems. Moscow: Khimiya, 1989 (In Russ.).
 25. *Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П., Измайлова В.Н., Новоженец А.А., Рохленко А.А., Туловская З.Д., Шиц Л.А., Ямпольская Г.П.* Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник. Л.: Химия, 1984.
Abramzon A.A., Bobrova L.E., Zaichenko L.P., Izmailova V.N., Novozhenets A.A., Rokhlenko A.A., Tulovskaya Z.D., Shits L.A., Yampolskaya G.P. Handbook of surfactants and interfacial phenomena. Leningrad: Khimiya, 1984 (In Russ.).
 26. *Антонов А.Н.* Влияние поверхностно-активных веществ на синтез наночастиц гидроксида железа: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: МГУ, 2013.
Antonov A.N. The effect of surfactants on the synthesis of iron hydroxide nanoparticles: Dissertation of Cand. Sci. (Phys.-Math.). Moscow: MGU, 2013 (In Russ.).

УДК 621.7.044.2

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-29-35

Свойства поверхностного слоя при высокоэнергетической обработке частицами порошков

© 2020 г. **Е.В. Петров, И.В. Сайков, Г.Р. Сайкова, В.С. Трофимов**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 09.12.19 г., доработана 13.02.20 г., подписана в печать 17.02.20 г.

Проведены эксперименты по высокоэнергетической обработке поверхности подложки из конструкционной стали Ст.3 потоком частиц порошков вольфрама, никеля и нитрида титана. Выполнена оценка давления соударения частиц, разогнанных энергией взрыва, на стальную мишень с использованием уравнения сохранения импульса и линейного уравнения ударной адиабаты материала частиц. Установлено, что давление соударения частиц на мишень составляет, ГПа: 62 (для частицы вольфрама), 48 (никель), 41 (нитрид титана). Осуществлен расчет температуры нагрева частицы при соударении с поверхностью стальной мишени с учетом условий сохранения массы и импульса на фронте ударной волны. Максимальная температура нагрева частиц в месте их соударения с поверхностью подложки (при скорости частиц 2000 м/с) составляет, К: 1103 (для частиц вольфрама), 755 (никель), 589 (нитрид титана). Показано, что при высокоэнергетической обработке стальной мишени потоком частиц ее твердость повышается. Максимальное упрочнение поверхностного слоя стальной мишени по сравнению с исходной микротвердостью увеличивается на 32–55 % и наблюдается на глубине 2–4 мм от поверхности обработки. Затем оно снижается до величины микротвердости исходного материала (170 HV) на расстоянии 15–20 мм от обрабатываемой поверхности.

Ключевые слова: высокоэнергетическая обработка, поток частиц, покрытие, давление соударения, упрочнение.

Петров Е.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. лаборатории «Ударно-волновые процессы» ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8.). E-mail: petrov@ism.ac.ru.

Сайков И.В. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: revan@mail.ru.

Сайкова Г.Р. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: gulnaz-84@mail.ru.

Трофимов В.С. – докт. физ.-мат. наук., профессор, вед. науч. сотр. той же лаборатории ИСМАН. E-mail: pnkv@list.ru.

Для цитирования: Петров Е.В., Сайков И.В., Сайкова Г.Р., Трофимов В.С. Свойства поверхностного слоя при высокоэнергетической обработке частицами порошков. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2020. No. 1. С. 29–35. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-29-35.

Petrov E.V., Saikov I.V., Saikova G.R., Trofimov V.S.

Properties of the surface layer after high-energy treatment by powder particles

Experiments were conducted on high-energy surface treatment of a structural steel substrate with a flow of tungsten, nickel, and titanium nitride powder particles. The impact pressure of the steel target and particles accelerated by explosion energy was estimated using the momentum conservation equation and the linear equation of the particle material shock adiabat. It was found that the impact pressure of the target and particles is 62 GPa for a tungsten particle, 48 GPa for a nickel particle, and 41 GPa for a titanium nitride particle. The heating temperature of particles during their collision with the steel target surface was calculated taking into account the conditions of mass and momentum conservation at the shock wave front. The maximum heating temperature of particles at the point of their collision with the substrate surface (at a particle velocity of 2000 m/s) is 1103 K for tungsten particles, 755 K for nickel particles, and 589 K for titanium nitride particles. It was shown that the steel target strength increases when it is subjected to high-energy treatment with a flow of particles. The maximum hardening of the steel target surface layer increases by 32–55 % compared to initial microhardness and is observed at a depth of 2–4 mm from the treatment surface. Then it decreases to the value of starting material microhardness (170 HV) at a distance of 15–20 mm from the treated surface.

Keywords: high-energy treatment, particle flow, coating, impact pressure, hardening.

Petrov E.V. – Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of the Laboratory «Shock wave processes» of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: petrov@ism.ac.ru.

Saikov I.V. – Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of the Laboratory «Shock wave processes», ISMAN. E-mail: revan@mail.ru.

Saikova G.R. – Cand. Sci. (Tech.), senior research scientist of the Laboratory «Shock wave processes», ISMAN.
E-mail: gulnaz-84@mail.ru.

Trofimov V.S. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), prof., leading research scientist of the Laboratory «Shock wave processes», ISMAN.
E-mail: pnkv@list.ru.

Citation: Petrov E.V., Saikov I.V., Saikova G.R., Trofimov V.S. Properties of the surface layer after high-energy treatment by powder particles. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 29–35 (In Russ.).
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-29-35.

Введение

Результаты исследований воздействия высоко-скоростного потока частиц на материалы можно разделить на две группы: публикации, в которых выдвигаются физические модели проникновения частиц в глубь материала (эффект Ушеренко, или явление сверхглубокого проникания частиц [1]) [2–9], и работы, посвященные структурным изменениям в мишенях [10–18]. В основном исследователи объясняют явление сверхглубокого проникания частиц тем, что в период его протекания материал мишени в области проникания существенно разупрочнен, обеспечивая сравнительно длительное импульсное воздействие на мишень потока частиц [2–4], и предполагают, что предел текучести материала мелких частиц намного выше, чем материала сплошной среды, в которой они движутся. В работе [5] авторы для объяснения сверхглубокого проникания частиц используют концепцию сильно возбужденных состояний в сильнонеравновесных системах, разработанную В.Е. Паниным и др. [6, 7], когда количество допустимых структурных состояний в кристаллах значительно превышает число атомов, т.е. в кристаллах возникают новые степени свободы. Поэтому в сильно возбужденном состоянии материал мишени авторами [5] рассматривается как система слабо взаимодействующих частиц. Другие исследователи представляют движение частиц в виде неупругого соударения молекул продуктов детонации с частицами порошка в воздухе [8]. Авторы работы [9] связывают эффект сверхглубокого проникания частиц с развитием гидродинамических неустойчивостей в локальных областях поверхности мишени. Они предлагают модель, согласно которой материал частиц переносится фронтами фоновых ударных волн интенсивностью порядка 1–3 ГПа, формируемыми при коллективном воздействии потока микрочастиц. Этот процесс переноса материала микрочастиц становится возможным благодаря эффектам ми-

крокумуляции приповерхностных удлиненных микропор и кратеров, созданных лидирующими высокоскоростными микрочастицами и стационарными микровихрями, которые движутся вместе с ударно-волновыми фронтами.

При изучении структурных изменений в материале мишени исследователи рассматривают особенности различных ударно-волновых схем динамической обработки металлов и сплавов высокоскоростным потоком дискретных частиц [10], описывают эффекты, возникающие при движении сферических микрочастиц в материале [11, 12]. Изучается влияние воздействия микрочастиц и возникающих порошковых струй на разрушение твердых тел [13]. Полученные результаты могут быть полезны для моделирования воздействия метеоритов, космических частиц и технологических отходов на космические летательные аппараты и их компоненты. Проводятся экспериментальные исследования физико-химических превращений в различных мишенях [14, 15], вызванных интенсивной деформационной подвижностью ее структурных элементов в ударной волне при динамическом легировании. Исследуется эффект сверхглубокого проникания частиц [16] как новый метод получения наноструктурированных композитов на основе различных матриц. Изучаются стали на основе композитного материала, создаваемые обработкой потоком частиц порошков [17, 18].

Из анализа состояния исследований в данной области видно, что до настоящего времени не дано полного объяснения эффекту сверхглубокого проникания частиц. Несмотря на это исследователи пробуют найти практическое применение данному эффекту, опираясь в основном на результаты металлографического анализа и механические свойства приповерхностного слоя.

Целью работы является исследование характеристик частиц при соударении (давления и темпе-

ратуры) и свойств поверхностного слоя стальной мишени после высокоэнергетической обработки частицами порошков вольфрама, никеля и нитрида титана.

Методика исследования

Изучение структуры и свойств приповерхностного слоя стальной мишени из конструкционной стали Ст.3, подвергнутой обработке потоком разогнанных зарядом взрывчатого вещества частиц высокой энергии микронного размера, проводилось с использованием порошков вольфрама (размер частиц $d = 10\div 16$ мкм), никеля ($d = 6\div 16$ мкм) и нитрида титана ($d = 45\div 60$ мкм). Размер частиц порошков определялся на лазерном анализаторе частиц «Micro Sizer 201» (ООО «ВА Инсталт», г. Санкт-Петербург).

Схема проведения эксперимента представлена на рис. 1. Исследуемый цилиндрический образец 5 из стали Ст. 3 диаметром 20 мм и высотой 30 мм помещался в направляющий канал 4, сверху которого располагалось кольцо 2 с порошком 3 насыпной плотности и массой 3 г. На кольцо устанавливался заряд взрывчатого вещества 1 с детонатором. В качестве взрывчатого вещества использовался гексоген насыпной плотности. Заряд взрывчатого вещества имел цилиндрическую форму диаметром 40 мм и высотой 100 мм, что отвечает условию реализации стационарной детонационной волны.

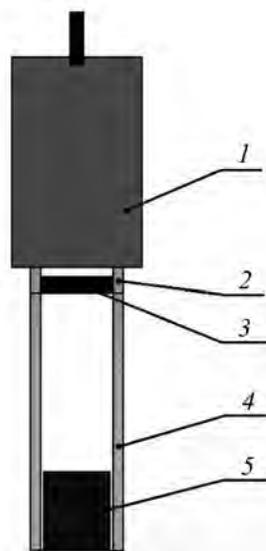


Рис. 1. Схема экспериментальной установки
1 – заряд взрывчатого вещества; 2 – фиксирующее кольцо;
3 – частицы порошка; 4 – направляющий канал; 5 – образец

Как известно, при отношении высоты к диаметру заряда $\geq 2,0\div 2,5$ параметры детонационной волны и время реакции в ее фронте не зависят от длины заряда [19].

Между порошком и зарядом взрывчатого вещества имелся воздушный зазор. Такая конфигурация экспериментальной установки обеспечивает импульс ударной волны прямоугольного профиля [10].

При детонации ударная волна и продукты взрыва разгоняли порошок и вместе с ним воздействовали на исследуемый образец. Масса и тип взрывчатого вещества, схема обработки во всех экспериментах были одинаковые.

После обработки образцы разрезали по оси вдоль направления нагружения потоком частиц. Исследование микроструктуры проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения «Ultra plus» (Carl Zeiss, Германия) и металлографического инвертированного микроскопа «Axiovert 200 MAT» (Carl Zeiss, Германия). Твердость по Виккерсу приповерхностной зоны образцов в исходном состоянии и после обработки высокоскоростным потоком частиц измеряли на твердомере ПМТ-3 (АО «ЛМО», г. Санкт-Петербург) под нагрузкой 100 г.

Результаты и их обсуждение

При соударении высокоскоростного потока частиц с образцом наибольшая часть частиц остается в приповерхностной зоне, формируя покрытие.

Оценка давления взаимодействия высокоскоростных частиц со стальной мишенью выполнена с использованием уравнения сохранения импульса:

$$P = \rho_0 V u$$

и линейного уравнения ударной адиабаты материала частиц:

$$V = a + bu,$$

где ρ_0 — начальная плотность частиц; V — скорость ударной волны; u — массовая скорость частицы порошка во фронте ударной волны; a и b — коэффициенты ударной адиабаты материала (для вольфрама $a = 4010$ м/с, $b = 1,24$; для никеля $a = 4646$ м/с, $b = 1,445$; для нитрида титана $a = 6280$ м/с, $b = 1,154$ [20]).

В результате подстановки уравнения ударной

адиабаты в уравнение сохранения импульса получаем

$$P = \rho_0(a + bu)u.$$

Уравнения сохранения импульса для стальной преграды и частицы порошка имеют вид

$$P_{Fe} = \rho_{Fe}(a + bw)w,$$

$$P_{пор} = \rho_{пор}[a + b(u - w)](u - w),$$

где w — массовая скорость частицы порошка в стальной преграде.

Принимаем массовую скорость частицы порошка во фронте ударной волны равной 2000 м/с, так как экспериментально измеренная скорость метания частиц составляет 1800—2200 м/с [21]. Тогда расчетные значения давления соударения частиц со стальной преградой получаются: для вольфрама — 62 ГПа, никеля — 48 ГПа, нитрида титана — 41 ГПа.

Методика расчета температуры нагрева частицы при соударении с поверхностью мишени приведена в работе [22]. Оценка этого показателя выполняется с учетом условий сохранения массы и импульса материала частиц на фронте ударной

волны с использованием линейного уравнения ударной адиабаты материала частиц. В результате вычислений максимальная температура нагрева частицы при соударении с поверхностью преграды со скоростью 2000 м/с составляет 1103 К для частиц вольфрама, 755 К — никеля, 589 К — нитрида титана.

Таким образом, расчет температуры нагрева частиц рассматриваемых порошков при высокоэнергетическом соударении с поверхностным слоем стальной мишени показал, что они не достигают температуры плавления и соударяются с поверхностью в твердом состоянии. И в работе [22] установлено, что время взаимодействия частиц с продуктами детонации при метании много меньше времени расплавления этих частиц, поэтому частицы порошка в процессе взаимодействия с продуктами детонации взрывчатого вещества не успевают расплавиться, но могут оплавляться.

На рис. 2 представлены изображения структур продольных шлифов стальных мишеней (поперечный срез) после высокоэнергетической обработки частицами вольфрама, никеля и нитрида титана. Сравнение покрытий показывает, что они имеют неравномерное распределение толщины по шири-

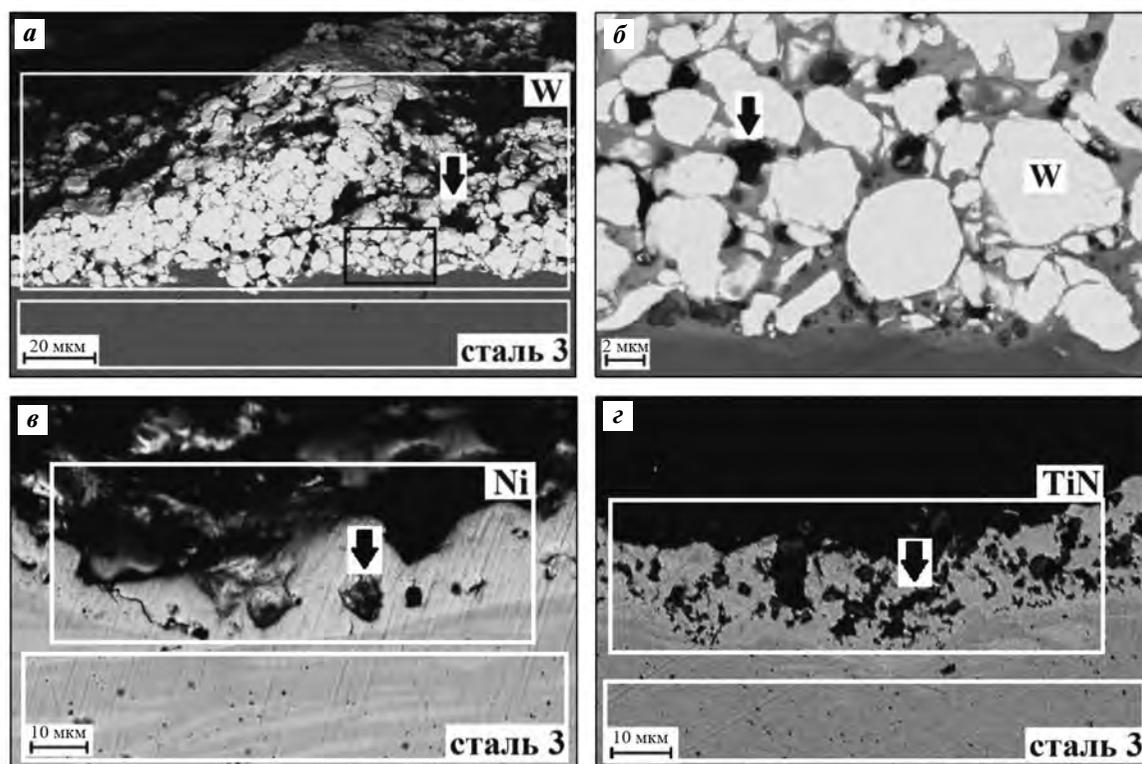


Рис. 2. Изображения структуры покрытий на образцах после воздействия частицами порошков *а, б* — вольфрам, *в* — никель, *г* — нитрид титана

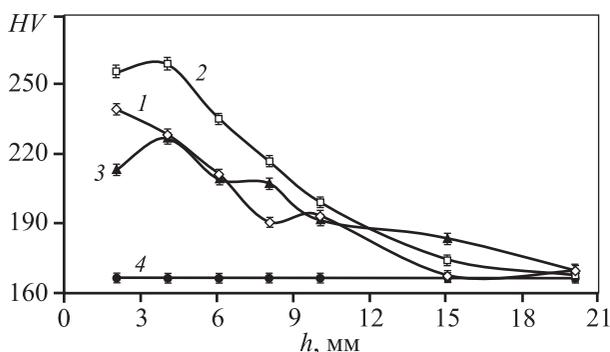


Рис. 3. Микротвердость на различной глубине стальных мишеней после воздействия частицами порошков

1 – обработка частицами вольфрама, 2 – никеля, 3 – нитрида титана; 4 – исходный образец Ст. 3

не образца и не являются сплошными, содержат микропоры (отмечены стрелками).

В покрытии, образованном порошком вольфрама (см. на рис. 2, а, б отмеченный участок — *W*), четко различаются его отдельные частицы. Размер частиц вольфрама, которые формируют покрытие на поверхности мишени, меньше по сравнению с их исходным размером. Уменьшение размера частиц порошков связано с их оплавлением при взаимодействии с продуктами взрыва до соударения с поверхностью мишени. Толщина слоя *W*-покрытия по всей ширине образца (20 мм) изменяется от 10 до 65 мкм.

Покрытие, сформированное из потока частиц никеля (см. обведенный участок на рис. 2, в), также имеет неравномерное распределение толщины по ширине образца — от 8 до 15 мкм. Толщина покрытия из частиц нитрида титана (см. выделенный участок на рис. 2, г) на поверхности мишени варьируется от 7 до 10 мкм.

Исследование распределения микротвердости по глубине стальных мишеней (рис. 3) после высокоскоростного соударения с частицами порошков показало, что максимальное повышение микротвердости мишени наблюдается в приповерхностном слое на глубине $h = 2-4$ мм с дальнейшим ее снижением по мере удаления от поверхности в глубь образца. На глубине 15–20 мм значения микротвердости составляют порядка 170 HV — как у исходного материала Ст. 3. Таким образом, с удалением от контактной поверхности образца ($h = 0$) влияние ударной волны и частиц порошков на структуру стальной мишени уменьшается.

Максимальное упрочнение поверхностного слоя мишени происходит после воздействия на нее

частицами никеля — микротвердость увеличивается на 55 % по сравнению с микротвердостью исходного образца (см. кр. 2 на рис. 3). Воздействие частицами вольфрама повышает микротвердость поверхностного слоя мишени на 40 % (кр. 1 на рис. 3), частицами нитрида титана — на 32 % (кр. 3 на рис. 3) по сравнению с исходной микротвердостью образца.

Заключение

При высокоэнергетической обработке частицами порошков поверхности стальной мишени достигается давление соударения частиц на мишень, равное 62 ГПа — для частицы вольфрама, 48 ГПа — никеля, 41 ГПа — нитрида титана. В результате выполненного расчета максимальная температура нагрева частиц в месте их соударения с поверхностью мишени, при скорости частиц 2000 м/с, составляет 1103 К для частиц вольфрама, 755 К — для никеля, 589 К — нитрида титана. Частицы данных порошков не достигают своих температур плавления и соударяются с поверхностью в твердом состоянии. Исследование изображений структур полученных покрытий после воздействия потока частиц порошков показывает, что покрытия имеют неравномерное распределение толщины по ширине образца и являются не сплошными, содержат микропоры. Установлено, что микротвердость мишени после соударения с потоком частиц вольфрама, никеля и нитрида титана повышается. Максимальное упрочнение поверхностного слоя стальной мишени происходит на глубине 2–4 мм от поверхности обработки, и величина микротвердости увеличиваются на 32–55 % по сравнению с исходной.

Литература/References

1. Ушеренко С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. Минск: НИИ ИП с ОП, 1998.
Usherenko S.M. Ultra-deep penetration of particles into obstacles and the creation of composite materials. Minsk: NII IP s OP, 1998 (In Russ).
2. Андилевко С.К. Гидродинамическая модель сверхглубокого проникания абсолютно твердых осесимметричных частиц в полубесконечную металлическую преграду. *Инж.-физ. журн.* 1998. Т. 71. No. 3. С. 399–403.
Andilevko S.K. Hydrodynamic model of superdeep pe-

- etration of absolutely solid axisymmetric particles into a seminfinite metal target. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 1998. Vol. 71. Iss. 3. P. 393–397.
3. Ушеренко С.М., Гущин В.И., Дыбов О.А. Результаты соударения потока микрочастиц с металлической преградой в режиме сверхглубокого проникания. *Хим. физика.* 2002. Т. 21. No. 9. С. 43–51.
Usherenko S.M., Gushchin V.I., Dybov O.A. The results of the collision of the flow of microparticles with a metal target in super-deep penetration. *Khimicheskaya fizika.* 2002. Vol. 21. No. 9. P. 43–51 (In Russ.).
 4. Kiselev S.P., Kiselev V.P. Superdeep penetration of particles into a metal target. *Int. J. Impact Eng.* 2002. Vol. 27. Iss. 2. P. 135–152.
 5. Chengzhi Qi, Jianjie Chen. Physical mechanism of super-deep penetration of solid microparticles into solid targets. *J. Mech. Behav. Mater.* 2014. Vol. 23. Iss. 1–2. P. 21–26.
 6. Панин В.Е., Егорушкин В.Е., Панин А.В. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. I. Физические основы многоуровневого подхода. *Физ. мезомеханика.* 2006. Т. 9. No. 3. С. 9–22.
Panin V.E., Egorushkin V.E., Panin A.V. Physical mesomechanics of a deformable solid as a multilevel system. I. Physical foundations of a layered approach. *Fizicheskaya mezomekhanika.* 2006. Vol. 9. No. 3. P. 9–22 (In Russ.).
 7. Панин В.Е., Панин А.В., Моисеенко Д.Д., Шляпин А.Д., Авраамов Ю.С., Кошкин В.И. Физическая мезомеханика деформируемого твердого тела как многоуровневой системы. II. Явление взаимного проникания частиц разнородных твердых тел без нарушения сплошности под воздействием концентрированных потоков энергии. *Физ. мезомеханика.* 2006. Т. 9. No. 4. С. 5–13.
Panin V.E., Panin A.V., Moiseenko D.D., Shlyapin A.D., Avraamov Yu.S., Koshkin V.I. Physical mesomechanics of a deformable solid as a multilevel system. II. The phenomenon of mutual penetration of particles of dissimilar solids without disruption of continuity under the influence of concentrated energy flows. *Fizicheskaya mezomekhanika.* 2006. Vol. 9. No. 4. P. 5–13 (In Russ.).
 8. Крестелев А.И. Моделирование процесса увлечения частиц порошка взрывными ударными волнами. *Вестн. Сам.ГТУ Сер. Физ.-мат. науки.* 2014. Т. 35. No. 2. С. 125–129.
Krestelev A.I. Modeling the process of entrainment of powder particles by explosive shock waves. *Vestnik SamGTU. Ser. Fiziko-matematicheskie nauki.* 2014. Vol. 35. No. 2. P. 125–129 (In Russ.).
 9. Макаров П.В. Модель сверхглубокого проникания твердых микрочастиц в металлы. *Физ. мезомеханика.* 2006. Т. 9. No. 3. С. 61–70.
Makarov P.V. Model of super-deep penetration of solid microparticles into metals. *Fizicheskaya mezomekhanika.* 2006. Vol. 9. No. 3. P. 61–70 (In Russ.).
 10. Алексенцева С.Е., Кривченко А.Л. Исследование особенностей обработки металлов и сплавов высокоскоростным потоком дискретных частиц, разогнанных энергией взрыва канальных зарядов, и другими динамическими методами. *Вестн. СамГТУ. Сер. Техн. науки.* 2013. Т. 38. No. 2. С. 71–78.
Aleksentseva S.E., Krivchenko A.L. Investigation of the features of processing metals and alloys with a high-speed stream of discrete particles dispersed by the energy of the explosion of channel charges, and other dynamic methods. *Vestnik SamGTU. Ser. Tekhnicheskie nauki.* 2013. Vol. 38. No. 2. P. 71–78 (In Russ.).
 11. Ганигин С.Ю., Калашников В.В., Ибатуллин И.Д., Мурзин А.Ю., Глазунова О.Ю., Григорьев А.А. Высокоскоростное ударное взаимодействие твердых микрочастиц с подложкой. *Изв. Самар. науч. центра РАН.* 2013. Т. 15. No. 4–2. С. 339–342.
Ganigin S.Yu., Kalashnikov V.V., Ibatullin I.D., Murzin A.Yu., Glazunova O.Yu., Grigor'ev A.A. High speed impact of solid microparticles and the substrate. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN.* 2013. Vol. 15. No. 4–2. P. 339–342 (In Russ.).
 12. Фиговский О.Л., Готлиб Е.М., Наумов С.В. О физических эффектах, происходящих при получении нанокompозитов методом сверхглубокого проникновения. *Вестн. Казанского технол. ун-та.* 2010. No. 11. С. 113–117.
Figovsky O.L., Gotlib E.M., Naumov S.V. On the physical effects occurring upon receipt of nanocomposites by methods of super-deep penetration. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta.* 2010. No. 11. P. 113–117 (In Russ.).
 13. Khriforov B.D. Research on influence of impact of microparticles and sewing needles on destruction of solid bodies. *Eng. Trans.* 2010. Vol. 58. No. 3–4. P. 131–138.
 14. Марукович Е.И., Ушеренко Ю.С. Особенности структурных изменений в меди при динамическом легировании. *Литье и металлургия.* 2012. Т. 68. No. 4. С. 120–125.
Marukovich E.I., Usherenko Yu.S. Peculiarities of structural changes in copper at dynamic alloying. *Lit'e i Metallurgiya.* 2012. Vol. 68. No. 4. P. 120–125 (In Russ.).
 15. Korshunov L.G., Zeldovich V.I., Usherenko S.M., Kheifets A.E., Khomskaya I.V., Chernenko N.L., Frolova N.Yu. Superdeep penetration of the microparticles accelerated by explosion in metals and alloys of iron. *Adv. Mater. Res.* 2008. Vol. 47–50. P. 423–426.

16. Figovsky O.L., Usherenko S.M. Superdeep penetration—novel method of nanoreinforced composites producing based on metallic, ceramic and polymer matrixes. *Adv. Mater. Res.* 2008. Vol. 79—82. P. 1975—1978.
17. Usherenko Yu., Usherenko S., Yazdani J. Composite materials for steel cutting and concrete crushing. *Procedia Eng.* 2017. No. 172. P. 1198—1203.
18. Марукович Е.И., Ушеренко Ю.С., Ушеренко С.М. Динамическая модификация алюминия и его сплава. *Металлургия машиностроения.* 2017. No. 5. С. 11—19. Marukovich E.I., Usherenko Yu.S., Usherenko S.M. Dynamic modification of aluminum and its alloy. *Metallurgiya mashinostroeniya.* 2017. No. 5. P. 11—19 (In Russ).
19. Дремин А.Н., Савров С.Д., Трофимов В.С., Шведов К.К. Детонационные волны в конденсированных средах. М.: Наука, 1970. Dremmin A.N., Savrov S.D., Trofimov V.S., Shvedov K.K. Detonation waves in condensed matter. Moscow: Nauka, 1970 (In Russ).
20. Андреев С.Г., Бабкин А.В., Баум Ф.А., Имховик Н.А., Кобылкин И.Ф., Колпаков В.И., Ладов С.В., Одинцов В.А., Орленко Л.П., Охитин В.Н., Селиванов В.В., Соловьев В.С., Станюкович К.П., Чельшев В.П., Шехтер Б.И. Физика взрыва. Т. 2. М.: Физматлит, 2004. Andreev S.G., Babkin A.V., Baum F.A., Imkhovik N.A., Kobylkin I.F., Kolpakov V.I., Ladov S.V., Odintsov V.A., Orlenko L.P., Okhitin V.N., Selivanov V.V., Solov'ev V.S., Stanyukovich K.P., Chelyshev V.P., Shekhter B.I. Explosion physics. Vol. 2. Moscow: Fizmatlit, 2004 (In Russ).
21. Роман О.В., Андилевко С.К., Карпенко С.С., Романов Г.С., Шилкин В.А. Эффект сверхглубокого проникания. Современное состояние и перспективы. *Инж.-физ. журн.* 2002. Т. 75. No. 4. С. 187—199. Roman O.V., Andilevko S.K., Karpenko S.S., Romanov G.S., Shilkin V.A. Effect of superdeep penetration. State of the art and prospects. *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2002. Vol. 75. Iss. 4. P. 997—1012.
22. Петров Е.В., Трофимов В.С. Оценка температуры нагрева частиц при высокоскоростном соударении с преградой. *Деформация и разрушение материалов.* 2018. No. 3. С. 38—41. Petrov E.V., Trofimov V.S. Evaluation of particle heating temperature during high-speed collision with target. *Deformatsiya i razrushenie materialov.* 2018. No. 3. P. 38—41 (In Russ).

Вышел в свет учебник «Твердые сплавы» (авторы: Панов В.С., Коняшин И.Ю., Левашов Е.А., Зайцев А.А.) — издательский дом НИТУ «МИСиС», 2019 г., 398 с.

Даны современные представления о теории и практике твердых сплавов, рассмотрены общие и специальные вопросы технологии производства современных спеченных твердых сплавов, их структурные особенности и свойства. Изложены физико-химические основы получения материалов нового поколения, в том числе наноструктурированных, иерархических, функционально-градиентных твердых сплавов. Освещены технологические процессы получения исходных порошков карбидов, твердосплавных смесей и изделий из них, а также методы контроля полуфабрикатов и готовых изделий. Проанализированы фундаментальные основы металловедения, особенности формирования структуры твердых сплавов, технологии нанесения износостойких покрытий. Даны области применения твердых сплавов в различных отраслях промышленности.

Заказать учебник можно по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4, издательский дом НИТУ «МИСиС», а также по телефонам: (495) 638-44-16, (495) 638-44-43.

УДК 546.05; 546.02; 539.26

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-36-40

Получение МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в режиме СВС с восстановительной стадией

© 2020 г. В.И. Вершинников, Д.Ю. Ковалев

Институт структурной макрокинетики проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 20.11.19 г., доработана 11.12.19 г., подписана в печать 16.12.19 г.

Работа посвящена получению порошков МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) по схеме магнийтермического восстановления из оксидного сырья. Источником титана служил его оксид TiO_2 , в качестве восстановителя использовался магний. Очистку от оксида магния проводили в разбавленной соляной кислоте при температуре 70 °С и концентрации 1 : 3. Выход целевого продукта при магнийтермическом восстановлении составляет 35–40 %. Выявлено, что при стехиометрическом соотношении компонентов продукт синтеза после химического выщелачивания в соляной кислоте состоит из Ti_2AlC , $MgAl_2O_4$ и TiC . Формирование шпинели $MgAl_2O_4$ связано с недостатком восстановителя магния в шихте, при этом часть алюминия вступает в реакцию восстановления титана из его оксида с образованием Al_2O_3 . Это приводит к получению шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. Увеличение содержания избыточного магния в шихте от 20 до 30 мас.% обуславливает полное восстановление титана из его оксида магнием с образованием МАХ-фазы Ti_2AlC и карбида титана. Снижение количества углерода в шихте на 10 мас.% влечет уменьшение доли карбида титана до 4 %. При избыточном содержании сажи от 20 до 35 % образуется продукт, содержащий МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiC , причем массовая доля Ti_3AlC_2 повышается от 86 до 89 % соответственно. Полученные порошки представляют собой агломераты (87 % из них меньше 65 мкм), состоящие из тонких пластин МАХ-фаз толщиной 70–100 нм.

Ключевые слова: МАХ-фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC , самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), порошки, магнийтермическое восстановление.

Вершинников В.И. – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Вершинников В.И., Ковалев Д.Ю. Получение МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 в режиме СВС с восстановительной стадией. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 36–40. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-36-40.

Vershinnikov V.I., Kovalev D.Yu.

Obtaining of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phases by SHS with reduction stage

The paper focuses on obtaining Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phase powders by self-propagating high-temperature synthesis (SHS) from oxide raw materials using magnesium-thermal reduction. The source of titanium was its oxide TiO_2 with magnesium used as a reducing agent. Cleaning from magnesium oxide was conducted in hydrochloric acid solution with a concentration of 1:3 at $t = 70$ °C. The yield of the target product in magnesium thermal reduction is 35–40 %. It was found that the synthesis product consisted of Ti_2AlC , $MgAl_2O_4$ and TiC after chemical leaching in hydrochloric acid at the stoichiometric ratio of components. $MgAl_2O_4$ spinel was formed due to the lack of magnesium reducing agent in the green mixture, while some part of aluminum reacted with titanium oxide reducing it and forming Al_2O_3 . It led to $MgO \cdot Al_2O_3$ formation. An increase in the excess magnesium content in the green mixture from 20 wt.% to 30 wt.% leads to the complete reduction of titanium from its oxide by magnesium with the formation of Ti_2AlC MAX phase and titanium carbide. A decrease in carbon content by 10 wt.% in the green mixture leads to a decrease in titanium carbide content to 4 %. With an excess content of soot from 20 % to 35 %, a product containing Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC and TiC MAX phases is formed, and the mass fraction of Ti_3AlC_2 increases from 86 % to 89 %, respectively. The resulting powders are agglomerates consisting of thin plates of 70–100 nm thick MAX phases. 87 % of such agglomerates are less than 65 μm in size.

Keywords: Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC MAX-phases, self-propagating high-temperature synthesis (SHS), powders, magnesium-thermal reduction.

Vershinnikov V.I. – Cand. Sci. (Tech.), leading research scientist of the Laboratory of self-propagating high-temperature synthesis, Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: vervi@ism.ac.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), head of the Laboratory of X-ray structural studies, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Citation: Vershinnikov V.I., Kovalev D.Yu. Obtaining of Ti_2AlC and Ti_3AlC_2 MAX phases by SHS with reduction stage. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 36–40 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-36-40.

Введение

Важной задачей материаловедения является получение новых конструкционных и функциональных материалов. В настоящее время отмечается рост количества публикаций и патентов, посвященных синтезу и исследованию свойств МАХ-фаз, представляющих собой тройные соединения с гексагональной плотной упаковкой и формулой $M_{n+1}AX_n$, где M — переходный d-металл, A — элемент из групп IIIA—VIA таблицы Д.И. Менделеева, X — углерод или азот, $n = 1\div 5$ [1–4]. Эти соединения имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов IIIA и IVA групп. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к наноламинатному строению зерен с толщиной слоев до десятков нанометров. Слоистая структура априорно обеспечивает высокие механические свойства. Известно более 70 тройных соединений, относящихся к семейству МАХ-фаз. Было показано, что материалы на основе МАХ-фаз обладают свойствами, комбинирующими достоинства металлов и керамики: низкой удельной массой, высокими прочностью и модулем упругости, малым коэффициентом теплового расширения, жаропрочностью, стойкостью к окислению [5–9]. Подобно металлам они электро- и теплопроводны, имеют высокие трещиностойкость и термостойкость.

В ряду МАХ-фаз, полученных к настоящему времени, наибольший интерес, с позиций уровня их свойств, представляют тройные соединения в системе Ti—Al—C: Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 . Синтез таких соединений проводится, как правило, методами горячего изостатического прессования (HIP), реакционного спекания [10–12], спекания в разряде плазмы (SPS) [13, 14] и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [15–20] из порошков элементов. Несмотря на многообразие способов синтеза, все они предполагают применение бескислородных соединений в качестве исходных компонентов. Известна работа об использовании TiO_2 для синтеза Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 , однако в составе продукта присутствовало значительное количество TiC и Al_2O_3 [21].

Цель настоящей работы — определение возможности получения МАХ-фаз Ti_2AlC и Ti_3AlC_2 методом СВС с восстановительной стадией и изучение влияния отклонений от стехиометрии исходной смеси на фазовый состав продукта реакции.

Материалы и методика

В качестве исходных компонентов шихты использовали следующие порошки: магний (содержание основного вещества 98,5–99,5 %, размер частиц $d < 250$ мкм); TiO_2 технический (марка 1, анатаз, ТУ 1715-347-00545484-94); алюминий (содержание основного вещества 99,5 %, $d < 5$ мкм); сажа марки П804-Т ($S_{уд} = 12$ м²/г). Для выделения МАХ-фаз из полупродукта ($Ti_2AlC \cdot MgO$ и $Ti_3AlC_2 \cdot MgO$) применяли разбавленную соляную кислоту (1 : 3).

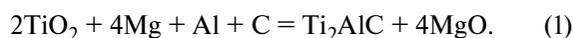
Смешивание реакционных смесей проводили в шаровой вращающейся мельнице объемом 2 л в течение 2 ч при соотношении масс шихты и стальных шаров 1 : 3. Размол полупродукта осуществляли в этих же барабанах в течение 3 ч при отношении массы полупродукта (Ti_2AlC — MgO и Ti_3AlC_2 — MgO) к массе шаров 1 : 5.

Шихту с насыпной плотностью и массой 250 г помещали на графитовую лодочку в реакторе СВС-8. Образцы поджигали с торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в среде аргона при давлении $P = 4$ МПа. Сгоревшие образцы размалывали в щековой дробилке, в мельницах барабанного типа и подвергали химическому обогащению в разбавленной соляной кислоте.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученного порошка проводили на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник», г. Санкт-Петербург) (CuK_{α} -излучение). Распределение размера частиц определяли на анализаторе «Fritsch particle sized» (Германия). Морфологию и размер частиц изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 (Carl Zeiss, Германия).

Результаты и их обсуждение

Синтез МАХ-фаз в режиме СВС осуществлялся по следующей суммарной реакции:



После химического выщелачивания состава 1 (см. таблицу) в соляной кислоте продукт состоял из Ti_2AlC , $MgAl_2O_4$ и TiC. Образование шпинели $MgAl_2O_4$ говорит о недостатке восстановителя магния в шихте, при этом часть алюминия вступает в реакцию восстановления титана из его оксида с образованием Al_2O_3 . Это приводит к образованию шпинели $MgO \cdot Al_2O_3$. С увеличением содержания магния в шихте (2 в таблице) до $Mg_{изб} = 20$ %

Соотношение исходных компонентов и фазовый состав порошка после кислотного обогащения полупродуктов $Ti_2AlC \cdot MgO$ и $Ti_3AlC_2 \cdot MgO$ в соляной кислоте HCl (1 : 3)

Номер состава	Содержание, мас. %				Фазовый состав порошка, мас. %			
	TiO_2	Mg	Al	C	Ti_2AlC	Ti_3AlC_2	TiC	$MgAl_2O_4$
1	54,2	32,6	9,2	4,0	28	0	55	17
2	50,9	36,7	8,6	3,8	90	0	10	0
3	50,5	36,4	9,3	3,8	80	0	13	7
4	49,4	38,6	8,4	3,6	93	0	7	0
5	48,6	39,5	8,3	3,6	87	0	13	0
6	49,6	38,8	8,4	3,2	96	0	4	0
7	49,1	38,3	8,3	4,3	11	86	3	0
8	48,9	38,2	8,3	4,6	5	89	6	0

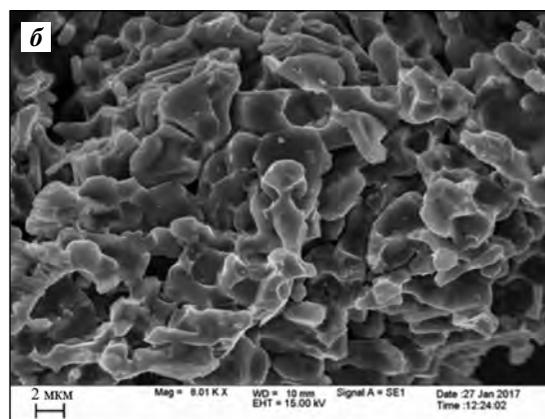
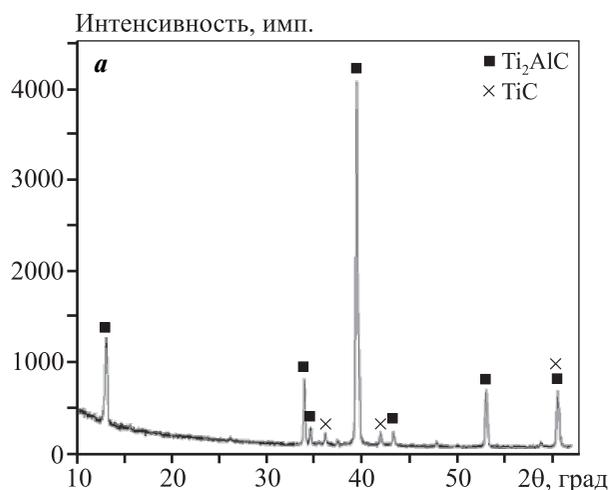
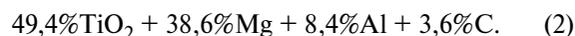


Рис. 1. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка, полученного из состава б (см. таблицу) В шихте имеется $Mg_{изб} = 30\%$ и недостаток сажи 10%

происходит полное восстановление титана из его оксида магнием с формированием МАХ-фазы Ti_2AlC и карбида титана. Для данной шихты 10% -ный избыток алюминия (пример 3 в таблице) обуславливает повышение содержания шпинели в конечном продукте синтеза. При избытке магния в шихте в 30% (пр. 4 в таблице) уменьшается доля карбида титана в конечном продукте. Анализ порошка после выщелачивания показал, что основной фазой является Ti_2AlC , содержание TiC составляет 7% (пр. 4 в таблице).

При избытке магния в шихте, равном 35% (пр. 5 в таблице), наблюдается увеличение доли карбида титана в получаемом порошке. Дальнейшие исследования проводились с 30% -ным избытком магния в шихте (пр. 4 в таблице), что соответствует следующему уравнению:



Было исследовано влияние недостатка углерода на соотношение фаз Ti_2AlC и TiC в продукте. Уменьшение содержания углерода на 10% в шихте уравнения (2) приводит к снижению доли карбида титана до 4% (пр. 6 в таблице), а еще больший недостаток сажи (до 20%) — к существенному росту содержания карбида титана и уменьшению Ti_2AlC .

На рис. 1 приведены рентгенограмма и микрофотография продукта, полученного из состава б (см. таблицу). Результаты РФА показывают, что состав порошка двухфазный: Ti_2AlC и TiC.

Исследовалось влияние избытка сажи в шихте уравнения (2) на фазовый состав продукта горения. Избыточная (20%) доля сажи привела к

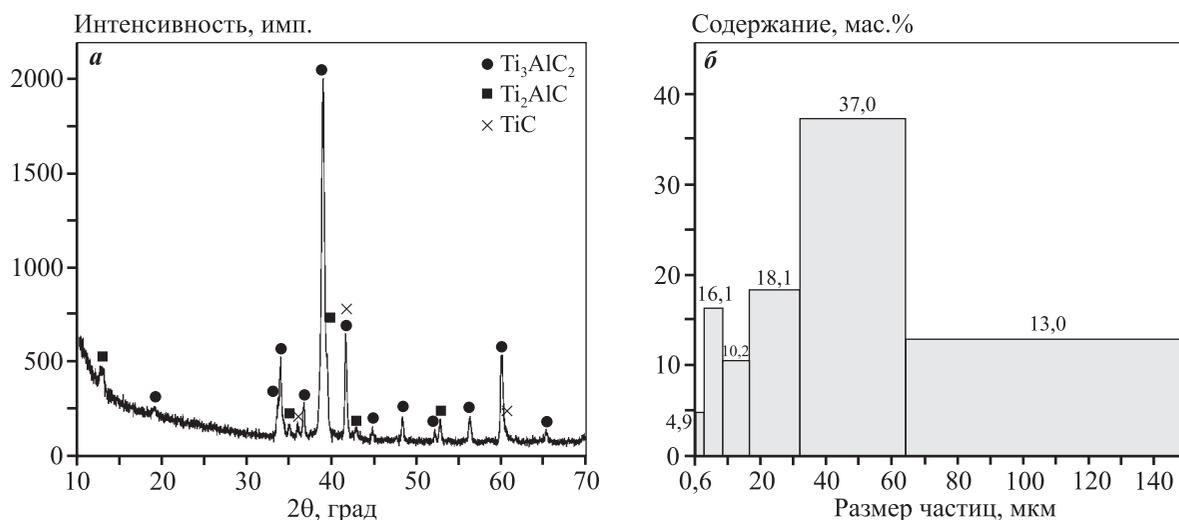


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и распределение частиц по размерам (б) продукта, содержащего Ti₂AlC, Ti₃AlC₂, TiC, полученного из шихты состава 7 (см. таблицу)
C_{изб} = 20 %, P_{Аг} = 3 МПа, плотность шихты насыпная

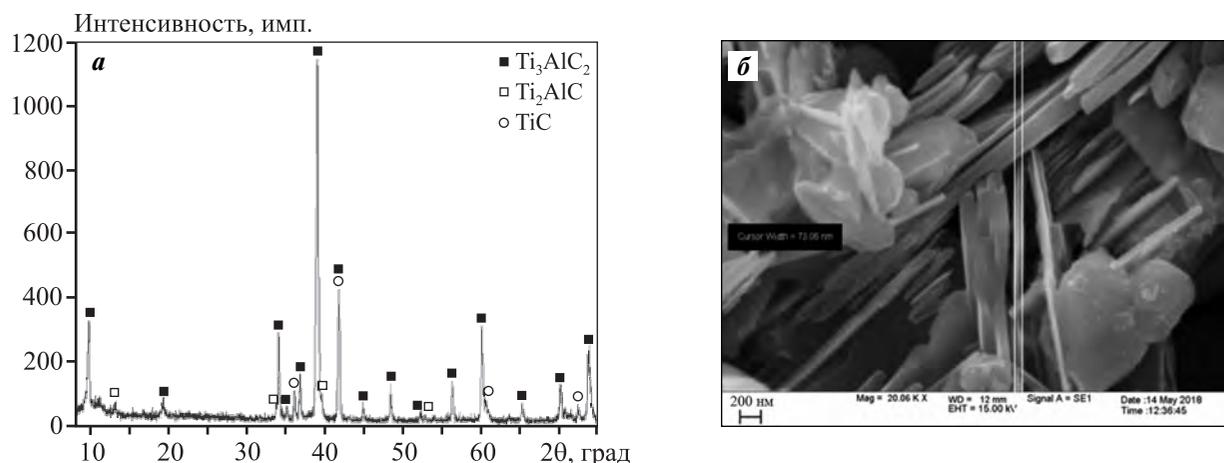


Рис. 3. Рентгенограмма (а) и микрофотография (б) порошка, полученного из состава 8 (см. таблицу), содержащего избыток Mg (30 %) и сажи (35 %)

образованию продукта, содержащего МАХ-фазы Ti₃AlC₂, Ti₂AlC и TiC, причем массовая доля Ti₃AlC₂ составила 86 % (пр. 7 в таблице). На рис. 2 представлены рентгенограмма и распределение частиц по размерам этого порошка.

При дальнейшем увеличении избытка сажи до 35 % в шихте уравнения (2) (пр. 8 в таблице) наблюдалось возрастание до 6 мас.% содержания TiC и уменьшение доли Ti₂AlC. Основная фаза синтезированного продукта — Ti₃AlC₂, ее количество составило 89 мас.%.

На рис. 3 приведены рентгенограмма и микрофотография порошка при 35 %-ном избытке сажи в шихте. Частицы МАХ-фаз представляют собой тонкие пластины толщиной 70–100 нм.

Заключение

Результаты исследований показали возможность получения порошка с высоким содержанием МАХ-фаз Ti₂AlC и Ti₃AlC₂ методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с восстановительной стадией.

Установлено влияние доли Mg на получение целевого продукта с минимальным количеством шпинели MgAl₂O₄. Увеличение содержания Mg в шихте приводит к полному восстановлению оксида титана магнием с последующим образованием МАХ-фазы Ti₂AlC и карбида титана. При 30 %-ном избытке магния в шихте получен продукт, содержащий 93 мас.% Ti₂AlC.

Исследовано влияние содержания углерода в шихте на фазовый состав продукта горения. Показано, что при его недостатке уменьшается доля карбида титана в конечном продукте. При 10 %-ном недостатке сажи в шихте получен двухфазный порошок с минимальным количеством TiC. В случае избыточного (в 20 %) содержания углерода образуется продукт, имеющий в своем составе фазы Ti_3AlC_2 , Ti_2AlC и TiC. Суммарное содержание МАХ-фаз в продукте составило 97 %.

Литература/References

1. Barsoum M.W. MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides. 1st ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013.
2. Barsoum M.W., Bridkin D., Raghy T.E. Layered machinable ceramics for high temperature applications. *Scr. Metall. Mater.* 1997. Vol. 36. P. 535–539.
3. Barsoum M.W. The $M_{n+1}AX_n$ phases: A new class of solids. *Prog. Solid State Chem.* 2000. Vol. 28. P. 201–281.
4. Radovic M., Barsoum M.W. MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 2013. Vol. 92. No. 3. P. 20–27.
5. Rahman A., Rahaman Z. Study on structural, electronic, optical and mechanical properties of MAX phase compounds and applications. *Amer. J. Mod. Phys.* 2015. Vol. 4. No. 2. P. 75–91.
6. Tallman D.J., Anasori B., Barsoum M.W. A critical review of the oxidation of Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and Cr_2AlC in air. *Mater. Res. Lett.* 2013. Vol. 1. P. 115–125.
7. Poon B., Ponson L., Zhao J., Ravichandran G. Damage accumulation and hysteretic behavior of MAX phase materials. *J. Mech. Phys. Solids.* 2011. Vol. 59. P. 2238–2257.
8. Zhang H.B., Bao Y.W., Zhou Y.C. Current status in layered ternary carbide Ti_3SiC_2 : A review. *J. Mater. Sci. Technol.* 2009. Vol. 25. No. 1. P. 1–38.
9. Barsoum M.W., Ali M., El-Raghy T. Processing and characterization of Ti_2AlC , Ti_2AlN , and $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$. *Metall. Mater. Trans. A.* 2000. Vol. 31. P. 1857–1863.
10. Yan M., Chen Y., Mei B., Zhu J. Synthesis of high-purity Ti_2AlN ceramic by hot pressing. *Trans. Nonferr. Met. Soc. Chine.* 2008. Vol. 18. No. 1. P. 82–85.
11. Luginina M.A., Kovalev D.Yu., Sytschev A.E. Preparation of Ti_2AlN by reactive sintering. *Int. J. SHS.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 35–38.
12. Hong Xiao-lin, Mei Bing-chu, Zhu Jiao-qun, Zhou Weibing. Fabrication of Ti_2AlC by hot pressing of Ti, TiC, Al and active carbon powder mixtures. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. No. 5. P. 1589–1592.
13. Zhou W.B., Mei B.C., Zhu J.Q., Hong X.L. Rapid synthesis of Ti_2AlC by spark plasma sintering technique. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 5. P. 131–139.
14. Yi Liu, Shi Zh., Wang J., Qiao G., Jin Zh., Shen Zh. Reactive consolidation of layered-ternary Ti_2AlN ceramics by spark plasma sintering of a Ti/AlN powder mixture. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. No. 5. P. 863–868.
15. Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Штанский Д.В., Петржик М.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических материалов на основе $M_{n+1}AX_n$ фаз в системе Ti—Cr—Al—C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2008. No. 3. С. 13–22.
16. Levashov E.A., Pogozhev Y.S., Shtansky D.V., Petrzhik M.I. Self-propagating high-temperature synthesis of ceramic materials based on the MAX phases in the Ti—Cr—Al—C system. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2009. Vol. 50. No. 2. P. 151–159.
17. Hendaoui A., Andasmas M., Benaldjia A., Langlois P., Vrel D. SHS of high-purity MAX compounds in the Ti—Al—C system. *Int. J. SHS.* 2008. Vol. 17. No. 2. P. 129–136.
18. Vadchenko S.G., Sytschev A.E., Kovalev D.Yu., Shukin A.S., Belikova A.F. SHS of MAX compounds in the Ti—Si—C system: influence of mechanical activation. *Int. J. SHS.* 2014. Vol. 23. No. 3. P. 141–144.
19. Thomas T., Bowen C. Effect of particle size on the formation of Ti_2AlC using combustion synthesis. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. P. 4150–4157.
20. Bazhin P.M., Kovalev D.Yu., Luginina M.A., Averichev O.A. Combustion of Ti—Al—C compacts in air and helium: A TRXRD study. *Int. J. SHS.* 2016. Vol. 25. No. 1. P. 30–34.
21. Bai Y., He X., Li Y., Zhu C., Zhang S. Rapid synthesis of bulk Ti_2AlC by self-propagating high temperature combustion synthesis with a pseudo-hot isostatic pressing process. *J. Mater. Res.* 2009. Vol. 24. No. 8. P. 2528–2535. DOI: 10.1557/jmr.2009.0327.
22. Yeh C.L., Kuo C.W., Chu Y.C. Formation of Ti_3AlC_2/Al_2O_3 and Ti_2AlC/Al_2O_3 composites by combustion synthesis in Ti—Al—C— TiO_2 systems. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 494. P. 132–136.

УДК 621.762.2 + 536.46

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54

Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния

© 2020 г. С. Воротыло, Е.А. Левашов, А.Ю. Потанин, П.А. Логинов, Н.В. Швындина

Национальный исследовательский технологический университет (НИТУ) «МИСИС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 30.10.19 г., доработана 11.12.19 г., подписана в печать 13.12.19 г.

Предложен новый метод получения керамоматричного композиционного материала на основе карбида кремния, упрочненного дискретными углеродными волокнами и монокристаллическими нановолокнами карбида кремния. В зависимости от макрокинетических характеристик процесса горения на поверхности углеродных волокон могут формироваться диффузионные слои, керамические частицы карбида кремния либо нановолокна карбида кремния диаметром 10–50 нм и длиной 15–20 мкм. Исследована стадийность химических превращений и структурообразования в волне горения смесей Si–C–C₂F₄ и Si–C–C₂F₄–Ta. Выращенные в волне горения нановолокна карбида кремния имели высокую кристалличность и бездефектную границу раздела TaSi₂/SiC. Разориентировка решеток на границе раздела составляет порядка 6 %. Нановолокна релаксируют механические напряжения во время роста за счет вращения вокруг своей оси, совпадающей с направлением роста. Оптимальная температура горения для роста нановолокон карбида кремния составляет 1700 К при соотношении C₂F₄ : C = 2 в реакционной смеси. Нижний порог роста нановолокон карбида кремния определяется снижением выхода реакционно-способных фторидов, тогда как более высокий порог обусловлен отказом механизма блокировки адсорбции на поверхности нановолокон и дестабилизацией капли TaSi₂ + Si. Горячим прессованием получены дискретно армированные углеродными волокнами и нановолокнами карбида кремния композиты с керамической матрицей SiC–TaSi₂, имеющие относительную плотность 98 %, твердость 19 ГПа, прочность на изгиб 420 МПа, трещиностойкость 12,5 МПа·м^{1/2}. Установлено увеличение прочности границы раздела «углеродное волокно – матрица», в результате которого вытягивание углеродных волокон из матрицы в значительной степени подавляется.

Ключевые слова: СВС, керамические композиты, карбид кремния, углеродные волокна, нановолокна.

Воротыло С. – аспирант кафедры порошковой металлургии и функциональных покрытий (ПМиФП) Национального исследовательского технологического университета (НИТУ) «МИСИС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

Левашов Е.А. – докт. техн. наук, проф., акад. РАЕН, зав. кафедрой ПМиФП НИТУ «МИСИС», директор Научно-учебного центра (НУЦ) СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Потанин А.Ю. – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Логинов П.А. – канд. техн. наук, науч. сотр. НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Швындина Н.В. – инженер НУЦ СВС МИСИС–ИСМАН. E-mail: natali19-03@list.ru.

Для цитирования: Воротыло С., Левашов Е.А., Потанин А.Ю., Логинов П.А., Швындина Н.В. Особенности синтеза керамических композитов, дискретно армированных углеродными волокнами и формирующимися в волне горения *in situ* волокнами карбида кремния. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 41–54. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54.

Vorotilo S., Levashov E.A., Potanin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V.

Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed *in situ* in the combustion wave

A new method is proposed for the engineering of SiC-based ceramic-matrix composite materials strengthened by discrete carbon fibers and single-crystal silicon carbide nanowires. Depending on the macrokinetic characteristics of the combustion process, either diffusion layers, particles of silicon carbide or silicon carbide nanowires with a diameter of 10–50 nm and a length of 15–20 μm can be formed on the surface of carbon fibers. The sequence of chemical transformations and structure formation in the combustion wave of Si–C–C₂F₄ and Si–C–C₂F₄–Ta mixtures was studied. Silicon carbide nanowires formed in the combustion wave had high crystallinity and a defect-free TaSi₂/SiC interface. The misorientation of the lattices at the interface is about 6 %. Nanowires are able to relax the mechanical stresses during growth via the rotation along the growth direction. The optimal combustion temperature for the growth of silicon carbide nanofibers is 1700 K at a ratio of C₂F₄ : C = 2. The lower temperature threshold for the growth of silicon carbide nanowires is caused by a decrease in the yield of reactive fluorides, while the upper temperature threshold is caused by a failure of the adsorption blocking mechanism on the surface of the nanofibers and the destabilization of the TaSi₂ + Si eutectic droplet. Composites with a SiC–TaSi₂ ceramic matrix and a relative density of 98 %, a hardness of 19 GPa, a flexural strength of 420 MPa, and a fracture toughness of 12.5 MPa·m^{1/2} were obtained by hot pressing. An increase in the strength of the carbon fiber-matrix interface has manifested in the suppression of carbon fiber pull-out from the matrix.

Keywords: SHS, ceramic composites, SiC, carbon fibers, nanowires.

Vorotilo S. – postgraduate student of the Department of powder metallurgy and functional coatings (PM&FC) of National University of Science and Techniligy (NUST) «MISIS» (119049, Russia, Moscow, Leninskii pr., 4). E-mail: stepan.vorotylo@gmail.com.

Levashov E.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of Russian Academy of Natural Science, chair of the Department of PM&FC of NUST «MISIS», head of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Potantin A.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: a.potantin@inbox.ru.

Loginov P.A. – Cand. Sci. (Tech.), research scientist of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Shvyndina N.V. – engineer of the Scientific-Educational Centre of SHS of MISIS–ISMAN. E-mail: natali19-03@list.ru.

Citation: Vorotilo S., Levashov E.A., Potantin A.Yu., Loginov P.A., Shvyndina N.V. Features of synthesizing ceramic composites discretely reinforced by carbon fibers and SiC nanowires formed *in situ* in the combustion wave. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 41–54 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-41-54.

Введение

Для повышения надежности и прочности композиционных материалов применяется армирование матрицы непрерывными или дискретными волокнами [1]. Для армирования зачастую используют углеродные волокна (C_B), которые обладают выдающимися механическими свойствами и доступны на рынке. Упрочненные волокнами керамоматричные композиты (КМК) при превышении предела прочности матрицы испытывают не одностадийное хрупкое разрушение, а многоступенчатое разрушение с вытягиванием волокон из матрицы [2].

Благодаря высокой удельной прочности, термостойкости и стойкости к окислению КМК широко применяются в тонкостенных легковесных конструкциях авиационно-космического назначения [3, 4]. Однако потенциал КМК не удается полностью реализовать по причине недостаточной адгезионной прочности сцепления волокон с матрицей. При нагружении поверхность раздела «волокно–матрица» разрушается, приводя к вытягиванию волокон из матрицы [5]. Ключевая роль адгезии волокна к матрице отмечена при армировании как дискретными, так и непрерывными волокнами [2, 6].

Одним из технических решений данной проблемы является осаждение на поверхности углеродных волокон повышающих адгезию наноструктур, например нановолокон карбида кремния ($SiC_{НВ}$) [7–11]. Помимо роста адгезии, $SiC_{НВ}$ улучшают передачу нагрузки на границе раздела «волокно–матрица» и, соответственно, повышают прочность композита вне зависимости от используемой матрицы [12–16]. Если диаметр карбидокремниевых нановолокон $SiC_{НВ}$ достаточно мал ($d < 40$ нм), а кристаллическая структура характеризуется низкой степенью дефектности, то такие нановолокна

обладают прочностью до 80 ГПа и модулем Юнга до 620 ГПа [1]. Упрочнение карбидокремниевой матрицы SiC карбидокремниевыми нановолокнами позволило авторам [14] увеличить высокотемпературную (при 1400 °С) прочность самосвязанного композита на 30–60 %. При упрочнении волокнами углерода (C_B) и нановолокнами карбида кремния ($SiC_{НВ}$) отмечен заметный прирост прочности и трещиностойкости [13, 17]. Равномерного распределения нановолокон $SiC_{НВ}$ в порошковой смеси можно достичь в том случае, если волокна формируются в процессе синтеза, т.е. *in situ*. Керамика на основе SiC с *in situ* выращенными нановолокнами $SiC_{НВ}$ обладает повышенной на 130 % прочностью и трещиностойкостью [1].

Синергетический эффект двойного армирования волокнами углерода и карбида кремния возможен лишь при равномерном распределении монокристаллических волокон $SiC_{НВ}$ на поверхности углеродных волокон и в объеме керамической матрицы. Для решения данной задачи предложено использование самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Дискретные углеродные волокна смешиваются с реакционными смесями, содержащими газифицирующие добавки. Во фронте горения происходит образование горячей смеси реакционных газов, которые действуют как эффузивный газовый источник [18]. Для формирования одномерных карбидокремниевых наноструктур требуемой геометрии и кристаллической структуры необходим тщательный подбор макрокинетических параметров горения. Исследования горения в системе $Si-C-C_2F_4$ [19] показали возможность реализации двух режимов горения: низкотемпературного (температура горения $T_r =$

= 1300÷1500 К, скорость горения $U_T = 0,3 \pm 0,6$ мм/с) и высокотемпературного ($T_T = 2330 \pm 2410$ К, $U_T = 0,7 \pm 2,8$ мм/с). Режим горения зависел от диаметра прессовки ($d = 10 \pm 30$ мм) и соотношения реагентов $C_2F_4 : C$ в смеси. Варьирование параметров позволило контролировать температуру и скорость горения, что принципиально важно для *in situ* формирования карбидокремниевых волокон.

Цель данной работы — анализ механизмов фазо- и структурообразования керамической матрицы и роста карбидокремниевых наноструктур в зависимости от макрокинетических параметров горения и использованного катализатора, выявление наиболее благоприятных условий *in situ* формирования карбидокремниевых нановолокон ($SiC_{нв}$), а также исследование структуры и свойств компактного дискретно армированного композита $SiC-TaSi_2$, упрочненного дискретными углеродными волокнами (C_B) и карбидокремниевыми нановолокнами ($SiC_{нв}$).

1. Материалы и методы

В качестве дискретной упрочняющей фазы использовали высокопрочные турбостратные углеродные волокна марки УТ-900И (длина 1–2 мм, диаметр 7 мм, модуль Юнга 230 ГПа). В состоянии поставки волокна покрыты слоем аппрета. Первичные исследования показали, что аппрет разлагается в зоне прогрева реакционной смеси и не оказывает влияния на рост карбидокремниевых нановолокон, поэтому отмывку углеродных волокон от аппрета не проводили. В качестве газифицирующего агента в реакционные смеси добавляли порошок политетрафторэтилена ($d < 74$ мкм). Исследовали горение 8-ми реакционных смесей в системах $Si-C-C_2F_4$ и $Si-C-C_2F_4-Ta$ (табл. 1). Смесей готовили с использованием порошков кремния марки КЭФ ($d <$

< 63 мм), сажи марки П804, тантала марки ТаПМ ($d < 74$ мм) и тефлона марки ТОМФЛОН.

Температуру горения регулировали, меняя молярное соотношение реагентов $C_2F_4 : C$ в интервале 0,5–2,0 и диаметр прессовки реакционной смеси, как было предложено в работе [19]. Кроме того, добавленные углеродные волокна (0–30 об.%) выступали в качестве инертного наполнителя и снижали температуру и скорость горения смеси.

Адиабатическую температуру горения ($T_{ад}$) рассчитывали с использованием программного комплекса ISMAN «Thermo». Термодинамические параметры реакций определяли с помощью открытой базы данных FACT.

Механоактивацию (МА) реакционных смесей проводили в планетарной центробежной мельнице «Активатор-2S» (ОАО «Активатор», г. Новосибирск) в течение 10 мин (частота вращения барабанов 694 об/мин) в стальных барабанах со стальными шарами (диаметр шаров 8 мм, соотношение шаров и реакционной смеси 20 : 1). Горение инициировали вольфрамовой спиралью, нагреваемой прямым пропусканием тока. Синтез осуществляли в СВС-реакторе типа «бомба постоянного давления» ($V = 0,03$ м³, атмосфера аргона, $P = 0,5$ МПа). Возникающие во время синтеза газы затем барботировали через наполненную водой полимерную емкость для гидролиза газообразных фторидов. Образовавшуюся плавиковую кислоту нейтрализовали $CaCO_3$.

В силу интенсивного газовыделения в процессе горения СВС-продукты получали в виде высокопористых хрупких агломератов. Для предотвращения разрушения нановолокон продукты горения размалывали в валковой мельнице с использованием стального барабана и стальных шаров ($d = 12$ мм). Соотношение шаров и размалываемого материала составляло 10 : 1, частота вращения валков —

Таблица 1. Состав и адиабатическая температура исследованных реакционных смесей

Смесь	Состав, %				$C_2F_4 : C$	$T_{ад}, K$
	Si	C	C_2F_4	Ta		
1	53,03	9,09	37,88	—	0,5	2780
2	50,00	5,36	44,64	—	1,0	2813
3	44,21	3,16	52,63	—	2,0	2828
4	47,30	2,03	50,68	—	3,0	2834
1.1	43,92	6,27	26,14	23,66	0,5	2710
2.2	43,12	3,96	33,00	19,91	1,0	2825
3.3	39,32	2,41	40,12	18,15	2,0	2836
4.4	42,03	1,58	39,41	16,98	3,0	2842

60 об/мин, продолжительность размола — 1 ч. Суммарное натирание железа не превышало 0,5 %.

Для подготовки навесок и измерения потери массы образцов после горения применяли аналитические весы AND1 марки GR-202 (A&D, Япония) с точностью 10—4 г. Температуры горения смесей (T_r) измеряли вольфраморениевыми микротермопарами ВР5/ВР20.

Микроструктурные исследования проводили с использованием сканирующих электронных микроскопов «Hitachi 3400N» (Hitachi, Япония) и JSM7600F (Jeol, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа JEM2100 (Jeol, Япония). Образцы для просвечивающей электронной микроскопии изготавливали с помощью сфокусированного ионного пучка на установке «FEI Quanta 200 3D FIB» (FEI, Hillsboro, США). Фазовый анализ выполняли на установке «Rigaku MiniFlex» ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $2\theta = 10\div 110$ град).

Полученные порошки консолидировали на установке горячего прессования (ГП) DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) при давлении 40 МПа, температуре 1500 °С, времени спекания 10 мин, скорости нагрева 50 °С/мин.

Прочность на трехточечный изгиб (σ) и трещиностойкость (K_{Ic}) измеряли на установке LF-100KN (Walter + Bai, Швейцария) в соответствии с ISO 3325-5. Твердость по Виккерсу определяли на установке «Wolpert 600 MRD» (Wolpert, Нидерланды).

2. Результаты и их обсуждение

Состав поверхности углеродных волокон и микроструктура керамической матрицы в продуктах горения в значительной степени определялись

составом реакционной смеси и диаметром шихтовых брикетов. В зависимости от состава смеси и диаметра прессовок температура горения изменялась в интервале $T_r = 1300\div 2400$ К. Соответственно, данный интервал был выбран для термодинамической оценки реакционных механизмов горения.

2.1. Влияние состава реакционной смеси на механизм роста $\text{SiC}_{\text{нв}}$ и морфологию продуктов горения

2.1.1. Смесей $\text{C}_B/\text{Si}-\text{C}-\text{C}_2\text{F}_4$

Во всех исследованных смесях $\text{Si}-\text{C}-\text{C}_2\text{F}_4$ (см. табл. 1, составы 1—4) фронт горения ($T_r = 1320\div 1420$ К) распространялся в стационарном режиме со скоростью 0,3—0,6 мм/с. Методом РФА в продуктах горения выявлены высокотемпературная модификация $\beta\text{-SiC}$, низкотемпературная модификация $\alpha\text{-SiC}$ и непрореагировавший кремний.

Рис. 1 демонстрирует микроструктуру поверхности углеродных волокон (рис. 1, а) и матрицы SiC (рис. 1, б) в продуктах горения смесей $\text{Si}-\text{C}-\text{C}_2\text{F}_4$. Поверхность углеродных волокон лишь частично покрыта равноосными наночастицами $\beta\text{-SiC}_{\text{нч}}$. Керамическая матрица состоит из пористых агломератов размером 10—20 мкм, включающих закристаллизовавшиеся капли кремния и зерна SiC величиной 0,3—0,7 мкм. Исследование поверхности C_B методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис. 2) показало образование отдельных поликристаллических нановолокон $\beta\text{-SiC}$ длиной 100 нм и диаметром 15 нм, покрытых слоем аморфной фазы (предположительно углерода). Первичные кристаллиты $\beta\text{-SiC}$ формируются внутри аморфной матрицы, состоящей из Si и C. В систему не вводились катализаторы

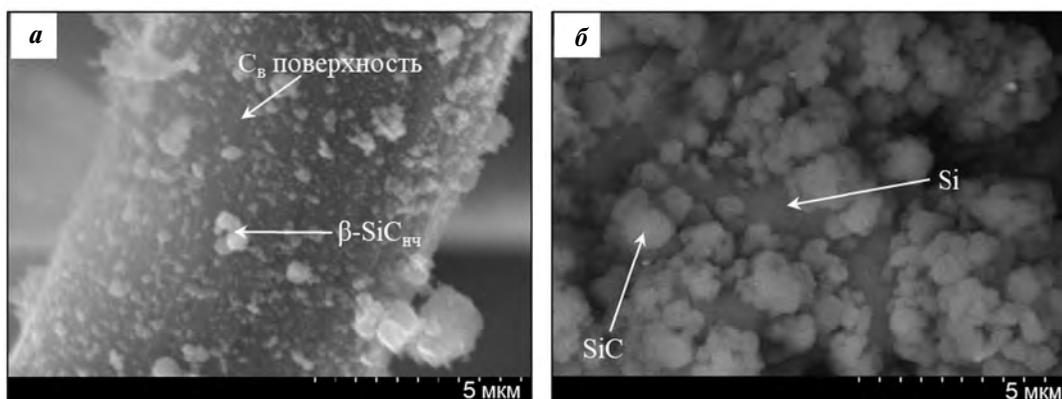


Рис. 1. Продукты горения смеси 2 (соотношение $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C} = 1$, $d = 15$ мм) с 5 % C_B . Представлены СЭМ-изображения поверхности волокон (а) и агломератов SiC в матрице (б)

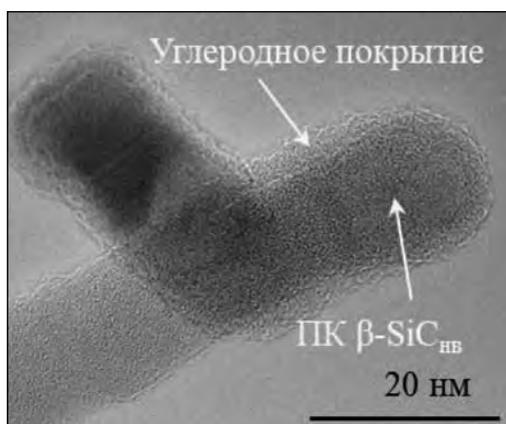
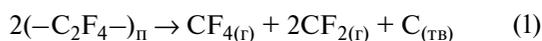


Рис. 2. ПЭМ-изображение ПК нановолокна β -SiC_{нв}

ры, и частично кристаллизованные нановолокна SiC не имеют на своем торце характерных каплевидных образований, что свидетельствует о росте данных нановолокон по механизму пар—кристалл (ПК). Соответственно, такие нановолокна обозначены как ПК β -SiC_{нв}.

В табл. 2 представлены температуры горения смесей Si—C—C₂F₄ и фазовый состав продуктов горения. В последних содержится значительное количество непрореагировавшего кремния, который способен взаимодействовать с углеродными волокнами при последующем горячем прессовании СВС-продуктов.

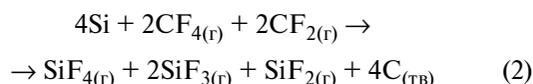
Предположительно, формирование β -SiC_{нч} и ПК β -SiC_{нв} на поверхности волокон C_в происходит по реакциям (1)—(5). В зоне прогрева полимеризованный тефлон (—C₂F₄—)_п плавится и разлагается с образованием газообразных реакционных димеров [20]:



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -212 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -282 \text{ кДж/моль}).$$

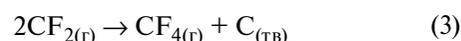
Газообразные CF₄ и CF₂ реагируют с Si с образованием фторидов кремния:



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -205 \text{ кДж/моль},$$

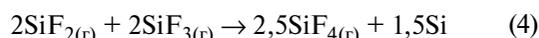
$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -145 \text{ кДж/моль}).$$

Поскольку тетрафторид кремния SiF_{4(g)} является наиболее термодинамически стабильным соединением в системе Si—C—F, то он при контакте с углеродными волокнами передает им часть тепловой энергии, не вступая в химическое взаимодействие. В то же время другие фториды (CF_{2(g)}, SiF_{2(g)} и SiF_{3(g)}) могут вступать в рекомбинационные реакции на поверхности C_в:



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -146 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -35 \text{ кДж/моль});$$



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -118 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -11 \text{ кДж/моль}).$$

В зависимости от температуры кремний в реакции (4) может находиться либо в твердом, либо в жидком состоянии. Наноструктуры карбида кремния на поверхности углеродных волокон и карбидокремниевой матрицы формируются в результате взаимодействия по реакции (5) кремния с углеродом, введенным в смесь в виде сажи либо образовавшимся по реакциям (1)—(3):



$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -63 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -34 \text{ кДж/моль}).$$

Таблица 2. Температура горения, фазовый состав продуктов реакции и массопотери при горении смесей 1–4 ($d = 15 \text{ мм}$)

Смесь	Состав, %			C ₂ F ₄ : C	T _г , К	Δm, %
	β-SiC	α-SiC	Si			
1	60	7	33	0,5	1320	4,7
2	63	7	30	1,0	1380	5,1
3	67	6	27	2,0	1430	8,4
4	81	3	16	3,0	1420	11,6

Таблица 3. Фазовый состав продуктов, температура горения и потеря массы образца для смеси 3 ($d = 10\text{--}30$ мм)

d , мм	Состав, %			$C_2F_4 : C$	T_r , К	Δm , %
	β -SiC	α -SiC	Si			
10	55	10	35		1310	4,7
15	67	6	27		1430	8,4
20	73	5	22	2	1490	11,2
25	91	—	9		1850	17,7
30	100	—	—		2190	24,8

Предположительно реакция (3) ответственна за формирование аморфного слоя углерода на поверхности ПК β -SiC_{нв}. Реакция (5) существенно менее экзотермична по сравнению с реакциями (1), (2). Поэтому, несмотря на близкие значения $T_{ад}$ (см. табл. 1), изменения соотношения $C_2F_4 : C$ в реакционных смесях (см. табл. 2) и диаметра прессовки (табл. 3) существенно повлияли на экспериментальную температуру горения (T_r) и потери массы при горении (Δm).

Продукты горения изученных смесей (см. табл. 2) содержали остаточный кремний (16—33 %), что свидетельствует о незавершенности реакций в волне горения вследствие низкой температуры горения. В смесях 1 и 2 не удалось инициировать процесс горения при диаметре прессовки $d < 15$ мм. Поэтому влияние диаметра прессовки на температуру горения и фазовый состав продуктов было исследовано на смеси 3.

При $d = 25$ и 30 мм содержание остаточного кремния в продуктах горения значительно снижается, а потери массы возрастают (см. табл. 3). Изменение соотношения $C_2F_4 : C$ в диапазоне 0,5—2,0 (см. табл. 2) не повлияло на структуру продуктов горения и не привело к образованию наноструктур карбида кремния на поверхности углеродных волокон.

Перенос кремния через газовую фазу может осуществляться только посредством SiF_2 и SiF_3 , но среди фторидов кремния низшие фториды составляют не более 5 % (остальные 95 % — это SiF_4). После формирования SiF_4 не происходит его взаимодействия с Si и C, фториды кремния не могут сформировать замкнутый газотранспортный цикл наподобие цикла Будуара—Белла [21, 22].

Таким образом, хотя отдельные наночастицы SiC и поликристаллические нановолокна SiC образовались на поверхности C_B , их совокупный объем и вклад в шероховатость поверхности C_B ос-

тается незначительным (см. рис. 1, а). Кроме того, низкая кристалличность ПК β -SiC_{нв} не позволила получить прирост прочности и модуля упругости консолидированной методом горячего прессования керамики. Рост нановолокон можно стимулировать путем активизации механизма «пар—жидкость—кристалл» (ПЖК). С этой целью в реакционные смеси в качестве катализатора вводился порошок тантала.

2.1.2. Смеси $C_B/Si-C-C_2F_4-Ta$

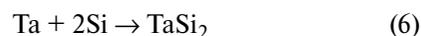
В большинстве случаев рост наноструктур SiC стимулируют с помощью добавок металлов группы железа, но эти металлы легкоплавкие и быстро окисляются, что негативно отражается на высокотемпературных свойствах композита. Введение в состав керамоматричного композита легирующей добавки $TaSi_2$ повышает механические свойства и стойкость к окислению [23—28]. Осуществимость данного подхода косвенно подтверждается сообщениями об использовании вольфрама в качестве катализатора роста нановолокон нитрида кремния Si_3N_4 [29].

Ожидается, что влияние тантала на процесс горения будет трехфакторным:

1) тантал взаимодействует с Si по реакции (6), образуя эвтектику $TaSi_2-Si$ и стимулируя рост нановолокон SiC_{нв} по механизму ПЖК;

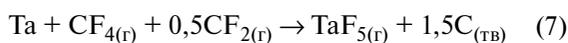
2) тантал взаимодействует с газообразными фторидами (реакции (7) и (8)) с формированием TaF_5 , который по реакции (9) взаимодействует с Si, образуя $TaSi_2$;

3) реакция между формирующимся $TaSi_2$ и CF_4 приводит к образованию $SiF_{2(g)}$ (реакция (10)), который участвует в газотранспортном переносе кремния (реакция (4)).



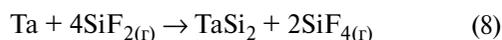
$$(\Delta G_{1300\text{ К}} = -89 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400\text{ К}} = -30 \text{ кДж/моль});$$



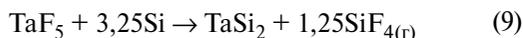
$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -838 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -707 \text{ кДж/моль});$$



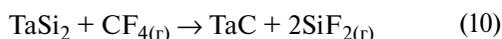
$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -438 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -40 \text{ кДж/моль});$$



$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -299 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -207 \text{ кДж/моль});$$



$$(\Delta G_{1300 \text{ К}} = -569 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta G_{2400 \text{ К}} = -785 \text{ кДж/моль}).$$

Эксперименты показали, что введение в реакционные смеси тантала действительно стимулирует рост $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ на поверхности $\text{C}_\text{в}$. Изменение диаметра прессовок (табл. 3) и соотношения $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$ (табл. 4) оказывало значительное влияние на структуру и фазовый состав продуктов горения.

Продукты горения смесей 3.3 и 4.4 не содержали остаточного кремния, но для состава 4.4 отмечены повышенное содержание TaC и рост потери массы

образца. Влияние диаметра прессовок исследовано на примере смеси состава 3.3 (табл. 5).

На рис. 3 показана микроструктура поверхности $\text{C}_\text{в}$ и керамической матрицы в продуктах горения смеси 1.1 (соотношение $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C} = 0,5$). Образующиеся на поверхности $\text{C}_\text{в}$ зерна карбида кремния $\text{SiC}_{\text{НЧ}}$ (20–40 нм) (рис. 3, а) сливаются в непрерывное покрытие. Наночастицы имеют структуру $\beta\text{-SiC}$. Сверху этого слоя формируются нановолокна $\beta\text{-SiC}_{\text{НВ}}$ (рис. 3, б). При этом керамическая матрица (рис. 3, в) состоит преимущественно из сравнительно крупных зерен TaSi_2 (4–6 мкм) и SiC (0,5–3,0 мкм). В матрице продуктов горения образование нановолокон $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ не наблюдалось.

Рис. 3, а и б показывают, что нановолокна $\beta\text{-SiC}_{\text{НВ}}$ содержат на торцах каплевидные частицы TaSi_2 . Это признак роста нановолокон по механизму ПЖК.

Рост соотношения $\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$ от 0,5 до 2,0 (смесь 3.3) приводит к увеличению температуры горения (см. табл. 3) и стимулирует образование реакционных газов во фронте горения. Совокупность данных факторов вызывает интенсификацию роста монокристаллических нановолокон $\beta\text{-SiC}_{\text{НВ}}$ по механизму ПЖК. $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ теперь полностью покрывают поверхность волокна $\text{C}_\text{в}$ (рис. 4, а) и опутывают многочисленные агломераты нанозерен SiC и TaSi_2 . ПЭМ отдельных $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ показывает кристал-

Таблица 4. Фазовый состав продуктов реакции, температура горения и потери массы образца при горении смесей составов 1.1–4.4 ($d = 15$ мм)

Состав	Состав, %				$\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$	$T_\text{г}$, К	Δm , %
	$\beta\text{-SiC}$	Si	TaSi_2	TaC			
1.1	64	11	21	3	0,5	1510	6,2
2.2	71	5	19	5	1,0	1600	8,9
3.3	88	–	17	6	2,0	1730	13,7
4.4	75	–	13	12	3,0	1890	19,9

Таблица 5. Фазовый состав продуктов реакции, температура горения и потери массы образцов при горении смеси состава 3.3 ($d = 10\div 30$ мм)

d , мм	Состав, %				$\text{C}_2\text{F}_4 : \text{C}$	$T_\text{г}$, К	Δm , %
	$\beta\text{-SiC}$	Si	TaSi_2	TaC			
10	69	7	20	4	2,0	1650	8,3
15	87	–	17	7		1730	13,7
20	75	–	14	9		1940	15,7
25	76	–	11	13		2180	19,3
30	73	–	10	17		2340	26,4

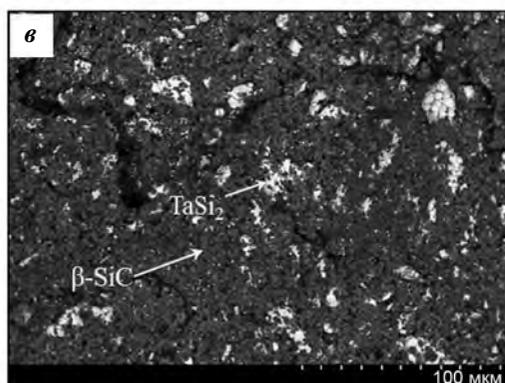
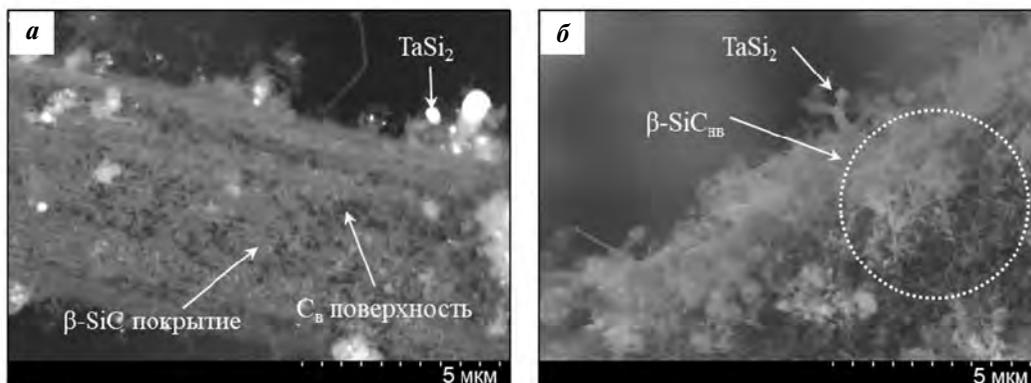


Рис. 3. Продукты горения смеси 1.1 ($d = 15$ мм) с 5 % C_B

Представлены СЭМ-изображения поверхности волокон (а, б) и керамической матрицы (в)

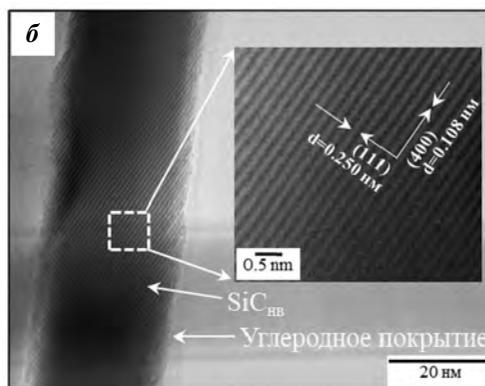
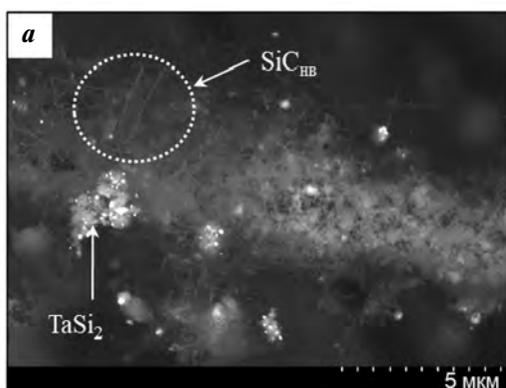


Рис. 4. Продукты горения смеси 3.3 ($d = 15$ мм) с 5 %-ным углеродным волокном

а – СЭМ-изображение поверхности углеродных волокон, покрытых SiC_{HB}
 б – ПЭМ-изображение объема отдельных нановолокон $\beta-SiC_{HB}$
 в – ПЭМ-изображение нановолокон $\beta-SiC_{HB}$ с агломератами $SiC-TaSi_2$



лическую решетку с высокой степенью совершенства, постоянным диаметром и отсутствием дефектов упаковки или микродвойников (рис. 4, б). Такие дефекты часто возникают в $\beta-SiC_{HB}$ и мо-

гут привести к ухудшению механических свойств наноструктур [1, 30–39]. Некоторые нановолокна подвергаются разветвлению вследствие двойникования (рис. 4, в). Поверхность SiC_{HB} покрыта

сплошным углеродным нанослоем, который толще на выпуклостях и вогнутостях $\text{SiC}_{\text{нв}}$.

В продуктах горения смеси 3.3 нановолокна $\beta\text{-SiC}_{\text{нв}}$ формируются как в керамической матрице, так и на поверхности углеродных волокон, что позволяет предположить возможность двойного упрочнения, возникающего при армировании поверхности раздела $\text{C}_\text{в}$ -матрицы и самой керамической матрицы. Кроме того, микроструктура керамической матрицы получилась более мелкозернистой по сравнению с вариантом 1.1 — размер зерен TaSi_2 и SiC уменьшился с 2—5 мкм до субмикронных размеров.

Введение в реакционную смесь тантала повысило температуру горения и ускорило образование нановолокон карбида кремния на поверхности углеродных волокон и зерен SiC-TaSi_2 . Эти изменения могут быть объяснены эффектом введения дополнительного реакционного механизма и более высокой температурой горения. Рост $T_\text{г}$ смещает равновесие в газовой фазе в сторону образования SiF_2 и SiF_3 .

Согласно термодинамическим расчетам, в низкотемпературном режиме горения ($T_\text{г} = 1300 \pm 1600$ К) суммарное содержание $\text{SiF}_2 + \text{SiF}_3$ составляет менее 7 %, тогда как в высокотемпературном режиме ($T_\text{г} \approx 2400$ К) оно возрастает до 88 %. Существует множество способов управления температурой горения: разбавление смеси инертным наполнителем, изменение размеров прессовок реакционных смесей, предварительное механическое активирование смеси, подогрев смеси от внешнего источника. В данной работе температурой горения управляли путем изменения диаметра прессовок и содержания $\text{C}_\text{в}$ (волокон углерода действуют в качестве инертного разбавителя).

2.2. Механизм роста $\text{SiC}_{\text{нв}}$ в волне горения

Предыдущие исследования (см. разд. 2.1) показали, что нановолокна SiC растут преимущественно на поверхности углеродных волокон $\text{C}_\text{в}$. При оптимальных условиях ($T_\text{г} \approx 1700$ К) скорость роста близка к 10 мкм/с. Нановолокна диаметром 15—40 нм и длиной 15—20 мкм не содержат видимых дефектов кристаллической решетки, за исключением двойникования.

Прочность нановолокон $\text{SiC}_{\text{нв}}$ повышается с уменьшением диаметра [40—47]. Таким образом, нановолокна диаметром 15—45 нм и высокой степенью совершенства кристаллической структуры

могут обладать прочностью на разрыв до 60 ГПа и модулем Юнга до 1500 ГПа [48, 49].

Диаметр нановолокон зависит, в первую очередь, от размера зародыша — нанокластера TaSi_2 (рис. 5). Рост $\text{SiC}_{\text{нв}}$ по механизму ПЖК начинается с адсорбции фторидов Ta, Si и C на поверхность нанокластера, что приводит к образованию капель эвтектики $\text{TaSi}_2\text{-Si}$. Фаза SiC может сосуществовать с TaSi_2 вплоть до $T = 1900$ К [50]. Потеря фазовой стабильности на поверхности раздела и роста по причине перегрева, предположительно, обуславливает верхний предел формирования $\text{SiC}_{\text{нв}}$.

Продолжающаяся адсорбция Si и C приводит к пересыщению капли расплава и инициирует кристаллизацию SiC , тем самым возвращая систему к равновесию. Таким образом, возникает диффузионный поток между поверхностью капли и поверхностью роста нановолокна. Капля-катализатор имеет сферическую форму из-за действия сил поверхностного натяжения (рис. 5, а). Рост нановолокон происходит за счет присоединения атомов на ступеньках роста на поверхности раздела жидкость—кристалл [51].

Направленный рост нановолокон возможен только в том случае, если адсорбция паров происходит на поверхности капли $\text{TaSi}_2\text{-Si}$, а не на поверхности $\text{SiC}_{\text{нв}}$. Эта избирательность реализуется, по-видимому, за счет образования аморфного слоя углерода толщиной 0,5—1,0 нм (рис. 5, а), который блокирует адсорбцию при достаточно низких температурах. Нарушение этого механизма блокировки при повышенных температурах может также влиять на верхний температурный предел образования $\text{SiC}_{\text{нв}}$. Вдобавок пленка аморфного углерода на поверхности $\text{SiC}_{\text{нв}}$ повышает адгезию нановолокон к матрице при спекании [1, 52, 53].

Кинетика роста нановолокон определяется давлением, скоростью истечения, температурой и составом газовых реагентов. Первичной движущей силой процесса роста по механизму ПЖК является пересыщение расплава [54—57], а кинетика осевого роста контролируется диффузионными процессами на поверхности раздела пар—жидкость [58—60].

Необычно быстрый рост $\text{SiC}_{\text{нв}}$ в волне горения предположительно является результатом ускоренного термически активированного каталитического разложения газообразных прекурсоров в присутствии температурных градиентов. В этом случае понижается энергетический барьер диссоциативной адсорбции газовых реагентов на по-

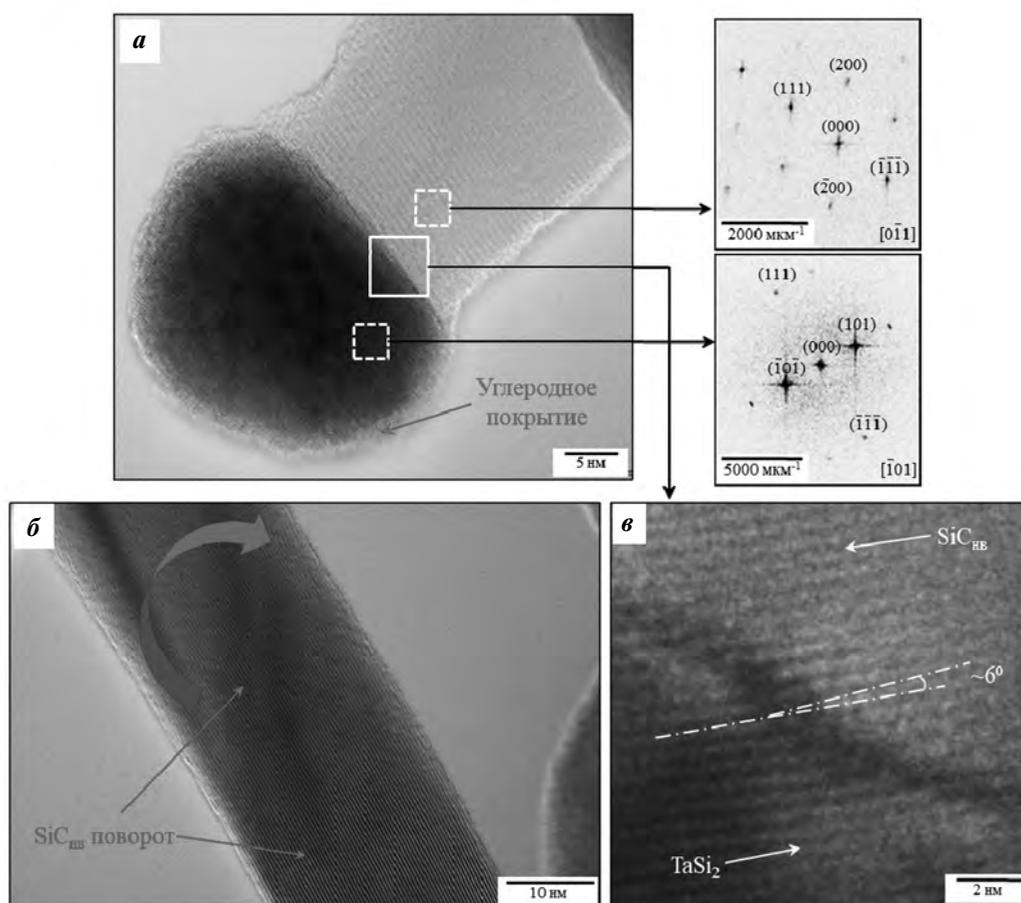


Рис. 5. ПЭМ-изображение верхней части волокна $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ с частицей TaSi_2 и соответствующие спектры локальной дифракции электронов (а), ПЭМ-изображение вращающегося вокруг оси роста $\text{SiC}_{\text{НВ}}$ (б) (продукты горения смеси 3.3, $d = 15$ мм); ПЭМ-изображение границы раздела $\text{TaSi}_2/\text{SiC}_{\text{НВ}}$ (в)

верхности капли эвтектики, и диффузия газов в направлении температурных градиентов создает повышенную концентрацию реагентов рядом с верхушками нановолокон [61]. Ускорение разложения газообразных реагентов на границе раздела газ—жидкость приводит к локальному повышению химических потенциалов и ускоряет диффузию в капле катализатора.

Кристаллографическое направление роста нановолокон, в случае роста по механизму ПЖК в изотермических условиях, определяется углом смачивания на трехфазной границе [62—64]. Однако в присутствии температурного градиента флуктуации химического потенциала на границе раздела приводят к росту нановолокна перпендикулярно температурному градиенту [65]. Хаотичность термических и композиционных потоков реакционных газов во фронте горения должна вызывать существенные напряжения в растущих $\text{SiC}_{\text{НВ}}$.

Нановолокна известны своей способностью к радиальной релаксации напряжений. Ниже определенных критических диаметра и длины этот механизм релаксации значительно повышает уровень напряжений, которые кристаллическая решетка может релаксировать без образования дефектов [66—68]. По-видимому, исследуемые нановолокна SiC релаксируют напряжения, возникающие по причине несоответствия кристаллических решеток SiC и TaSi_2 (~6 %, см. рис. 5, в) и за счет температурных градиентов, посредством вращения вокруг оси роста, а не формирования дефектов кристаллической решетки (рис. 5, б). Вращение изменяет межплоскостные расстояния в решетке 3C—SiC , но вдали от границы раздела TaSi_2/SiC кристаллическая решетка нановолокон восстанавливает свои нормальные параметры. Бездефектная поверхность раздела SiC/TaSi_2 предотвращает образование узлов рядом с верхушкой нановолокон [68].

2.3. Структура и свойства композита с 30 % C_B , полученного горячим прессованием продуктов горения

Желаемый упрочняющий эффект $SiC_{нв}$ может быть не достигнут, если нановолокна не образуют прочной связи с керамической матрицей или теряют свою структурную целостность из-за рекристаллизации. Горячее прессование продуктов горения (смесь 3.3 + 30 об.% C_B , $d = 20$ мм) при температуре 1500 °С позволило получить комплексно упрочненные дискретно армированные $C_B/SiC_{нв}$ керамоматричные композиты $SiC-TaSi_2$ с относительной плотностью 97 ± 1 %, твердостью $19 \pm \pm 0,4$ ГПа, прочностью на 3-точечный изгиб $\sigma = 420 \pm 70$ МПа и трещиностойкостью $K_{Ic} = 12,5 \pm \pm 1,2$ МПа·м^{1/2}. В табл. 6 приведено сравнение свойств полученных КМК с известными аналогами.

Комплексное упрочнение дискретными волокнами $C_B-SiC_{нв}$ привело к увеличению трещи-

нотойкости в 2 раза (см. табл. 6) по сравнению с неупрочненными образцами $SiC-TaSi_2$, исследованными в [40, 41]. Прямое сравнение с другими материалами затруднено в силу различий в методах получения, марках и концентрациях используемых волокон, методик измерения и т.д. Тем не менее в сравнении с композитами $C_B-SiC_{нв}/SiC$ полученными горячим прессованием порошковых смесей [69], синтезированные горением композиты $C_B-SiC_{нв}/SiC-TaSi_2$ оказались существенно более прочными и трещиностойкими (на ~40 и 90 % соответственно). В то же время дискретно упрочненные керамики уступают по своим механическим свойствам (в особенности трещиностойкости) керамикам с тканым каркасом из углеродного волокна (см. табл. 6).

На поверхности излома отдельные нановолокна $SiC_{нв}$ различимы в керамической матрице вокруг углеродных волокон (рис. 6). Нановолокна прочно связаны с окружающими керамическими частицами, в результате чего прочность границы разде-



Рис. 6. СЭМ-изображение излома в образце $SiC-TaSi_2$, упрочненном $C_B/in situ SiC_{нв}$ (смесь 3.3, 30 об.% C_B , $d = 15$ мм)

Таблица 6. Сравнение механических свойств керамических композитов

Материал (упрочнитель/матрица)	Относительная плотность, %	Прочность на изгиб, МПа	Трещиностойкость K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Литер. источник
30 об.% дискретные $C_B + in situ SiC_{нв}/SiC-TaSi_2$	97	420 ± 70	$12,5 \pm 1,2$	Данная работа
$SiC-TaSi_2$ (без волокон)	97	—	$6,6 \pm 0,2$	[40, 41]
Дискретные $C_B + CVD SiC_{нв}/SiC$	94–99	220–300	4,8–6,5	[69]
80 об.% тканые $C_B + CVD SiC_{нв}/SiC$	90	375 ± 17	$16,2 \pm 1,3$	[13]
40 об.% тканые SiC_B/SiC	92	380 ± 113	$9,5 \pm 1,5$	[1]
40 об.% тканые $SiC_B + CVD SiC_{нв}/SiC$	97	660 ± 77	$16,3 \pm 3,3$	[1]

ла $C_B-SiC_{HB}/SiC-TaSi_2$ оказалась выше, чем прочность самой керамической матрицы. В результате вытягивание углеродных волокон в значительной степени подавляется.

Выводы

1. Предложен новый способ получения керамических композитов, комплексно армированных углеродными волокнами (C_B) и *in situ* нановолокнами карбида кремния SiC_{HB} . Тантал предложен в качестве высокотемпературного катализатора для роста SiC_{HB} на поверхности C_B и в матрице $SiC-TaSi_2$ по механизму «пар—жидкость—кристалл».

2. Выращенные в волне горения волокна SiC_{HB} диаметром 15—40 нм достигали в длину 15—20 мкм, имели высокую кристалличность и бездефектную границу раздела $TaSi_2/SiC_{HB}$ (несоответствие решеток ~6 %). Нановолокна релаксируют механические напряжения во время роста за счет вращения вдоль направления роста.

3. Оптимальная температура горения для роста SiC_{HB} составляет 1700 К при соотношении $C_2F_4 : C = 2$. Нижний порог роста SiC_{HB} определяется снижением выхода реакционно-способных фторидов, тогда как более высокий порог обусловлен отказом механизма блокировки адсорбции на поверхности нановолокон и дестабилизацией капли $TaSi_2 + Si$.

4. Горячим прессованием получены дискретно армированные волокнами C_B/SiC_{HB} композиты с керамической матрицей $SiC-TaSi_2$, имеющие относительную плотность 98 %, твердость 19 ГПа, прочность на изгиб 420 МПа, трещиностойкость $12,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Установлено увеличение прочности границы раздела $C_B-SiC_{HB}/SiC-TaSi_2$, в результате которого вытягивание углеродных волокон из матрицы в значительной степени подавляется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 19-19-00117 «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами».

Литература/References

1. Yang W., Araki H., Tang C., Thaveethavorn S., Kohyama A., Suzuki H., Noda T. Single-crystal SiC nanowires with a thin carbon coating for stronger and tougher ceramic composites. *Adv. Mater.* 2005. Vol. 17. Iss. 12. P. 1519—1523.
2. Marshall D.B., Evans A.G. Failure mechanisms in ceramic-fiber/ceramic-matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1985. Vol. 68. Iss. 5. P. 225—231.
3. Infed F., Handrick K., Lange H., Steinacher A., Weiland S., Wegmann C. Development of thermal protective seal for hot structure control surface actuator rod. *Acta Astronautica.* 2012. Vol. 70. P. 122—138.
4. Christin F. CMC materials for space и aeronautical applications. Ed. W. Krenkel. In: *Ceramic Matrix Composites*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 327—351.
5. Evans A.G., Marshall D.B. Overview no. 85. The mechanical behavior of ceramic matrix composites. *Acta Metall.* 1989. Vol. 37. Iss. 10. P. 2567—2583.
6. Becher P.F., Hsueh C.-H., Angelini P., Tiegs T.N. Toughening behavior in whisker-reinforced ceramic matrix composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. Vol. 71. Iss. 12. P. 1050—1061.
7. Vedrtnam A., Sharma S.P. Study on the performance of different nano-species used for surface modification of carbon fiber for interface strengthening. *Composites, A: Appl. Sci. Manuf.* 2019. Vol. 125. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.105509.
8. Schneck T.K., Brück B., Schulz M., Spörl J.M., Hermantz F., Clauß B., Mueller W.M., Heidenreich B., Koch D., Horn S., Buchmeiser M.R. Carbon fiber surface modification for tailored fiber-matrix adhesion in the manufacture of C/C—SiC composites. *Composites, A: Appl. Sci. Manuf.* 2019. Vol. 120. P. 64—72.
9. Tiwari S., Bijwe J. Surface treatment of carbon fibers: A review. *Procedia Technol.* 2014. Vol. 14. P. 505—512.
10. Wang Z., Huang X., Xian G., Li H. Effects of surface treatment of carbon fiber: Tensile property, surface characteristics, and bonding to epoxy. *Polymer Composites.* 2016. Vol. 37. Iss. 10. P. 2921—2932.
11. Park S.-J., Meng L.-Y. Surface treatment and sizing of carbon fibers. *Carbon Fibers.* 2014. P. 101—133.
12. Zhang X., Li S., Pan D., Pan B., Kondoh K. Microstructure and synergistic-strengthening efficiency of CNT_s-SiC_p dual-nano reinforcements in aluminum matrix composites. *Composites, A: Appl. Sci. Manuf.* 2018. Vol. 105. P. 87—96.
13. He F., Liu Y., Tian Z., Zhang C., Ye F., Cheng L., Zhang L. Carbon fiber/SiC composites modified SiC nanowires with improved strength and toughness. *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 734. P. 374—384.
14. Wang H.-f., Bi Y.-b., Zhou N.-s., Zhang H.-j. Preparation and strength of SiC refractories with in situ β -SiC whiskers as bonding phase. *Ceram. Int.* 2016. Vol. 42. Iss. 1. P. 727—733.
15. Li J., Sha J., Dai J., Lv Z., Shao J., Wang S., Zhang Z. Fabrication and characterization of carbon-bonded carbon fib-

- er composites with *in-situ* grown SiC nanowires. *Carbon*. 2017. Vol. 118. P. 148—155.
16. Fu Q., Wang L., Tian X., Shen Q. Effects of thermal shock on the microstructures, mechanical and thermophysical properties of SiC_{nfs}-C/C composites. *Composites, B: Eng.* 2019. Vol. 164. P. 620—628.
 17. He F., Liu Y., Tian Z., Zhang C., Ye F., Cheng L., Zhang L. Improvement of the strength and toughness of carbon fiber/SiC composites via chemical vapor infiltration-grown SiC nanowire interphases. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44. Iss. 2. P. 2311—2319.
 18. Kolasinski K.W. Catalytic growth of nanowires: Vapor-liquid-solid, vapor-solid-solid, solution-liquid-solid and solid-liquid-solid growth. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2006. Vol. 10. Iss. 3-4. P. 182—191.
 19. Nersisyan G.A., Nikogosov V.N., Kharatyan S.L., Merzhanov A.G. Chemical transformation mechanism and combustion regimes in the system silicon-carbon-fluoroplastic. *Combust. Explos. Shock Waves*. 1991. Vol. 27. Iss. 6. P. 720—724.
 20. Duus H.C. Thermochemical studies on fluorocarbons. Heat of formation of CF₄, C₂F₄, C₃F₆, C₂F₄ dimer, and C₂F₄ polymer. *Ind. Eng. Chem.* 1955. Vol. 47. Iss. 7. P. 1445—1449.
 21. Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Rev.* 2017. Vol. 62. Iss. 4. P. 203—239.
 22. Concise encyclopedia of combustion synthesis: History, theory, technology, and products. Eds I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Levashov, Yu. Maksimov, A. Mukasyan, A. Rogachev. Elsevier, 2017.
 23. Sciti D., Silvestroni L., Celotti G., Melandri C., Guicciardi S. Sintering and mechanical properties of ZrB₂-TaSi₂ and HfB₂-TaSi₂ ceramic composites. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 10. P. 3285—3291.
 24. Talmy I.G., Zaykoski J.A., Opeka M.M. High-temperature chemistry and oxidation of ZrB₂ ceramics containing SiC, Si₃N₄, Ta₅Si₃, and TaSi₂. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 7. P. 2250—2257.
 25. Xiaohong S., Xierong Z., Hejun L., Qiangang F., Jizhao Z. TaSi₂ oxidation protective coating for SiC coated carbon/carbon composites. *Rare Metal Mater. Eng.* 2011. Vol. 40. Iss. 3. P. 403—406.
 26. Peng F., Speyer R.F. Oxidation Resistance of fully dense ZrB₂ with SiC, TaB₂, and TaSi₂ additives. *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 91. Iss. 5. P. 1489—1494.
 27. Du B., Hong C., Qu Q., Zhou S., Liu C., Zhang X. Oxidative protection of a carbon-bonded carbon fiber composite with double-layer coating of MoSi₂-SiC whisker and TaSi₂-MoSi₂-SiC whisker by slurry method. *Ceram. Int.* 2017. Vol. 43. Iss. 12. P. 9531—9537.
 28. Wang S., Xu C., Ding Y., Zhang X. Thermal shock behavior of ZrB₂-SiC composite ceramics with added TaSi₂. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2013. Vol. 41. P. 507—516.
 29. Xia M., Ge C. Morphological control of tungsten-assisted β-Si₃N₄ nanowhiskers: Synthesis, mechanical and photoluminescence properties. *Chem. Phys. Lett.* 2012. Vol. 525—526. P. 92—96.
 30. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Appl. Phys. Lett.* 1964. Vol. 4. Iss. 5. P. 89—90.
 31. Ishiyama T., Nakagawa S., Wakamatsu T. Growth of epitaxial silicon nanowires on a Si substrate by a metal-catalyst-free process. *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. P. 30608.
 32. Hannon J.B., Kodambaka S., Ross F.M., Tromp R.M. The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires. *Nature*. 2006. Vol. 440. P. 69—71.
 33. Hofmann S., Sharma R., Wirth C.T., Cervantes-Sodi F., Ducati C., Kasama T., Dunin-Borkowski R.E., Drucker J., Bennett P., Robertson J. Ledge-flow-controlled catalyst interface dynamics during Si nanowire growth. *Nature*. 2008. Vol. 7. P. 372—375.
 34. Zhang Y., Wang N., Gao S., He R., Miao S., Liu J., Zhu J., Zhang X. A simple method to synthesize nanowires. *Chem. Mater.* 2002. Vol. 14. Iss. 8. P. 3564—3568.
 35. Hu P., Dong S., Zhang X., Gui K., Chen G., Hu Z. Synthesis and characterization of ultralong SiC nanowires with unique optical properties, excellent thermal stability and flexible nanomechanical properties. *Sci. Rep.* 2017. Vol. 7. Iss. 1. P. 3011.
 36. Pujar V.V., Cawley J.D. Effect of stacking faults on the X-ray diffraction profiles of β-SiC powders. *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. Vol. 78. Iss. 3. P. 774—782.
 37. Liu Z., Kong Q.-Q., Chen C.-M., Zhang Q., Hu L., Li X.-M., Han P.-D., Cai R. From two-dimensional to one-dimensional structures: SiC nano-whiskers derived from graphene via a catalyst-free carbothermal reaction. *RSC Adv.* 2015. Vol. 5. Iss. 8. P. 5946—5950.
 38. Dai J., Sha J., Shao J., Zu Y., Lei M., Flauder S., Langhof N., Krenkel W. In-situ growth of SiC nanostructures and their influence on anti-oxidation capability of C/SiC composites. *Corros. Sci.* 2017. Vol. 124. P. 71—79.
 39. Wu R., Yang Z., Fu M., Zhou K. In-situ growth of SiC nanowire arrays on carbon fibers and their microwave absorption properties. *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 687. P. 833—838.
 40. Vorotilo S., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A. Self-propagating high-temperature synthesis of nanocomposite ceramics TaSi₂-SiC with hierarchical structure and superior properties. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. Iss. 2. P. 433—443.
 41. Bondarev A.V., Vorotilo S., Shchetinin I.V., Levashov E.A.,

- Shtansky D.V.* Fabrication of Ta—Si—C targets and their utilization for deposition of low friction wear resistant nanocomposite Si—Ta—C—(N) coatings intended for wide temperature range tribological applications. *Surf. Coat. Technol.* 2019. Vol. 359. P. 342—353.
42. *Laurila T., Zeng K., Kivilahti J.K., Molarius J., Suni I.* TaC as a diffusion barrier between Si and Cu. *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 91. Iss. 8. P. 5391—5399.
 43. *Zhu Y., Xu F., Qin Q.Q., Fung W.Y., Lu W.* Mechanical properties of vapor-liquid-solid synthesized silicon nanowires. *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. Iss. 11. P. 3934—3939.
 44. *Zhu Y., Qin Q.Q., Xu F., Fan F.R., Ding Y., Zhang T., Wiley B.J., Wang Z.L.* Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: In situ experiments. *Phys. Rev. B.* 2012. Vol. 85. Iss. 4. P. 045443.
 45. *Richter G., Hillerich K., Gianola D.S., Mönig R., Kraft O., Volkert C.A.* Ultrahigh strength single crystalline nanowhiskers grown by physical vapor deposition. *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. Iss. 8. P. 3048—3052.
 46. *Agrawal R., Peng B., Espinosa H.D.* Experimental-computational investigation of ZnO nanowires strength and fracture. *Nano Lett.* 2009. Vol. 9. Iss. 12. P. 4177—4183.
 47. *He M.-R., Zhu J.* Defect-dominated diameter dependence of fracture strength in single-crystalline ZnO nanowires: In situ experiments. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2011. Vol. 83. Iss. 16. P. 161302.
 48. *Mehan R.L., Herzog J.A.* In whisker technology. Ed. A.P. Levitt. Wiley: New York, 1970.
 49. *Cheng G., Chang T.-H., Qin Q., Huang H., Zhu Y.* Mechanical properties of silicon carbide nanowires: effect of size-dependent defect density. *Nano Lett.* 2014. Vol. 14. Iss. 2. P. 754—758.
 50. *Gusev A.I.* Phase equilibria in M—X—X' and M—Al—X ternary systems (M = transition metal; X, X' = B, C, N, Si) and the crystal chemistry of ternary compounds. *Russ. Chem. Rev.* 1996. Vol. 65. Iss. 5. P. 407—451.
 51. *Gudixsen M.S., Lieber C.M.* Diameter-selective synthesis of semiconductor nanowires. *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122. Iss. 36. P. 8801—8802.
 52. *Grosse Y., Loomis D., Guyton K.Z., Lauby-Secretan B., El Ghissassi F., Bouvard V., Benbrahim-Tallaa L., Guha N., Scoccianti C., Mattock H., Straif K.* Carcinogenicity of fluoroedenite, silicon carbide fibres and whiskers, and carbon nanotubes. *Lancet Oncol.* 2014. Vol. 15. Iss. 13. P. 1427—1428.
 53. *Rodil S.E., Olivares R., Arzate H., Muhl S.* Biocompatibility, cytotoxicity and bioactivity of amorphous carbon films. *Top. Appl. Phys.* 2006. Vol. 100. P. 55—75.
 54. *Huang Y., Duan X., Wei Q., Lieber C.M.* Directed assembly of one-dimensional nanostructures into functional networks. *Science.* 2001. Vol. 291. Iss. 5504. P. 630—633.
 55. *Whang D., Jin S., Wu Y., Lieber C.M.* Large-scale hierarchical organization of nanowire arrays for integrated nanosystems. *Nano Lett.* 2003. Vol. 3. Iss. 9. P. 1255—1259.
 56. *Javey A., Nam S., Friedman R.S., Yan H., Lieber C.M.* Layer-by-layer assembly of nanowires for three-dimensional, multifunctional electronics. *Nano Lett.* 2007. Vol. 7. Iss. 3. P. 773—777.
 57. *Coltrin M.E., Kee R.J., Evans G.H.* A mathematical model of the fluid mechanics and gas-phase chemistry in a rotating disk chemical vapor deposition reactor. *J. Electrochem. Soc.* 1989. Vol. 136. Iss. 3. P. 819—829.
 58. *Givargizov E.I.* Fundamental aspects of VLS growth. *J. Cryst. Growth.* 1975. Vol. 31. P. 20—30.
 59. *Kim B.J., Tersoff J., Kodambaka S., Reuter M.C., Stach E.A., Ross F.M.* Kinetics of individual nucleation events observed in nanoscale vapor-liquid-solid growth. *Science.* 2008. Vol. 322. Iss. 5904. P. 1070—1073.
 60. *Kodambaka S., Tersoff J., Reuter M.C., Ross F.M.* Diameter-independent kinetics in the vapor-liquid-solid growth of Si nanowires. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 96. Iss. 9. P. 096105.
 61. *Kempers L.J.T.M.* A comprehensive thermodynamic theory of the soret effect in a multicomponent gas, liquid, or solid. *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. Iss. 14. P. 6330—6341.
 62. *Ross F.M., Tersoff J., Reuter M.C.* Sawtooth faceting in silicon nanowires. *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. Iss. 14. P. 146104.
 63. *Wu Y., Cui Y., Huynh L., Barrelet C.J., Bell D.C., Lieber C.M.* Controlled growth and structures of molecular-scale silicon nanowires. *Nano Lett.* 2004. Vol. 4. Iss. 3. P. 433—436.
 64. *Schmidt V., Senz S., Gösele U.* Diameter-dependent growth direction of epitaxial silicon nanowires. *Nano Lett.* 2005. Vol. 5. Iss. 5. P. 931—935.
 65. *Lee G., Woo Y.S., Yang J.-E., Lee D., Kim C.-J., Jo M.-H.* Directionally integrated VLS nanowire growth in a local temperature gradient. *Angew. Chem.* 2009. Vol. 48. Iss. 40. P. 7366—7370.
 66. *Johansson J., Dick K.A.* Recent advances in semiconductor nanowire heterostructures. *Cryst. Eng. Comm.* 2011. Vol. 13. Iss. 24. P. 7175—7184.
 67. *Chuang L.C., Moewe M., Chase C., Kobayashi N.P., Chang-Hasnain C., Crankshaw S.* Critical diameter for III—V nanowires grown on lattice-mismatched substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 90. Iss. 4. P. 043115.
 68. *Cirlin G.E., Dubrovskii V.G., Soshnikov I.P., Sibirev N.V., Samsonenko Y.B., Bouravleuv A.D., Harmand J.C., Glas F.* Critical diameters и temperature domains for MBE growth of III—V nanowires on lattice mismatched substrates. *Phys. Status Solidi (RRL).* 2009. Vol. 3. Iss. 4. P. 112—114.
 69. *Yunlong Z., Ming H., Xiangge Q., Xiaogang S.* The influence of additive content on microstructure и mechanical properties on the Cs₇/SiC composites after annealed treatment. *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 279. P. 71—75.

УДК 621.762 : 669.16

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-55-64

Фазо-структурообразование и особенности поведения порошковых материалов «железо – высокоуглеродистый феррохром – борид никеля» в условиях абразивного изнашивания

© 2020 г. **Е.С. Караимчук, В.А. Маслюк, А.А. Мамонова, С.А. Умерова**

Институт проблем материаловедения (ИПМ) им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

Статья поступила в редакцию 02.03.19 г., доработана 14.08.19 г., подписана в печать 19.08.19 г.

Исследовано влияние добавок боридов никеля (Ni_3B) на фазо-структурообразование, физико-механические свойства и устойчивость к абразивному изнашиванию порошкового материала на основе системы «железо–высокоуглеродистый феррохром (35 мас.%)». Обнаружено, что добавки Ni_3B обеспечивают формирование многофазной микрогетерогенной структуры материала матрично-наполненного типа, состоящей из хромистой стали и твердых включений сложных карбидов хрома и железа (таких, как Me_3C , Me_7C_3 , Me_{23}C_6) и боридов (FeB , Fe_2B), повышающих микротвердость твердой составляющей от 8,34 до 11,65 ГПа. Также выявлено, что увеличение содержания легирующей добавки от 3,5 до 8,7 мас.% улучшает устойчивость материала к абразивному изнашиванию (от 6,9 до 12,2 км/мм) и снижает твердость (от 75 до 68 HRA) и прочность на изгиб (от 1560 до 844 МПа). Методом оптической профилометрии изучены топографические особенности морфологии изношенных поверхностей для оценки глубины и локального развития процесса разрушения поверхности образцов с использованием стандартизированных параметров шероховатости, вычисленных из 2D- и 3D-профилей. Установлено, что усредненные параметры шероховатости поверхности для материалов, легированных боридом никеля, составляют, мкм: $R_a = 0,44 \pm 0,6$, $R_z = 0,49 \pm 1,2$, $R_p = 0,26 \pm 0,56$, а для базового материала: $R_a = 1,860$, $R_z = 0,813$, $R_p = 3,356$ мкм. Показано, что перспективными составами, сочетающими требуемые физико-механические свойства и повышенную стойкость против абразивного изнашивания закрепленными частицами алмазного круга, являются материалы на основе системы Fe–35%ФХ800, содержащие 5,2–6,9 мас.% Ni_3B .

Ключевые слова: порошковые материалы, композит, абразивное изнашивание, износостойкость, железо, борид никеля, спекание, твердость, микротвердость, триботехнические свойства.

Караимчук Е.С. – мл. науч. сотр. отдела № 36 ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины (03680, Украина, г. Киев, ул. Кржижановского, 3). E-mail: zkaraimechuk@gmail.com.

Маслюк В.А. – докт. техн. наук, проф., вед. науч. сотр. отдела № 36 ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины. E-mail: V.A.maslyuk@gmail.com.

Мамонова А.А. – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. отдела № 36 ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины.

Умерова С.А. – канд. техн. наук, науч. сотр. отдела № 48 ИПМ им. И.Н. Францевича НАН Украины.

Для цитирования: Караимчук Е.С., Маслюк В.А., Мамонова А.А., Умерова С.А. Фазо-структурообразование и особенности поведения порошковых материалов «железо–высокоуглеродистый феррохром–борид никеля» в условиях абразивного изнашивания. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 55–64. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-55-64.

Karaimchuk E.S., Maslyuk V.A., Mamonova A.A., Umerova S.A.

Phase-structure formation and features of the behavior of iron–high-carbon ferrochrome–nickel boride powder materials under abrasive wear conditions

The study covers the effect of nickel boride (Ni_3B) additives on phase-structure formation, physical and mechanical properties and resistance of iron – high-carbon ferrochrome powder (35 wt.%) to abrasive wear. It was found that Ni_3B additives provide the formation of a multiphase, microheterogeneous structure of a matrix-filled material consisting of chromium steel and solid inclusions of complex chromium-iron carbides such as Me_3C , Me_7C_3 and Me_{23}C_6 and borides FeB , Fe_2B that significantly increase the microhardness of solid phases from 8.34 to 11.65 GPa. It was also revealed that the increase in the content of a doping additive from 3.5 to 8.7 wt.% increases base material resistance to abrasion wear from 6.9 to 12.2 km/mm and decreases hardness from 75 to 68 HRA and bending strength from 1560 to 844 MPa. The method of optical profilometry was used to study the topographical features of worn surface morphology to estimate the depth and local development of wear on sample surfaces with standardized roughness parameters calculated based on 2D or 3D profiles. Average roughness parameters for each composition were found to be $R_a = 0.44 \pm 0.6$, $R_z = 0.49 \pm 1.2$ μm , and $R_p = 0.26 \pm 0.56$ μm for materials doped with Ni_3B , and $R_a = 1.860$ μm , $R_z = 0.813$ μm , $R_p = 3.356$ μm for the base material. It was shown that the promising compositions that

combine acceptable physical and mechanical properties and improved abrasive wear resistance are materials based on the Fe–35%FeH800 system containing 5.2–6.9 wt.% of Ni₃B.

Keywords: powder materials, composite, abrasive wear, wear resistance, iron, nickel boride, sintering, hardness, microhardness, tribotechnical properties.

Karaimchuk E.S. – junior researcher of Department № 36 of Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NASU (03680, Kyiv, Ukraine, Krzhizhanovsky str., 3). E-mail: zkaraimcuk@gmail.com.

Maslyuk V.A. – Dr. Sci. (Tech.), prof., leading officer of Department № 36 of Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NASU. E-mail: V.A.maslyuk@gmail.com.

Mamonova A.A. – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher of Department № 36 of Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NASU.

Umerova S.A. – Cand. Sci. (Tech.), researcher of Department № 48 of Frantsevich Institute for Problems in Materials Science, NASU.

Citation: Karaimchuk E.S., Maslyuk V.A., Mamonova A.A., Umerova S.A. Phase-structure formation and features of the behavior of iron–high-carbon ferrochrome–nickel boride powder materials under abrasive wear conditions. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 55–64 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-55-64.

Введение

Гетерогенные железо-хромуглеродистые сплавы благодаря высокой твердости, коррозионной стойкости, износостойкости широко используются для изготовления изделий и оборудования, эксплуатируемых в условиях одновременного воздействия сил трения, абразивного и эрозионного износа, агрессивных химических сред и повышенных температур [1]. Однако они все еще не в полной мере удовлетворяют постоянно растущим требованиям современной техники в части предела прочности на изгиб, твердости, абразивной стойкости, износостойкости при трении, а также уровня эксплуатационных свойств изделий из них [2–4]. Известно, что, управляя фазовым составом, гетерогенностью и размерами структурных составляющих, легированием и модифицированием, можно эффективно влиять на механические, триботехнические и физико-химические свойства железо-хромуглеродистых материалов. Изменяя состав карбидной фазы, структуру и свойства металлической матрицы, можно целенаправленно формировать необходимые свойства создаваемого материала за счет образования дополнительных твердых или мягких включений. Твердые включения обеспечивают повышенную устойчивость против абразивного износа, а мягкие — могут существенно улучшить антифрикционные характеристики материала. Такие твердые включения в готовом виде также могут быть введены в исходную шихту при получении износостойких материалов методом порошковой металлургии.

Система Fe–Cr–C содержит такие типы двойных карбидов, как M₂₃C₆, M₇C₃ и M₃C₂ (M = Fe, Cr),

которые находятся в равновесии как с аустенитом, так и с ферритом, тогда как карбиды M₃C₂ и M₇C₃ — только с аустенитом [5, 6]. Эвтектические сплавы указанной системы являются типовыми износостойкими материалами [7–9]. Их износостойкость тесно связана с образованием и количеством сложных карбидов железа и хрома, особенно с тригональным карбидом типа M₇C₃ [10–13]. В работе [14] показано, что массовая доля первичных карбидов M₇C₃ возрастает с увеличением содержания C, что повышает износостойкость таких сплавов. Авторы работы [15] обнаружили, что ориентация первичных карбидов M₇C₃ относительно рабочей поверхности изделия также может влиять на износостойкость эвтектического сплава системы Fe–Cr–C. Показано [16–19], что дисперсные карбиды M₇C₃, при условии быстрого охлаждения во время кристаллизации, могут увеличить твердость эвтектического сплава системы Fe–Cr–C.

В работах [20, 21], выполненных нами ранее, показано, что в качестве исходной хромсодержащей твердой составляющей порошкового износостойкого материала на основе железа вместо карбида хрома успешно может быть использован порошок высокоуглеродистого феррохрома ФХ800 промышленного производства. В результате активного взаимодействия при спекании железа с высокоуглеродистым феррохромом в структуре материала дополнительно образуются сложные железохромовые карбиды типа M₇C₃ и происходит легирование металлической матрицы хромом. Также в [22] было подтверждено положительное

влияние добавок бориды никеля на снижение температуры спекания и измельчение структуры порошкового материала на основе системы «железо — 35 мас.% ФХ800».

Цель работы — исследовать влияние добавок бориды никеля (Ni_3B) на особенности формирования фазового состава, структуры, физико-механических свойств и устойчивость порошкового материала на основе системы Fe—35мас.%ФХ800 к абразивному изнашиванию закрепленными частями.

Материалы и методика исследования

Эксперименты проводили на образцах, изготовленных из смесей порошков железа ПЖР 3.260.28 (ГОСТ 9849-86), высокоуглеродистого феррохрома ФХ800 (ГОСТ 4757-79) и бориды никеля Ni_3B (ТУ 6-09-03-500-82) производства Донецкого завода химреактивов. Порошок высокоуглеродистого феррохрома получали из кускового ФХ800 механическим измельчением в щековой дробилке с дальнейшим помолотом в шаровой мельнице. Базовым материалом служила карбидосталь 65%Fe—35%ФХ800. Бориды никеля в смесь вводили в виде Ni_3B в количестве 3,5—8,7 %¹. Порошковые смеси материалов готовили мокрым размолотом-смешением в шаровой мельнице в среде спирта по режимам, приведенным в работе [22]. Образцы формовали в закрытой пресс-форме при давлении 800 МПа. Спекание осуществляли в вакуумной электропечи по оптимальным режимам, которые обеспечивали получение материалов с максимальной плотностью. Механические свойства композитов определяли на образцах 5×5×38 мм по стандартным методикам, используемым при тестировании порошковых материалов и твердых сплавов [23, 24]. Значение твердости (HRA) на образцах измеряли по Роквеллу (шкала А) путем вдавливания алмазного конуса с углом при вершине $120^\circ \pm 0,5^\circ$, используя общую нагрузку 558,4 Н (по ГОСТ 20017-74) на твердомер мод. ТК-2 (НПП «Точприбор», г. Иваново).

Микротвердость структурных составляющих определяли на приборе ПМТ-3 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург) при комнатной температуре и нагрузке 10—25 г, продолжительность выдержки составляла 30 с. Участок для измерений должен был быть

вдвое больше диагонали отпечатков. Измерения повторяли 10—30 раз.

Испытания образцов на изгиб проводили на машине РМ 102М (ЗАО «Завод испытательных приборов и оборудования», г. Армавир) с использованием специального устройства, на плите которого установлены две призмы — на них кладется образец размером 5×5×35 мм (согласно ГОСТ 20019-74). Нагрузку на образец прикладывали посередине длины. Расстояние между призмами составляло 30 мм. Перед испытанием фиксировали поперечный разрез каждого образца.

Предел прочности при поперечном изгибе ($\sigma_{\text{изг}}$) вычисляли по формуле

$$\sigma_{\text{изг}} = \sqrt[3]{\frac{3}{2} P_{\text{max}} L / (a^2 b)}, \quad (1)$$

где P_{max} — наибольшая нагрузка, Н; L — расстояние между опорами, мм; a , b — соответственно высота и ширина образца, мм.

Износостойкость материалов при абразивном изнашивании исследовали по схеме «вал (контроль) — плоскость (образец)» путем сухого трения по поверхности алмазного круга АСВ 160/125 при комнатной температуре (+30 °С). Условия испытаний: скорость скольжения — 1 м/с; нагрузка — 0,5 МПа; путь трения — 1 км. Определяли интенсивность массового и линейного изнашивания, а также износостойкость — величину, обратную интенсивности линейного изнашивания.

Изучение особенностей морфологии изношенных поверхностей (кратеры, канавки, растрескивание, пластическая деформация, усталость, разрыв смещения и т.д.) также очень важно, поскольку помогает оценивать условия, протекание и контроль процессов изнашивания. Применение метода оптической профилометрии целесообразно для оценки глубины и локального развития процесса изнашивания поверхности материалов — использовался бесконтактный интерференционный 3D-профилограф «Микрон-альфа» (фирма «Микрон-система», г. Киев, Украина). Измеряли максимальную высоту пика профиля (R_p), максимальную глубину впадин (R_v), сумму максимальных высот и максимальных глубин (R_z), а также среднее арифметическое отклонение профиля (R_a).

Микроструктуру материалов изучали на электронном микроскопе РЭМ-106И (НПП «Точприбор», г. Иваново). Фазовый состав спеченных образцов материалов определяли методом РФА на дифрактометре «Rigaku Ultima IV» (Tokio Boeki, Япония) и приборе ДРОН-3 (АО «ИЦ «Буревест-

¹ Здесь и далее — мас.%.

ник», г. Санкт-Петербург) в отфильтрованном CoK_α -излучении с использованием компьютерных программ и пошагового сканирования ($0,1^\circ$) в интервале углов $20\text{--}130$ град.

Результаты и их обсуждение

Исследование влияния добавок Ni_3B на плотность (ρ), твердость (HRA) и предел прочности на изгиб ($\sigma_{\text{изг}}$) композиционного материала на основе системы $\text{Fe}\text{--}\Phi\text{X800}$ показало (табл. 1), что увеличение содержания легирующей добавки от 3,5 до 8,7 % приводит к повышению плотности, уменьшению твердости и существенному снижению предела прочности на изгиб от 1560 до 844 МПа. Это можно объяснить как изменением состава матричной и твердой фаз, так и ростом размера зерна матричного компонента. При этом средний размер матричной фазы в композитах, легированных Ni_3B , увеличивается от 9 мкм для исходного состава 65% $\text{Fe}\text{--}35\%\Phi\text{X800}$ до 12–20 мкм в сплавах

Таблица 1. Влияние добавок Ni_3B на плотность и физико-механические свойства образцов сплавов $\text{Fe}\text{--}35\%\Phi\text{X800}$

Ni_3B , мас.%	ρ , г/см ³	HRA	$\sigma_{\text{изг}}$ МПа
0	7,38	75,0	1560
3,5	7,42	75,0	1555
5,2	7,46	74,2	1283
6,9	7,48	69,0	1105
8,7	7,50	68,0	844

с 3,5–8,7 % боридов никеля, что подтверждается результатами РЭМ (рис. 1).

Рентгенофазовые исследования спеченных композитов состава $\text{Fe}\text{--}\Phi\text{X800}\text{--}\text{Ni}_3\text{B}$ свидетельствуют об образовании гетерогенной многофазной структуры, независимо от содержания Ni_3B в исходной шихте. Основными фазами спеченных прессовок являются структура ГЦК, представляющая собой твердорастворную аустенитную γ -фазу, и двойные хроможелезные карбиды и бориды железа (табл. 2). Компоненты феррохрома активно взаимодействуют в процессе спекания с железом и боридом никеля с образованием целого ряда упрочняющих фаз.

С увеличением бориды никеля до 5,2 % в исходной шихте системы $\text{Fe}\text{--}\Phi\text{X800}\text{--}\text{Ni}_3\text{B}$ фазовый состав спеченного композита пополнился (наряду с боридом железа Fe_2B) боридом железа с тетрагональной решеткой типа Fe_2B (см. рис. 1). При этом также фиксируются фазы сложного состава. Основными фазами являются аустенитная структура $\gamma\text{-Fe}$ с параметром кристаллической ячейки, равным 0,3566 нм, а также углеродистый феррохром (см. рис. 1).

Дифракционная картина спеченного композита 56,3% $\text{Fe}\text{--}35\%\Phi\text{X800}\text{--}8,7\%\text{Ni}_3\text{B}$ представлена широким спектром упрочняющих фаз и небольшой интенсивностью линий углеродистого феррохрома (рис. 2). По результатам рентгенофазового исследования можно сделать вывод об активном взаимодействии железа и компонентов феррохрома с Ni_3B . Основополагающей фазой является аустенитная структурная составляющая $\gamma\text{-Fe}$. Параметр кристаллической ячейки равен 0,3587 нм,

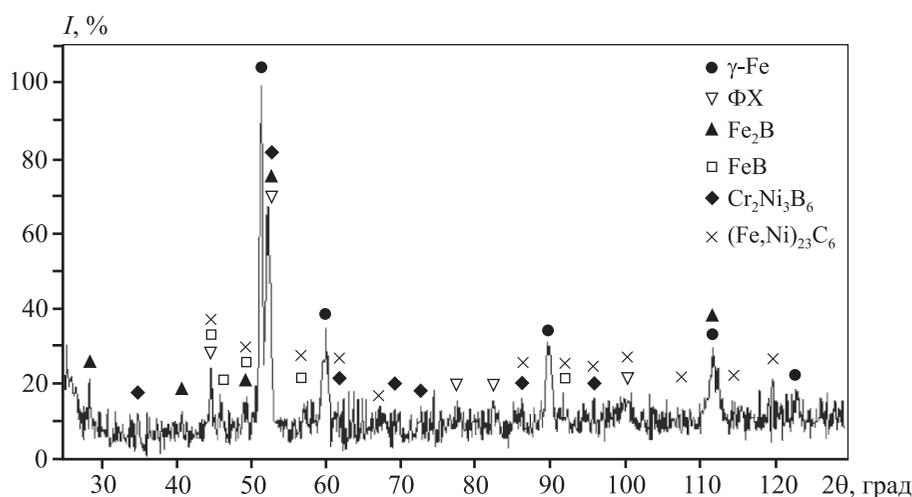
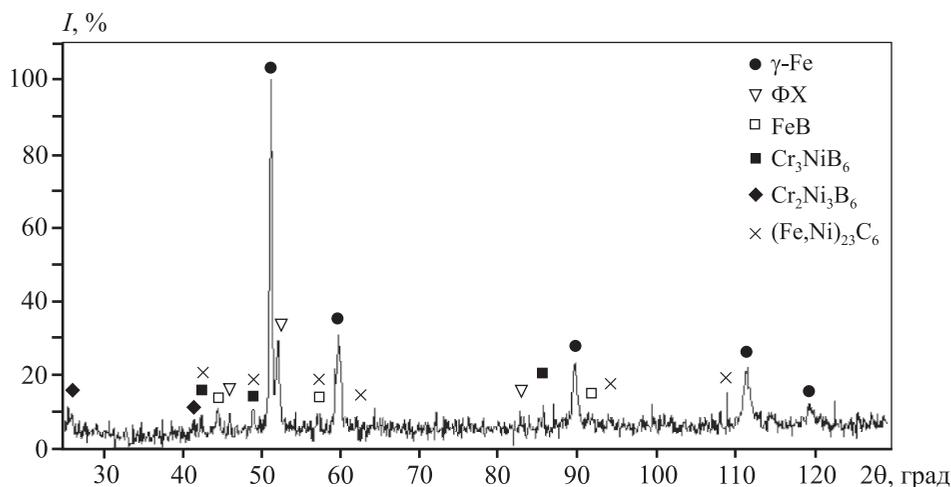


Рис. 1. Дифрактограмма спеченного композита 59,8 $\text{Fe}\text{--}35\Phi\text{X800}\text{--}5,2\text{Ni}_3\text{B}$

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа композитов

Состав шихты карбидосталей, %	Фаза
65Fe–35ФХ800	Cr_7C_3 , $(Fe,Cr)_7C_3$, γ -Fe
61,5Fe–35ФХ800–3,5Ni ₃ B	Fe_2B , $Cr_2Ni_3B_6$, $(Fe,Ni)_{23}C_6$, γ -Fe, $(Fe,Cr)_7C_3$
59,8Fe–35ФХ800–5,2Ni ₃ B	Fe_2B , $CrFeB$, $Cr_2Ni_3B_6$, $(Fe,Ni)_{23}C_6$, γ -Fe, $(Fe,Cr)_7C_3$
58,1Fe–35ФХ800–6,9Ni ₃ B	FeB , Fe_2B , $(Fe,Ni)_{23}C_6$, $(Fe,Cr)_2CB$, γ -Fe, $(Fe,Cr)_7C_3$
56,3Fe–35ФХ800–8,7Ni ₃ B	FeB , Fe_2B , $(Fe,Ni)_{23}C_6$, $(Fe,Cr)_2CB$, Cr_3NiB_6 , γ -Fe, $(Fe,Cr)_7C_3$

Рис. 2. Дифрактограмма спеченного композита 56,3Fe–35ФХ800–8,7Ni₃B

что практически не отличается от табличных значений.

При проведении анализа рентгенограммы спеченного композита 65%Fe–35%ФХ800 отделить рефлексы накладывающихся фаз с использованием ряда рефлексов с соответствующими углами отражений не удалось. Тем не менее вполне обоснованно можно считать, что основными твердыми фазами спеченных порошковых материалов являются вторичный сложный карбид типа $(Fe,Cr)_7C_3$ и карбоборид $(Fe,Cr)_2B$. Аустенитная фаза формируется в результате взаимодействия железа с компонентами феррохрома ФХ800. В частности, углерод, входящий в состав феррохрома, является стабилизирующим элементом γ -Fe. С добавлением Ni₃B в порошковую шихту Fe–35%ФХ800, в зависимости от его процентного содержания, в процессе спекания материалов образуется также ряд новых боридных и карбоборидных фаз железа-хрома и сложные соединения с Cr, Ni, B и C (см. табл. 2).

Локальный микрорентгеноспектральный анализ материалов исходного состава и экспериментальных составов показал (рис. 3, табл. 3), что их структура гетерогенная, многофазная и состоит

преимущественно из светло-серой, серой, темно-серой и черной фаз. Добавки бориды никеля в количестве 3,5 и 5,2 % приводят к появлению в структуре композитов темно-серой фазы, содержащей около 65 % Fe и 33–35 % Cr, которая может быть метастабильной. В связи с отсутствием в структуре композитов с 6,9 и 8,7 % Ni₃B темно-серой фазы, ее состав не определяли.

Состав матричной (светло-серой) фазы во всех карбидосталях близок по содержанию Fe и Cr. Однако следует отметить, что участки серых фаз в карбидосталях с повышением содержания Ni₃B от 3,5 до 8,7 % существенно отличаются по содержанию железа и хрома. К сожалению, использованный нами метод ЛМРСА не позволил определить фактическое содержание углерода и бора в фазах, и поэтому их состав в табл. 3 приведен без их учета, вследствие чего установить точный состав всех фаз не удалось.

Тем не менее, исходя из диаграммы состояния Fe–Cr–C и микротвердости участков серой фазы (см. табл. 3), можно утверждать, что углерод преимущественно концентрируется именно в этой фазе в виде вторичных хроможелезных карбидов

Таблица 3. Результаты микрорентгеноспектрального анализа состава фаз в карбидосталях Fe–35%ФХ800–(3,5÷8,7)%Ni₃B

Состав карбидоустали, %	Содержание элементов в фазах, %								
	Светло-серая			Серая			Темно-серая		
	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni	Fe	Cr	Ni
65Fe–35ФХ800	92,31	7,68	0	23,28	76,72	0	–	–	–
61,5Fe–35ФХ800–3,5Ni ₃ B	91,33	6,08	2,60	19,80	80,19	0	64,92	34,84	0,23
59,8Fe–35ФХ800–5,2Ni ₃ B	92,25	6,48	1,27	23,35	76,63	0	65,70	32,86	1,24
58,1Fe–35ФХ800–6,9Ni ₃ B	81,86	8,55	9,20	28,98	70,90	0	–	–	–
56,3Fe–35ФХ800–8,7Ni ₃ B	87,70	7,11	5,16	24,25	75,43	0	–	–	–

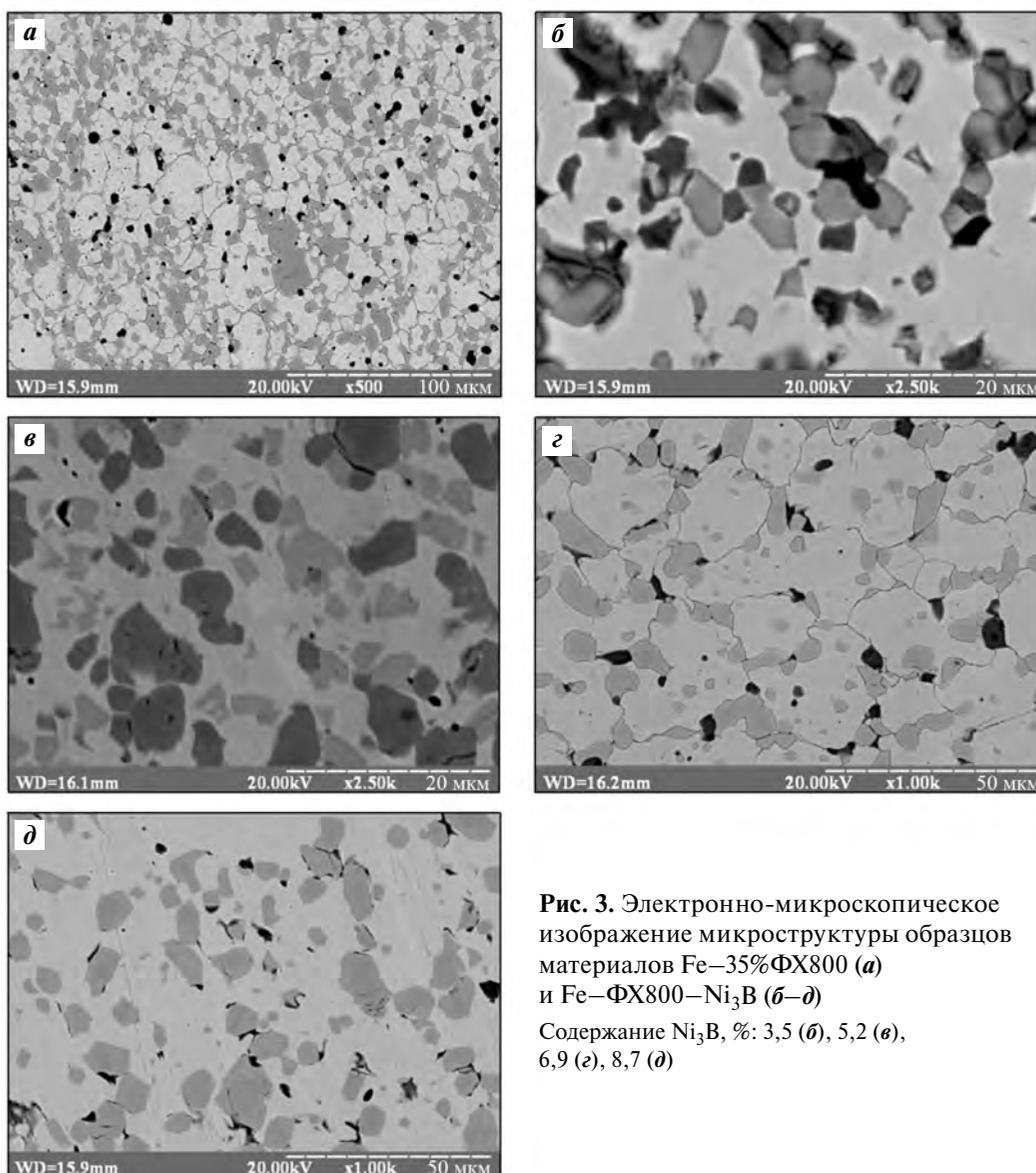


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры образцов материалов Fe–35%ФХ800 (а) и Fe–ФХ800–Ni₃B (б–д) Содержание Ni₃B, %: 3,5 (б), 5,2 (в), 6,9 (г), 8,7 (д)

типа Me₇C₃ и Me₃C и карборидов типа Me₃CB. Микротвердость матрицы материалов с добавками борида никеля несколько выше, чем исходного со-

става, что объясняется присутствием в ней никеля, который, образуя твердый раствор с железом, влияет на его микротвердость. Из табл. 4 следует,

Таблица 4. Микротвердость металлической и твердой составляющих в материалах 65Fe–35ФХ800 с различным содержанием Ni₃B

Состав материалов, %	Микротвердость, ГПа	
	Матрица	Твердая составляющая
65Fe–35ФХ800	2,8	6,9
61,5Fe–35ФХ800–3,5Ni ₃ B	2,46	8,32
59,8Fe–35ФХ800–5,2Ni ₃ B	3,65	11,65
58,1Fe–35ФХ800–6,9Ni ₃ B	3,85	9,76
56,3Fe–35ФХ800–8,7Ni ₃ B	3,62	5,98

что микротвердость участков серой фазы с увеличением количества Ni₃B возрастает, достигая максимума при 5,2 % Ni₃B, что может быть обусловлено образованием карбоборидов железа типа Me₃CB и MeCB. Заметно завышенным по содержанию никеля (9,20 %) оказался химический состав светло-серой фазы в материале с 6,9 % Ni₃B — это позволяет считать, что никель из его борида концентрируется преимущественно в металлической составляющей. Подтверждением этого может слу-

жить некоторое увеличение параметра решетки γ-фазы исходного состава композита от 0,3607 до 0,3608 нм в композите с 6,9 % Ni₃B. Однозначный ответ на этот вопрос может быть получен после проведения дополнительных исследований. Необходимо также отметить неравномерность распределения никеля в светло-серой и темно-серой фазах карбидосталей с добавками 3,5 и 5,2 % борид никеля.

Было исследовано влияние добавок Ni₃B на устойчивость против абразивного изнашивания материалов Fe–35ФХ800 при обработке их закрепленными частицами алмазного круга АСВ 160/125. Эксперименты показали (табл. 5), что увеличение содержания легирующей добавки приводит к снижению интенсивности массового (I_M) и линейного (I_L) износа материала Fe–35ФХ800 и, соответственно, к росту износостойкости ($1/I_L$) от 5,1 до 7,25–12,2 км/мм.

Дополнительным подтверждением этому являются результаты оптической профилометрии поверхностей образцов карбидосталей после их испытаний на абразивный износ в 2D- и 3D-изображениях (рис. 4).

Таблица 5. Интенсивность изнашивания и износостойкость материалов Fe–35%ФХ800 с различным количеством Ni₃B при обработке закрепленными абразивными частицами алмазного круга

Состав материала, %	Интенсивность износа образца		Износостойкость $1/I_L$, км/мм	Температура образца, °С
	Массовая I_M , мг/км	Линейная I_L , мм/км		
65Fe–35ФХ800	36,96	0,197	5,10	35
61,5 Fe–35ФХ800–3,5Ni ₃ B	32,7	0,145	6,90	34
59,8Fe–35ФХ800–5,2Ni ₃ B	20,8	0,138	7,25	32
58,1Fe–35ФХ800–6,9Ni ₃ B	16,7	0,082	12,20	32
56,3Fe–35ФХ800–8,7 Ni ₃ B	18,1	0,111	6,45	33

Таблица 6. Параметры шероховатости, мкм, поверхностей порошковых материалов Fe–35%ФХ800–(3,5÷8,7)%Ni₃B после абразивного износа

Состав материала, %	R_a	R_z	R_p	R_v
65Fe–35ФХ800	1,86	0,813	3,356	–0,68
61,5Fe–35ФХ800–3,5Ni ₃ B	0,62	1,044	0,56	–3,62
59,8Fe–35ФХ800–5,2Ni ₃ B	1,65	1,094	1,90	–0,827
58,1Fe–35ФХ800–6,9Ni ₃ B	0,44	0,780	0,85	–0,64
56,3Fe–35ФХ800–8,7Ni ₃ B	0,51	0,490	0,26	–1,90

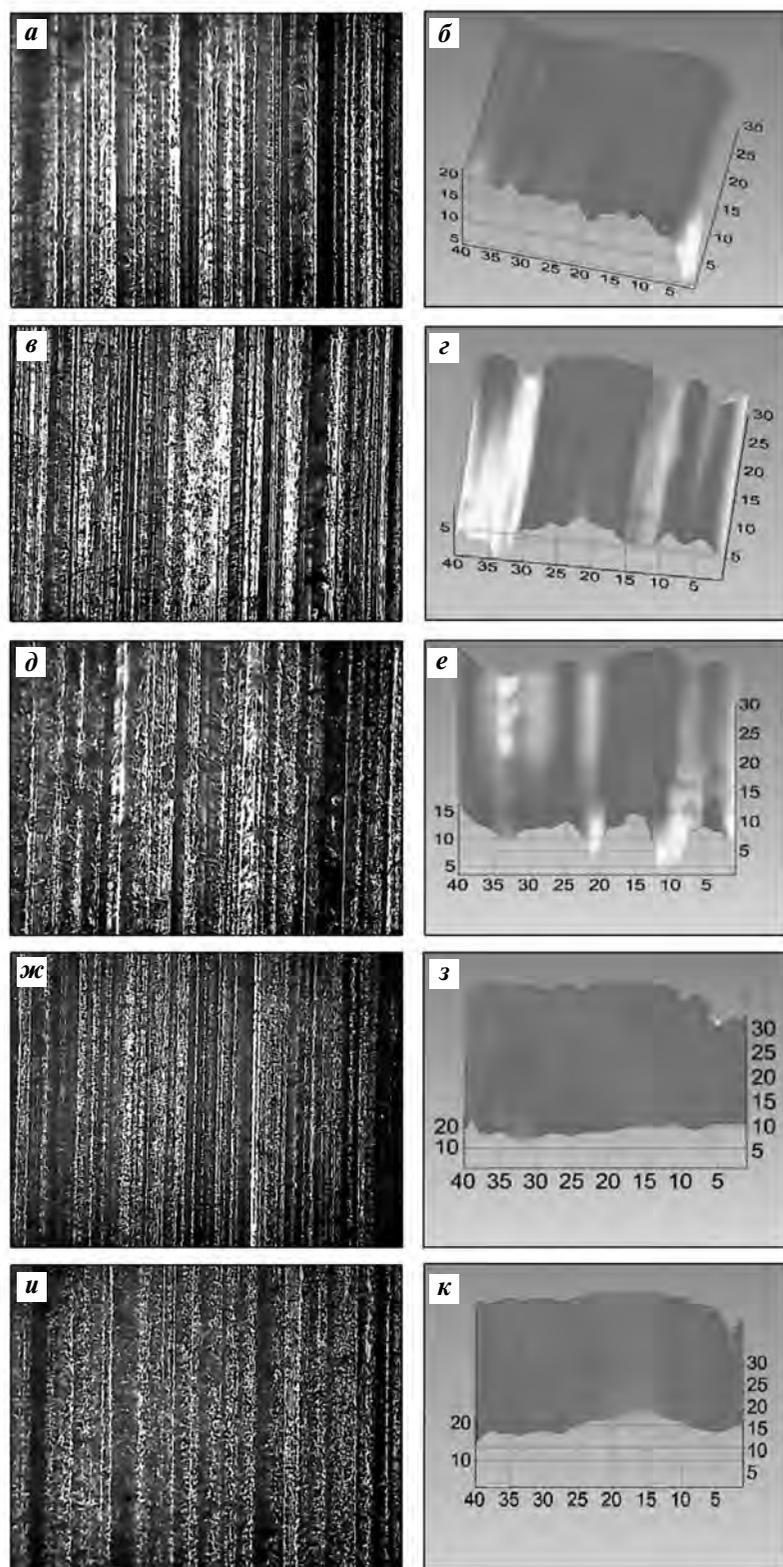


Рис. 4. Изображение топографии поверхностей изнашивания 2D-профилей (*а, в, д, ж, и*) и 3D-профилей (*б, г, е, з, к*) образцов материалов Fe–35%ФХ800 с легирующими добавками
а, б – 65Fe–35ФХ800; *в, г* – 61,5Fe–35ФХ800–3,5Ni₃B;
д, е – 59,8Fe–35ФХ800–5,2%Ni₃B; *ж, з* – 58,1Fe–35ФХ800–6,9Ni₃B;
и, к – 56,3Fe–35ФХ800–8,7Ni₃B

Максимальная износостойкость (12,2 км/мм) наблюдалась для материала 58,1Fe–35ФХ800–6,9Ni₃B, что в 2,4 раза превышает износостойкость материала без легирующей добавки. Рост износостойкости может быть обусловлен увеличением количества и микротвердости участков сложных карбидов, а также присутствием карбоборидов железа-хрома в материалах, легированных боридом никеля (см. табл. 4), которые армируют и защищают металлическую матрицу от абразивного износа. Добавки боридов никеля к материалу Fe–35ФХ800 также приводят к уменьшению размеров зерен твердых включений, что способствует повышению адгезионной прочности удерживания твердых зерен матрицей. Результаты 3D-профилометрии (рис. 4) отчетливо показывают признаки абразивного изнашивания, проявляемого микрорезанием составляющих материалов алмазными зернами. Хорошо видны следы пластической деформации боковых поверхностей бороздок, а также локальные вырывания твердых включений, размер которых составляет 5–10 мкм. Параметры шероховатости поверхностей – такие, как максимальная высота пика (R_p), максимальная глубина долины профиля (R_v), максимальная высота профиля (R_z), а также среднее арифметическое отклонение профиля (R_a), приведены в табл. 6.

Выводы

1. Исследование влияния добавок боридов никеля на физико-механические свойства композита «железо–высокоуглеродистый феррохром» показало, что увеличение содержания Ni₃B от 3,5 до 8,7 мас.% приводит к повышению плотности, снижению твердости и

существенному уменьшению предела прочности на изгиб от 1560 до 844 МПа.

2. При изучении микроструктуры и фазового состава материалов 65Fe—35ФХ800—(3,5÷8,7)%Ni₃B установлено, что добавки бориды никеля обеспечивают формирование многофазной микрогетерогенной структуры металломатричного композита типа карбидостали. Увеличение количества легирующей добавки обуславливает рост зерна матричной фазы, уменьшение размера зерен твердой составляющей (в материале 58,1Fe—35ФХ800—6,9Ni₃B) и повышение микротвердости твердой составляющей композита.

3. Методом оптической профилометрии исследованы топографические особенности морфологии изношенных поверхностей, дана оценка глубины и локального развития износа поверхности образцов с использованием стандартизированных параметров шероховатости, вычисленных из 2D-или 3D-профилей. Показано, что увеличение содержания легирующей добавки Ni₃B от 3,5 до 6,9 % приводит, за счет образования сложных карбидов и карборидов железа, к повышению устойчивости композитов против абразивного износа от 6,9 до 12,2 км/мм.

Литература/References

1. *Гарбер М.Е.* Износостойкие белые чугуны: свойства, структура, технология, эксплуатация. М.: Машиностроение, 2010.
Garber M.E. Wear-resistant white cast irons: properties, structure, technology, operation. Moscow: Mashinostroyeniye, 2010 (In Russ.).
2. *Маслюк В.А., Нанара-Волгина С.Г.* Стойкие к износу и коррозии материалы типа карбидосталей с различными матрицами. *Порошк. металлургия.* 1999. No. 9/10. С. 108—114.
Maslyuk V.A., Napara-Volgina S.G. Wear and corrosion resistant materials such as carbide steels with various dies. *Poroshkovaya metallurgiya.* 1999. No. 9/10. P. 108—114 (In Russ.).
3. *Маслюк В.А., Яковенко Р.В., Потажевская О.А., Бондар А.А.* Порошковые твердые сплавы и хромистые карбидостали на основе системы Fe—Cr—C. *Порошк. металлургия.* 2013. No. 1/2. С. 61—74.
Maslyuk V.A., Yakovenko R.V., Potazhevskaya O.A., Bondar A.A. Powder solid alloys and chromium carbide steels based on the Fe—Cr—C system. *Poroshkovaya metallurgiya.* 2013. No. 1/2. P. 61—74 (In Russ.).
4. *Маслюк В.А.* Безвольфрамовые твердые сплавы и со-
держающие карбиды хрома карбидостали. *Порошк. металлургия.* 2014. No. 3/4. С. 47—57.
Maslyuk V.A. Tungsten-free carbides and carbide-containing chromium carbides. *Poroshkovaya metallurgiya.* 2014. No. 3/4. P. 47—57 (In Russ.).
5. *Bondar A., Ivanchenko V., Kozlov A., Tedenac J.-C.* Carbon-chromium-iron. In: *Landolt-Börnstein, Numerical data and functional relationships in science and technology.* Ed. W. Martensen. New Series. Group IV: Physical Chemistry. Ternary Alloy Systems. Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data Critically Evaluated by MSIT. Eds. G. Effenberg, S. Ilyenko. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. Vol. 11D2. P. 1—55.
6. *Khvan A.V., Hallstedt B., Broeckmann C.* A thermodynamic evaluation of the Fe—Cr—C system. *Calphad.* 2014. Vol. 46. P. 24—33.
7. *Jackson R.S.* The austenite liquidus surface and constitutional diagram for the Fe—Cr—C metastable system. *J. Iron Steel Inst.* 1970. Vol. 208. P. 63—67.
8. *Yilmaz S.O.* Wear behavior of gas tungsten arc deposited FeCrC, FeCrSi, and WCo coatings on AISI 1018 steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005. Vol. 194. P. 175—183.
9. *Lu B., Luo J., Chiovelli S.* Corrosion and wear resistance of chrome white irons — A correlation to their composition and microstructure. *Metall. Mater. Trans. A.* 2006. Vol. 37. P. 3029—3038.
10. *Lin C.M., Chang C.M., Chen J.H., Wu W.* The effects of additive elements on the microstructure characteristics and mechanical properties of Cr—Fe—C hard-facing alloys. *J. Alloys Compd.* 2010. Vol. 498. P. 30—36.
11. *Liu H.N., Sakamoto M., Nomura M., Ogi K.* Abrasion resistance of high Cr cast irons at an elevated temperature. *Wear.* 2001. Vol. 250. P. 71—75.
12. *Llewellyn R.J., Yick S.K., Dolmanb K.F.* Scouring erosion resistance of metallic materials used in slurry pump service. *Wear.* 2004. Vol. 256. P. 592—599.
13. *Wu X.J., Xing J.D., Fu H.G., Zhi X.H.* Effect of titanium on the morphology of primary M₇C₃ carbides in hypereutectic high chromium white iron. *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. Vol. 457. P. 180—185.
14. *Hanlon D.N., Rainforth W.M., Sellars C.M.* The rolling/sliding wear response of conventionally processed and spray formed high chromium content cast iron at ambient and elevated temperature. *Wear.* 1999. Vol. 225—229. P. 587—599.
15. *Tang X.H.* Microstructure of high (45 wt.%) chromium cast irons and their resistances to wear and corrosion. *Wear.* 2011. Vol. 271. P. 1426—1431.
16. *Lin C.M., Lai H.H., Kuo J.C., Wu W.* Effect of carbon content on solidification behaviors and morphological

- characteristics of the constituent phases in Cr—Fe—C alloys. *Mater. Charact.* 2011. Vol. 62. P. 1124—1133.
17. Mridha S., Ong H.S., Poh L.S., Cheang P. Intermetallic coating produced by TIG surface melting. *J. Mater. Process. Technol.* 2001. Vol. 113. P. 516—520.
 18. Buytoz S., Yildirim M.M., Eren H. Microstructural and microhardness characteristics of gas tungsten arc synthesized Fe—Cr—C coating on AISI 4340. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. P. 607—614.
 19. Zeng C.L., Wu W.T. Corrosion of Ni—Ti alloys in the molten (Li,K)₂CO₃ eutectic mixture. *Corros. Sci.* 2002. Vol. 44. P. 1—12.
 20. Маслюк В.А., Бондар А.А., Курась В.В. Структура та властивості порошкових матеріалів композиції залізо — високовуглецевий ферохром. *Порошк. металургія.* 2013. No. 5/6. С. 66—74.
Maslyuk V.A., Bondar A.A., Kuras V.V. Structure and properties of powder materials of composition of iron-high-carbon ferrochrome. *Poroshkovaya metallurgiya.* 2013. No. 5/6. P. 66—74 (In Ukr.).
 21. Маслюк В.А., Караимчук Е.С., Курочкин В.Д. Структура, физико-механические и триботехнические свойства порошковых материалов железа — высокоуглеродистый феррохром, легированных добавками Ni₃B. *Порошковая металлургия.* 2018. No. 3/4. С. 62—70.
Maslyuk V.A., Karaimchuk E.S., Kurochkin V.D. Structure, physicomechanical and tribotechnical properties of iron-high-carbon ferrochrome powder materials alloyed with Ni₃B additives. *Poroshkovaya metalurgiya.* 2018. No. 3/4. P. 62—70 (In Ukr.).
 22. Маслюк В.А., Ситник Я.А., Підпригора М.І., Яковенко Р.В. Вплив добавок хромистих сталей і бориду нікелю на структуру та властивості порошкових композиційних матеріалів залізо — високовуглецевий ферохром ФХ800. *Порошк. металургія.* 2015. No. 5/6. С. 52—59.
Maslyuk V.A., Sitnik Ya.A., Pidprigora M.I., Yakovenko R.V. Influence of additives of chromium steels and nickel boride on the structure and properties of powder composite materials iron — high carbon ferrochrome FH 800. *Poroshkovaya metallurgiya.* 2015. No. 5/6. P. 52—59 (In Ukr.).
 23. ISO 4498-1-90. Материалы металлические спеченные, исключая твердые сплавы. Определение кажущейся твердости. Материалы в основном с равномерной твердостью по сечению.
ISO 4498-1-90. Metal sintered materials, excluding hard alloys. Determination of apparent hardness. Materials mainly with uniform hardness over the cross-section (In Ukr.).
 24. ДСТУ ISO 3327. Сплавы твердые. Определение предела прочности при поперечном изгибе.
DSTU ISO 3327. Alloys are solid. Determination of ultimate strength in transverse bending (In Ukr.).

УДК 546.72 : 543.26 : 543.272.61 : 543.272.32
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-65-74

Наноразмерные никельсодержащие порошки для использования в газовых датчиках CO и NO₂

© 2020 г. **М.В. Кузнецов, А.В. Сафонов, Д.А. Бобрешов, О.В. Белоусова, Ю.Г. Морозов**

Всероссийский научно-исследовательский институт по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (федеральный центр науки и высоких технологий) МЧС России (ВНИИ ГОЧС (ФЦ)), г. Москва

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка

Статья поступила в редакцию 22.11.19 г., подписана в печать 30.12.19 г.

Исследованы физико-химические характеристики, а также механизмы газовой чувствительности оксида никеля (NiO) и феррита никеля (NiFe₂O₄), полученных методом левитационно-струйного синтеза. Свойства синтезированных материалов изучены с помощью различных спектроскопических методов. По данным РФЭС присутствие ионов Ni³⁺ в образцах значительно снижается с ростом удельной поверхности порошков и уменьшением среднего диаметра их частиц. В связи с этим можно сделать вывод о том, что количество нескомпенсированных вакансий Ni²⁺ в таких образцах также снижается, а концентрация O²⁻-вакансий, напротив, существенно увеличивается. В спектрах комбинационного рассеяния наноразмерного NiO отсутствовала магنونная полоса, которая обычно наблюдается при $\nu = 1500 \text{ см}^{-1}$, тогда как в спектре наноферритового образца присутствовала ярко выраженная 2M-полоса, что говорит о повышении спиновой корреляции. Анализ УФ-спектров полученных образцов показал, что для крупных наночастиц наблюдается рост значений отражающей способности с увеличением длины волны по сравнению с соответствующими значениями для частиц малого размера. В связи с этим нами было сделано предположение о том, что оксидные наночастицы на основе Ni являются полупроводниковыми, с косвенным переходом к энергии запрещенной зоны, и это резко контрастирует с данными, полученными ранее другими исследователями. Газочувствительность наноразмерных порошков была изучена применительно к монооксиду углерода и диоксиду азота при рабочих температурах 350–500 °С. Оценка полученных результатов позволила сделать вывод о том, что эксплуатационные характеристики предлагаемых нами датчиков по ряду параметров превосходят аналогичные характеристики датчиков, изготовленных из коммерческих порошков, а также порошков, полученных с помощью других синтетических методов.

Ключевые слова: левитационно-струйный синтез, наночастицы, оксид никеля, феррит никеля, газочувствительные свойства, датчики газов, монооксид углерода, диоксид азота.

Кузнецов М.В. – докт. хим. наук, гл. науч. сотр. 9-го научно-исследовательского центра Всероссийского научно-исследовательского института по проблемам гражданской обороны и чрезвычайных ситуаций (федерального центра науки и высоких технологий) МЧС России (ВНИИ ГОЧС (ФЦ)) (121352, г. Москва, ул. Давыдовская, 7). E-mail: maxim1968@mail.ru.

Сафонов А.В. – ст. науч. сотр. 4-го научно-исследовательского центра ВНИИ ГОЧС (ФЦ). E-mail: safa2004@mail.ru.

Бобрешов Д.А. – ст. науч. сотр. 4-го научно-исследовательского центра ВНИИ ГОЧС (ФЦ). E-mail: bobreshovdenis@yandex.ru.

Белоусова О.В. – инженер-исследователь лаборатории № 8 Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН им. А.Г. Мерджанова (ИСМАН) (142432, Московская обл., Ногинский р-н, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 8). E-mail: belous@ism.ac.ru.

Морозов Ю.Г. – докт. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. лаборатории № 14 ИСМАН. E-mail: morozov@ism.ac.ru.

Для цитирования: Кузнецов М.В., Сафонов А.В., Бобрешов Д.А., Белоусова О.В., Морозов Ю.Г. Наноразмерные никельсодержащие порошки для использования в газовых датчиках CO и NO₂. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 65–74. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-65-74.

Kuznetsov M.V., Safonov A.V., Bobreshov D.A., Belousova O.V., Morozov Iu.G.

Nanoscale nickel containing powders for use in CO and NO₂ gas sensors

The study covers physicochemical characteristics and gas sensitivity mechanisms of nickel oxide (NiO) and nickel ferrite (NiFe₂O₄) obtained by levitation-jet synthesis. The properties of synthesized materials were studied using various spectroscopic methods. XPS showed that the presence of Ni³⁺ ions in samples decreased significantly with an increase in the specific surface area of the powders and decrease in the average diameter of their particles. In this regard, it can be concluded that the number of uncompensated Ni²⁺

vacancies in such samples also decreases, and concentration of O^{2-} vacancies, on the contrary, increases significantly. The Raman spectra of nanoscale NiO lacked the magnon band, which is usually observed at $\nu = 1500 \text{ cm}^{-1}$, whereas the spectrum of nanoferrite sample had a pronounced 2M band, which indicates an increase in spin correlation. According to the analysis of UV spectra of the samples obtained, there is an increase in reflectivity values with an increase in wavelength for large nanoparticles compared to the corresponding values for small particles. In this regard, we assumed that Ni-based oxide nanoparticles are semiconductors with an indirect transition to band gap energy, and this is in sharp contrast to the data obtained earlier by other researchers. Gas sensitivity of nanoscale powders was investigated in relation to carbon monoxide and nitrogen dioxide at operating temperatures of 350–500 °C. Evaluation of the obtained results allowed us to conclude that the operating characteristics of sensors proposed by us are superior in a number of parameters to the similar characteristics of sensors made of commercial powders, as well as of powders obtained by other synthetic methods.

Keywords: levitation-jet synthesis, nanoparticles, nickel oxide, nickel ferrite, gas-sensing properties, gas sensors, carbon monoxide, nitrogen dioxide.

Kuznetsov M.V. – Dr. Sci. (Chem.), principal research scientist of the 9-th Research-Scientific Centre of the All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia (121352, Russia, Moscow, Davydovskaya str., 7). E-mail: maxim1968@mail.ru.

Safonov A.V. – research scientist of the 4-th Research-Scientific Centre of the All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia. E-mail: safa2004@mail.ru.

Bobreshov D.A. – research scientist of the 4-th Research-Scientific Centre of the All-Russian Research Institute on Problems of Civil Defense and Emergencies of Emergency Control Ministry of Russia. E-mail: bobreshovdenis@yandex.ru.

Belousova O.V. – engineer-researcher of Laboratory No. 8 of Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osip'yan str., 8). E-mail: belous@ism.ac.ru.

Morozov Iu.G. – Dr. Sci. (Phys.-Math.), leading research scientist of Laboratory No. 14 of ISMAN. E-mail: morozov@ism.ac.ru.

Citation: Kuznetsov M.V., Safonov A.V., Bobreshov D.A., Belousova O.V., Morozov Iu.G. Nanoscale nickel containing powders for use in CO and NO₂ gas sensors. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 65–74 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-65-74.

Введение

В последние десятилетия газовые датчики, созданные на базе металлооксидных полупроводников (МОП) с помощью различных лабораторных или промышленных технологий, были предметом интенсивных исследований с целью их возможного применения для контроля и управления производственными процессами, а также при оценке качества окружающей среды [1]. Кроме того, такие датчики были использованы во многих технологических процессах, в том числе имеющих коммерческое приложение [2]. Однако существует определенное ограничение, связанное с их низкой селективностью к воздействию газов, в случае применения датчиков в виде объемных конструкций [3]. Повышению их селективности служат различные методы, включая прецизионный контроль температуры и использование определенных поверхностных добавок [4]. Одним из наиболее эффективных способов в этом направлении является применение в качестве рабочих материалов нанопорошков [5].

Оксид никеля (NiO), а также ферриты (такие, как NiFe₂O₄) относительно недавно начали ис-

пользоваться в качестве материалов для газочувствительных датчиков с целью обнаружения потенциально опасных газов различных типов [6–8]. В последнее время при проведении исследований наноразмерных магнитных структур большое внимание уделяется именно контролируемому синтезу наноразмерных ферритов, так как распределение катионов и полученные в результате магнитные свойства порошков существенно различаются по сравнению с их массивными аналогами [5, 9].

Для синтеза наноразмерных порошков шпинельного феррита никеля (NiFe₂O₄) были разработаны следующие методики: соосаждение [10], золь-гель метод [11], ударно-волновой синтез [12], механическое легирование [13] и др. Однако до настоящего времени не были разработаны альтернативные и относительно простые методы синтеза нанокристаллического NiFe₂O₄, который в настоящее время получают в результате достаточно сложных многостадийных синтетических подходов. В этом ряду метод левитационно-струйного синтеза (ЛСС) обладает реальными преимуществами, так как он позволяет обеспечить одновременный

контроль размера, формы и степени окисления синтезируемых наночастиц [14].

Цель настоящей работы — синтез нанопорошков Ni/NiO и NiFe₂O₄ методом ЛСС; изучение морфологии, фазового состава и оптико-спектроскопических характеристик полученных наночастиц; изготовление газовых датчиков на их основе и исследование их газочувствительности в присутствии следовых концентраций монооксида углерода и диоксида азота.

Экспериментальная часть

Материалы, оборудование и методики исследований

Синтез наноматериалов

Наночастицы никельсодержащих оксидов были синтезированы с помощью модифицированного левитационно-струйного метода Гена—Миллера [15—18]. В этом методе капля металла (сплава) подвешивается внутри кварцевой трубки определенного размера и нагревается до температуры плавления и начала парообразования посредством электромагнитного поля, создаваемого с помощью высокочастотного генератора. Левитирующая капля обдувается регулируемым потоком инертного газа He/Ar при нормальном давлении. Для формирования и испарения левитирующей капли используются проволоки из чистых металлов, обеспечивающие непрерывную подпитку металлом высокотемпературной зоны реакции. Для синтеза наночастиц оксидов в основной газовый поток вводилось необходимое количество газообразного кислорода/воздуха.

Методы исследований синтезированных материалов

Кристаллическую структуру и фазовый состав соответствующих нанопорошков изучали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-3М (CuK_α- или FeK_α-излучение) производства НПП «Буревестник» (г. Санкт-Петербург). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программ «Crystallographica SearchMatch» и «PowderCell» и базы данных PDF2. Морфологию порошков исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с помощью микроскопа JEM-1200 EX II (Jeol, Япония) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) — микроскоп LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия). Электронные микрофотографии

были проанализированы посредством программы обработки изображений «AxioVision» с целью определения среднего размера частиц. Удельную поверхность наночастиц изучали 4-точечным методом БЭТ на приборе СОРБИ-М (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск). Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры были получены с использованием рентгеновского фотоэлектронного спектрометра «Thermo Scientific X-ray Photoelectron Spectrometer» (США) с монохромным источником AlK_α (1486,6 эВ). УФ-спектры в видимом диапазоне фиксировали на спектроколориметре «Lambda 950» (Perkin Elmer Inc., США) со встроенным сферическим детектором. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали при комнатной температуре с помощью прибора «InVia Raman» компании «Renishaw».

Изготовление газовых датчиков

Полученные нанопорошки смешивали со специальным составом для приготовления суспензии в соответствии с отработанной ранее методикой [19]. Эти суспензии наносили непосредственно на золотые электроды, расположенные на поверхностях алундовых пластинок размером 3×3 мм методом трафаретной печати. Затем их прокаливали в печи при $t = 600$ °С в течение 1 ч [20, 21]. Эксперименты по определению газовой чувствительности проводили на установке, описанной ранее [20], при постоянной рабочей температуре в диапазоне $t = 300 \div 500$ °С. Были исследованы отклики разработанных нами датчиков к воздействию ряда газов, а именно — монооксида углерода и диоксида азота в экологически значимых концентрациях [1]. Конкретные характеристики материалов газовых датчиков, созданных на основе синтезированных нанопорошков, приведены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Результаты РФА

На рис. 1 представлены рентгеновские дифракционные картины образцов N1—N6. Для образца N1 в качестве основной фазы была определена фаза кубического никеля (карточка JCPDS 04-0850) с параметром $a = 0,3524$ нм. Дифракционные картины образцов N2—N5 подтверждают присутствие в данных образцах в качестве основной фазы чистого ромбоэдрического NiO (карта JCPDS 44-1159) с параметрами элементарной ячейки $a = 0,2955$ нм и

Таблица 1. Условия синтеза и некоторые физико-химические характеристики никельсодержащих наночастиц, полученных методом ЛСС

Образец	Условия синтеза	d , нм	NiO, об. %	E_g , эВ	$S_{уд}$, м ² /г
N1	500 л/ч He; 1 г/ч Ni	23	17	2,22	29,8
N2	1000 л/ч He; 200 л/ч O ₂ ; 1 г/ч Ni	8	100	2,72	103,0
N3	1000 л/ч He; 100 л/ч O ₂ ; 0,4 г/ч Ni	7	100	3,28	117,0
N4	NiO (ТУ 6-09-5095-83)	230	100	3,18	3,77
N5	NiO (Aldrich 6-67)	37 мкм	100	1,50	23,6
N6	500 л/ч He; 9 л/ч воздуха; 2 г/ч Ni; 3,5 г/ч Fe	31	0	—	36,3

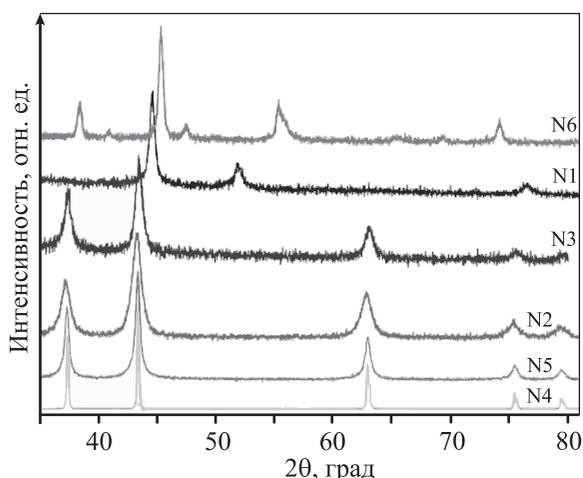


Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов нанопорошков, полученных в режиме ЛСС. Номера образцов соответствуют номенклатуре, представленной в табл. 1

$c = 0,7228$ нм. Другие примесные фазы в образцах обнаружены не были. Порошковая дифракционная картина образца N6 соответствовала структуре наноферрита никеля NiFe₂O₄ (JCPDS 44-1485) со структурой шпинели с $a = 0,8339$ нм [22].

Результаты электронно-микроскопических исследований и изучения показателей удельной поверхности порошков

Микрофотографии наночастиц никельсодержащих порошков, полученные с использованием просвечивающего и сканирующего электронных микроскопов (рис. 2), подтвердили наличие кубической морфологии со средним размером частиц $d < 100$ нм во всех образцах Ni/NiO. Исключением был коммерческий материал N6, частицы порошка которого имели овальную форму и $d > 10$ мкм. Морфология образца NiFe₂O₄ (N6) (рис. 2, e) значительно отличается от таковой у N1–N5.

Форма частиц у N6 была преимущественно гексагональной. Значения площади удельной поверхности ($S_{уд}$) для исследованных порошков указаны в табл. 1.

Результаты исследований порошков с помощью РФЭ-спектроскопии

Разнообразные практически значимые физические свойства наночастиц на основе Ni обусловлены доминирующим вкладом в их дефектную структуру вакансий катионов (Ni²⁺) и анионов (O²⁻), которые являются основными источниками дефектов в NiO [23]. Наличие каждой из вакансий Ni²⁺ в их структуре приводит к превращению двух соседних ионов Ni²⁺ в ионы Ni³⁺ для обеспечения нейтральности заряда, тем самым вызывая искажение решетки. Наличие ионов Ni³⁺ в образцах было подтверждено с помощью РФЭС, результаты которой приведены на рис. 3. Два ярко выраженных пика при $U = 854,0$ и $872,7$ эВ в спектре Ni 2p соответствуют дублету Ni 2p_{3/2} и Ni 2p_{1/2} (см. рис. 3, a).

В результате протекания в образцах процессов перемешивания, в их спектрах также присутствуют пики при $U = 879,4$ и $861,0$ эВ [24]. В спектрах O 1s (рис. 3, б) образца N2 пики при $U = 529,5$ и $532,0$ эВ соответствуют наличию в его структуре ионов O²⁻, связанных с Ni²⁺ и Ni³⁺ соответственно. Для образца N3 соответствующие пики были зарегистрированы при $U = 529,7$ и $533,5$ эВ соответственно. После сравнения интенсивностей соответствующих пиков в этих двух образцах стало ясно, что присутствие Ni³⁺ в образце N3 значительно уменьшилось [23]. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в образце N3, по сравнению с N2, нескомпенсированных вакансий Ni²⁺ меньше, а концентрация вакансий O²⁻ существенно больше, как и в образце феррита (N6).

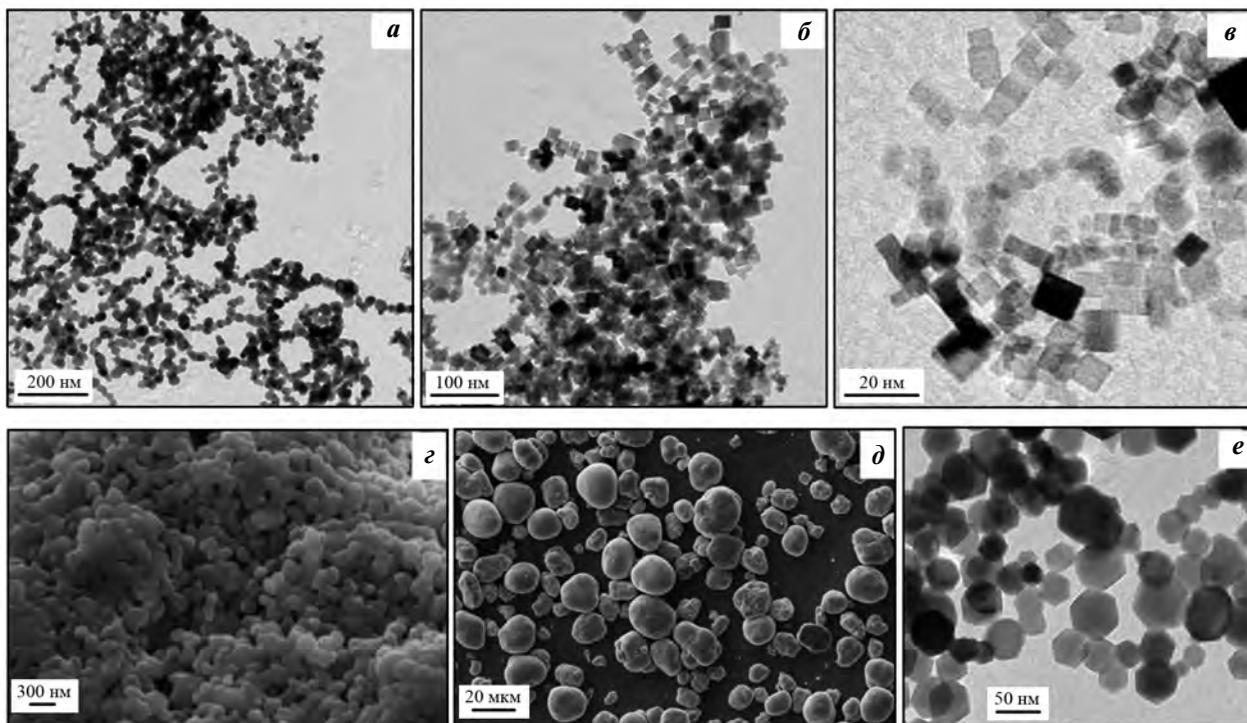


Рис. 2. Микрофотографии образцов нанопорошков, полученные с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии

a – N1, *б* – N2, *в* – N3, *г* – N4, *д* – N5, *е* – N6

Номера образцов и параметры синтеза приведены в табл. 1

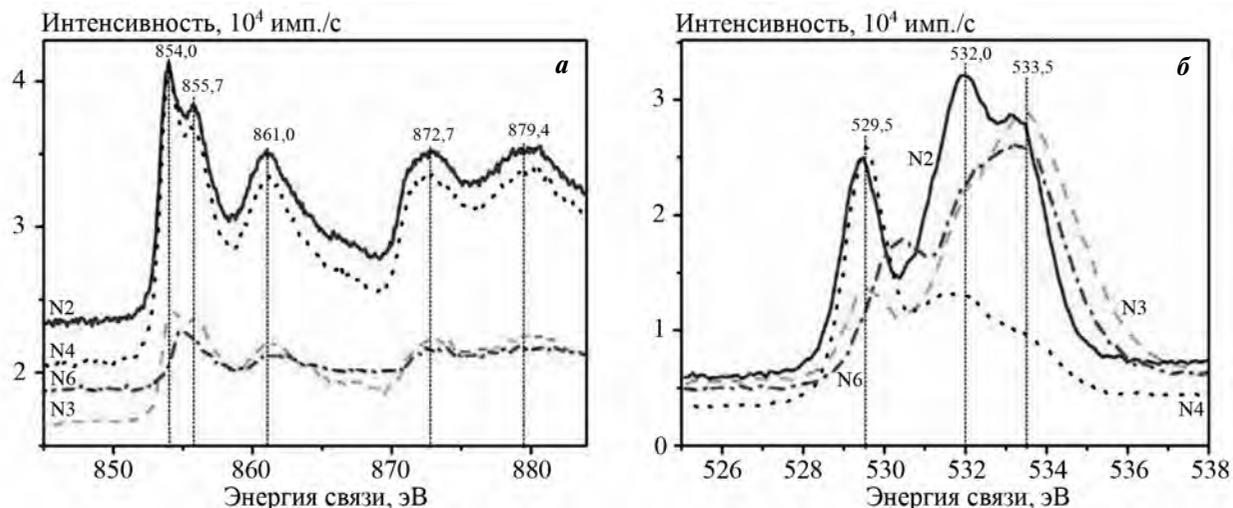


Рис. 3. РФЭ-спектры Ni 2p (*a*) и O 1s (*б*) исследованных Ni-содержащих нанопорошков

Результаты исследований порошков с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния

Спектроскопия комбинационного рассеяния (КРС) очень чувствительна к состоянию микроструктуры нанокристаллических ма-

териалов. КР-спектр чистого NiO, полученный при комнатной температуре, состоит из нескольких полос: пяти колебательных полос однофононной (1P) моды TO (при $\sim 400\div 440\text{ см}^{-1}$) и LO (при $\sim 560\text{ см}^{-1}$), двухфононной (2P) моды 2TO (при $\sim 740\text{ см}^{-1}$), TO + LO (при $\sim 925\text{ см}^{-1}$) и 2LO (при $\sim 1100\text{ см}^{-1}$) и двухмагнонной

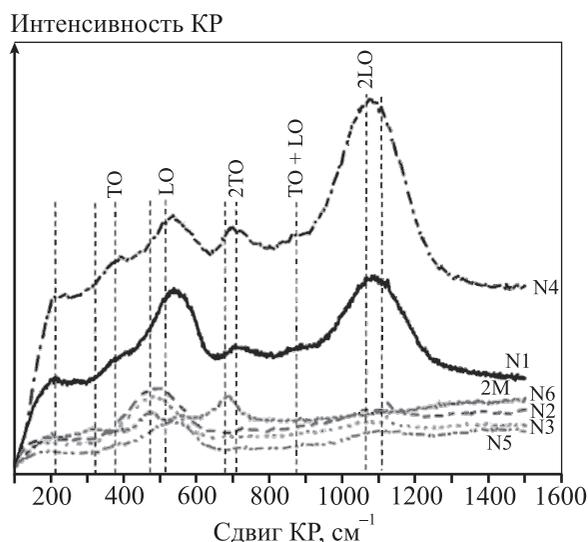


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния порошков наноразмерных материалов, полученных методом ЛСС

(2M) полосы при $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ [25]. Большинство спектров полученных образцов NiO (рис. 4) демонстрируют наличие полос комбинационного рассеяния, расположенных при 380, 520, 710, 880 и 1080 см^{-1} соответственно. Эти сдвиги в спектрах соответствуют структуре наноразмерного NiO [26]. Было отмечено, что интенсивности двух КР-полос (520 и 1080 см^{-1}) увеличиваются с ростом среднего размера наночастиц. В спектре комбинационного рассеяния наших образцов отсутствовала магنونная полоса, которая обычно наблюдается при 1500 см^{-1} . Од-

нако исследование спектра ферритового образца (N6) продемонстрировало наличие ярко выраженной 2M-полосы, тогда как другие полосы были менее выраженными.

Результаты исследований порошков с помощью УФ-спектроскопии в видимом диапазоне

УФ-спектры диффузного отражения для некоторых образцов представлены на рис. 5, а. Анализ рис. 5, а показал, что для крупных наночастиц наблюдается повышение значений отражающей способности с увеличением длины волны по сравнению с соответствующими значениями для частиц малого размера, что является следствием рассеянного излучения кластеров наночастиц NiO. Все спектры были проанализированы с использованием функции Кубелки—Мунка $F(R)$ [27], связанной с диффузным отражением следующим выражением:

$$F = (1 - R)^2 / (2R). \quad (1)$$

Здесь R — абсолютная отражательная способность, F — коэффициент, эквивалентный коэффициенту поглощения. Наиболее эффективным подходом при анализе таких спектров является определение полосы перехода для щели E_g , которая была оценена путем построения графика $(FE)^{0,5}$ как функции энергии фотона E (рис. 5, б) [28]. Линейные части соответствующих кривых были экстраполированы до нуля с целью определения значения запрещенной зоны [29].

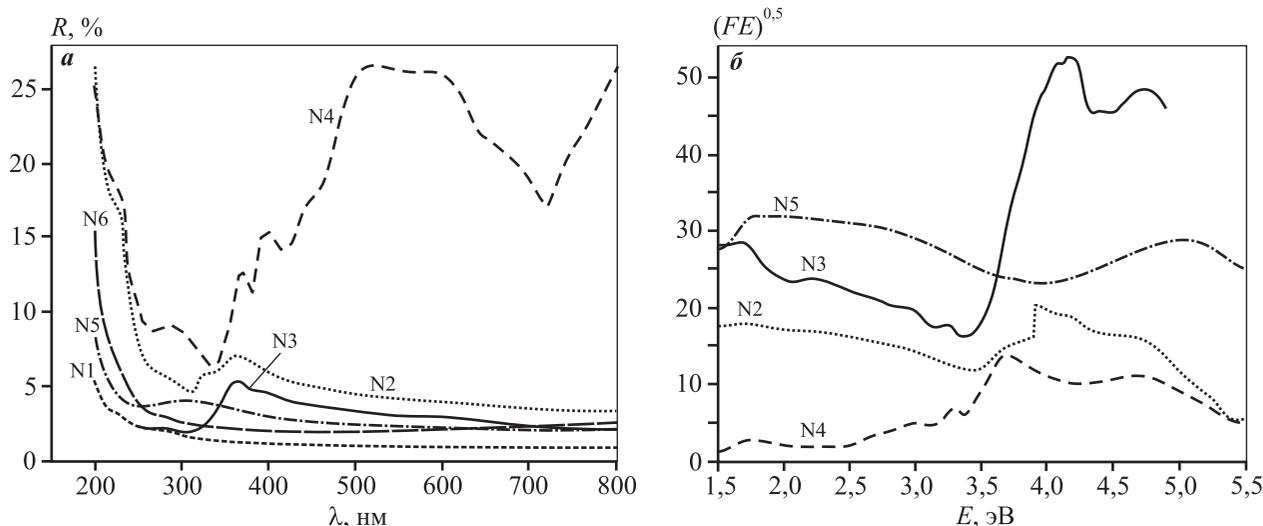


Рис. 5. УФ-спектры диффузного отражения в видимой области (а) и значения ширины запрещенной зоны в спектрах ряда наночастиц, определенные с использованием функции (1) (б)

Исследование газочувствительности датчиков на основе никельсодержащих порошков

В данной работе были исследованы газочувствительные свойства датчиков, созданных на основе нанопорошков NiO и NiFe₂O₄, полученных методом ЛСС. Кроме того, было проведено сравнение полученных результатов с газочувствительностью датчиков на основе коммерческих порошков NiO. Датчики были исследованы в условиях воздействия различных концентраций газов при определенных рабочих температурах с целью установления оптимальных экспериментальных условий для каждого конкретного прибора.

Известно, что МОП-датчики в основном оцениваются с точки зрения их максимальной чувствительности при воздействии тестируемого газа и нагреве до температур, обычно находящихся в диапазоне 200–500 °С [30]. При этом принято считать, что изменение электросопротивления датчика имеет место либо из-за наличия пространственного заряда, эффектов и поверхностных колебаний, вызванных ионсорбированными газообразными примесями, или в результате изменения кислородной стехиометрии используемого газочувствительного материала [31]. Обычно полупроводниковые материалы *n*-типа реагируют на присутствие в атмосфере газа-восстановителя уменьшением сопротивления датчика и, соответственно, увеличением электрического сопротивления R/R_0 при подаче газа-окислителя [3]. Полупроводниковые материалы *p*-типа демонстрируют противоположное поведение. NiO является полупроводниковым материалом *p*-типа и достаточно широко применяется в качестве рабочего материала для датчиков различных газов. Наличие удовлетворительных газочувствительных характеристик шпинельного феррита (NiFe₂O₄) также было подтверждено в исследованиях других авторов [32]. Обычно это полупроводник *p*-типа, поведение которого обусловлено наличием дырок между Ni²⁺ и Ni³⁺ в октаэдрических узлах соответствующих решеток [33].

В нашем исследовании датчик, созданный на базе коммерческих порошков NiO, а также датчики, изготовленные с использованием нанопорошков NiO — продуктов ЛСС, продемонстрировали наличие *p*-типа проводимости, тогда как датчик на основе феррита никеля (NiFe₂O₄) харак-

теризовался *n*-типом проводимости, поэтому его отклик определяли как R_0/R .

Поведение газовых датчиков в присутствии монооксида углерода

Изготовленные датчики были исследованы в присутствии монооксида углерода в концентрациях от 50 до 500 ppm, а также при различных температурах (в диапазоне 300–500 °С). Датчики продемонстрировали незначительную реакцию на эти тестовые концентрации в исследуемой области температур (табл. 2). Аналогичные результаты были получены в работе [34] при воздействии концентрации CO < 500 ppm на газовый датчик,

Таблица 2. Отклики датчиков, созданных на основе материалов – продуктов ЛСС, на температуру (*t*) и концентрацию (*c*) монооксида углерода

<i>t</i> , °С	<i>c</i> , ppm	$R/R_0 (R_0/R)$					
		N1	N2	N3	N4	N5	N6
300	50	0,021	0,029	0,016	0,024	0,031	0
	100	0,034	0,043	0,031	0,034	0,052	0
	200	0,043	0,057	0,034	0,041	0,063	0
	300	0,05	0,065	0,035	0,045	0,075	0
	500	0,057	0,072	0,035	0,046	0,087	0
350	50	0,077	0,144	0,044	0,087	0,107	0
	100	0,033	0,064	0,006	0,035	0,081	0,008
	200	0,037	0,065	0,002	0,031	0,103	0
	300	0,044	0,073	0	0,03	0,121	0,008
	500	0,056	0,081	0,001	0,034	0,143	0,033
400	50	0,092	0,141	0,089	0,103	0,107	0
	100	0,054	0,079	0,041	0,053	0,107	0
	200	0,065	0,099	0,039	0,055	0,142	0,003
	300	0,078	0,114	0,042	0,06	0,165	0,014
	500	0,095	0,127	0,042	0,067	0,195	0,032
450	50	0,05	0,068	0,066	0,054	0,055	0,014
	100	0,059	0,089	0,046	0,052	0,093	0,02
	200	0,081	0,102	0,054	0,063	0,128	0,033
	300	0,096	0,117	0,054	0,073	0,154	0,033
	500	0,116	0,144	0,057	0,181	0,087	0,042
500	50	0,092	0,127	0,184	0,114	0,049	0
	100	0,062	0,075	0,107	0,061	0,069	0
	200	0,089	0,109	0,115	0,076	0,102	0,006
	300	0,107	0,135	0,123	0,089	0,128	0,01
	500	0,130	0,169	0,127	0,106	0,162	0,008

созданный на базе NiFe_2O_4 . Значения откликов датчиков несколько увеличились при проведении экспериментов с концентрациями CO , превышающими 1000 ppm [34].

Поведение газовых датчиков в присутствии диоксида азота

При относительно невысоких концентрациях NO_2 (уровня ppb) поведение датчиков было следующим: в датчиках *n*-типа в присутствии NO_2 повышалось электросопротивление, а в тех, которые изначально принадлежали к датчикам *p*-типа, электросопротивление снижалось.

Датчики в основном демонстрировали достаточно слабую реакцию на присутствие NO_2 , за одним исключением — датчика на базе феррита никеля (рис. 6). Последний при $t = 350^\circ\text{C}$ начал проявлять отклик в присутствии NO_2 в концентрации 50 ppb, который значительно увеличился при снижении температуры до 300°C . При подаче газа в концентрации 500 ppb величина максимума пика на графике отклика датчика уменьшалась, что могло быть обусловлено рядом приповерхностных обменных реакций.

Следует особо отметить повышение уровня отклика датчика N6, созданного на базе феррита никеля, к присутствию в атмосфере NO_2 в концентрации 500 ppb более чем на порядок в срав-

нении с аналогичными показателями датчиков, изготовленных на основе коммерческого оксида никеля. Повышение уровня отклика также было существенным в сравнении с другими датчиками, созданными на базе наночастиц NiO, полученных в режиме ЛСС.

В аналогичных исследованиях других авторов сообщалось о газочувствительности наночастиц на основе NiO к NO_2 . В них были обнаружены похожие эффекты, подтверждающие, что эти материалы были слабо чувствительны к присутствию в атмосфере NO_2 , даже при уровне его концентрации на уровне 10 ppm [35, 36]. Таким образом, созданный нами газовый датчик на основе порошка феррита никеля, демонстрировал высокую стабильность работы при воздействии незначительных концентраций исследуемых газов, что говорит о хороших перспективах его использования с точки зрения селективности.

Следует также отметить, что газочувствительность датчика на базе феррита никеля, полученного в режиме ЛСС, была гораздо лучше, чем других датчиков на основе наночастиц, полученных в режиме ЛСС (NiO), приготовленных в этом исследовании, а также по отношению к характеристикам датчика, созданного с использованием коммерческих порошков NiO. Датчики N1 и N2 также представляются перспективными для проведения те-

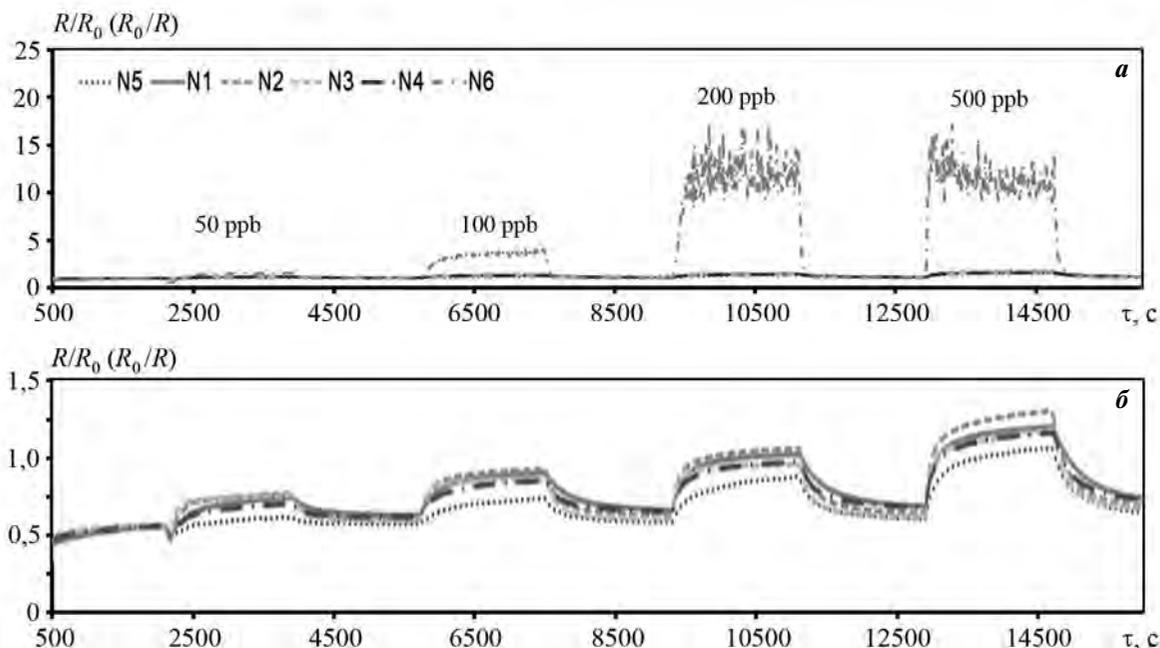


Рис. 6. Отклики датчиков N1–N6 на присутствие в атмосфере диоксида азота в различных концентрациях (50–500 ppb) при рабочей температуре 300°C (а) и увеличенный масштаб графика, представленного на рис. 6, а, для откликов датчиков N1–N5 (б)

стовых испытаний в атмосферах различных газов. Интересно отметить, что, хотя датчики N2 и N3 имеют сходные микроструктуры и морфологию частиц, они реагируют на присутствие исследуемых газов по-разному. Это может быть результатом определенных отличий в условиях проведения ЛС-синтеза и/или результатом влияния спекания материалов уже на этапах непосредственного изготовления датчика. Возможно, это сказалось и на микроструктуре газочувствительных материалов таким образом, что доступ газов через приповерхностные слои был несколько ограничен (например, для датчика N3).

Заключение

Для контролируемого (с точки зрения морфологии и размеров наночастиц) синтеза нанопорошков оксидов металлов на основе никеля (в том числе и сложного оксидного материала — шпинельного феррита никеля) с целью оценки их возможного использования в качестве основы для создания газочувствительных датчиков был использован метод левитационно-струйного синтеза (ЛСС). Материалы, синтезированные в режиме ЛСС, и датчики на их основе в сравнении с датчиками, созданными на основе коммерческого материала (NiO), демонстрируют более высокую производительность. Газовый датчик на основе NiFe₂O₄ давал самый сильный отклик на присутствие исследуемых газов, в том числе и в предельно низких их концентрациях, несмотря на наличие вместе с ним в блоке других датчиков, которые обладали даже более развитыми поверхностями рабочих материалов. Более того, данный датчик проявлял различную степень чувствительности по отношению к исследуемым газам, демонстрируя тем самым высокий потенциал с точки зрения селективности. Таким образом, подтверждается перспективность метода ЛСС для производства простых и сложных оксидных материалов с одновременным обеспечением точного управления размерами, формой и составом наночастиц, что, в свою очередь, дает возможность повышения производительности газовых датчиков, создаваемых на основе ЛСС-материалов. Датчики данного типа являются перспективными для будущих экологических и коммерческих приложений, предусматривающих проведение непрерывного анализа состава, качества и уровня загрязненности окружающего воздуха, даже при длительной их эксплуатации.

Литература/References

1. Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. Нанокompозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. *Рос. хим. журн.* 2007. Т. LI. No. 6. С. 61—70.
Rumyantseva M.N., Kovalenko V.V., Gas'kov A.M., Pagnier T. Metal-oxide based nanocomposites as materials for gas sensors. *Russ. J. Gen. Chem.* 2008. Vol. 78. No. 5. P. 1081—1092. DOI: dx.doi.org/10.1134/S1070363208050411.
2. Dey A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B.* 2018. Vol. 229. P. 206—217. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036.
3. Williams D.E. Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors. *Sens. Actuators, B: Chem.* 1999. Vol. 57. No. 1—3. P. 1—16. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00133-1.
4. Binions R., Afonja A., Dungey S., Lewis D.E., Parkin I.P., Williams D.E. Discrimination effects in zeolite modified metal oxide semiconductor gas sensors. *IEEE Sens. J.* 2011. Vol. 11. No. 5. P. 1145—1151. DOI: dx.doi.org/10.1109/JSEN.2010.2084079.
5. Lee P.Y., Ishizaka K., Suematsu H., Jiang W., Yatsui K. Magnetic and gas sensing property of nanosized NiFe₂O₄ powders synthesized by pulsed wire discharge. *J. Nanopart. Res.* 2006. Vol. 8. No. 1. P. 29—35. DOI: dx.doi.org/10.1007/s11051-005-5427-z.
6. Ju D., Xu H., Xu Q., Gong H., Qiu Z., Guo J. High triethylamine-sensing properties of NiO/SnO₂ hollow sphere P—N heterojunction sensors. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2015. Vol. 215. P. 39—44. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.03.015.
7. Arshak K., Gaidan I. NiO/Fe₂O₃ polymer thick films as room temperature gas sensors. *Thin Solid Films.* 2006. Vol. 495. No. 1—2. P. 286—291. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.298.
8. Darshane S.L., Suryavanshi S.S., Mulla I.S. Nanostructured nickel ferrite: A liquid petroleum gas sensor. *Ceram. Int.* 2009. Vol. 35. No. 5. P. 1793—1797. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.10.013.
9. Ortega D., Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Belousova O.V., Parkin I.P. Thermal relaxation and collective dynamics of interacting aerosol-generated hexagonal NiFe₂O₄ nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. No. 48. P. 20830—20838. DOI: dx.doi.org/10.1039/c3cp53981d.
10. Chen N.-S., Yang X.-J., Liu E.-S., Huang J.-L. Reducing gas-sensing properties of ferrite compounds MFe₂O₄ (M = Cu, Zn, Cd and Mg). *Sens. Actuators, B: Chem.* 2000. Vol. 66. No. 1—3. P. 178—180. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0925-4005(00)00368-3.
11. Chen D.-H., He X.-R. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. No. 7—8. P. 1369—1377. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00620-1.
12. Liu J., He H., Jin X., Hao Z., Xu Z. Synthesis of nanosized nickel ferrites by shock waves and their magnetic proper-

- ties. *Mater. Res. Bull.* 2001. Vol. 36. No. 3—14. P. 2357—2363. DOI: dx.doi.org/10.1016/S0025-5408(01)00722-X.
13. Suematsu H., Ishizaka K., Kinemuchi Y., Suzuki T., Jiang W., Yatsui K. Novel critical temperature resistor of sintered Ni—Fe—O nanosized powders. *J. Mater. Res.* 2004. Vol. 19. No. 4. P. 1011—1014. DOI: dx.doi.org/10.1557/JMR.2004.0131.
 14. Ortega D., Kuznetsov M.V., Morozov Yu.G., Belousova O.V., Parkin I.P. Thermal relaxation and collective dynamics of interacting aerosol-generated hexagonal NiFe₂O₄ nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Vol. 15. No. 48. P. 20830—20838. DOI: dx.doi.org/10.1039/c3cp53981d.
 15. Ген М.Я., Миллер А.В. Левитационный метод получения ультрадисперсных порошков металлов. *Поверхность*. 1983. No. 2. С. 150—154.
Gen M.Ya., Miller A.V. Levitation method of producing ultrafine metal powders. *Poverkhnost'*. 1983. No. 2. P. 150—154 (In Russ.).
 16. Кондратьева Т.А., Морозов Ю.Г., Чернов Е.А. Влияние условий получения на свойства ультрадисперсного порошка никеля. *Порошк. металлургия*. 1987. Т. 26. No. 10. С. 19—22.
Kondrat'eva T.A., Morozov Y.G., Chernov E.A. Effect of conditions of manufacture on the properties of ultrafine nickel powder. *Soviet. Powder Metallurgy Metal. Ceram.* 1987. Vol. 26. No. 10. P. 793—795. DOI: 10.1007/BF00794359.
 17. Krasnov A.P., Morozov Y.G., Chernov E.A. Characteristic features of the vaporization mechanism in the crucible-free production of aerosol particles. *Powder Technol.* 1994. Vol. 81. No. 1. P. 93—98. DOI: dx.doi.org/10.1016/0032-5910(94)02871-0.
 18. Morozov Y.G., Belousova O.V., Kuznetsov M.V., Ortega D., Parkin I.P. Electric field-assisted levitation-jet aerosol synthesis of Ni/NiO nanoparticles. *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. No. 22. P. 11214—11223. DOI: dx.doi.org/10.1039/c2jm31233f.
 19. Binions R., Davies H., Afonja A., Dungey S., Lewis D., Williams D.E., Parkin I.P. Zeolite-modified discriminating gas sensors. *J. Electrochem. Soc.* 2009. Vol. 156. No. 3. P. J46—J51. DOI: dx.doi.org/10.1149/1.3065436.
 20. Peveler W.J., Binions R., Hailes S.M.V., Parkin I.P. Detection of explosive markers using zeolite modified gas sensors. *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1. No. 17. P. 2613—2620. DOI: dx.doi.org/10.1039/c2ta01027e.
 21. Tarttelin Hernández P., Naik A.J.T., Newton E.J., Hailes S.M.V., Parkin I.P. Assessing the potential of metal oxide semiconducting gas sensors for illicit drug detection markers. *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2. No. 23. P. 8952—8960. DOI: dx.doi.org/10.1039/c4ta00357h.
 22. Costa A.C.F.M., Lula R.T., Kiminami R.H.G.A., Gama L.F.V., de Jesus A.A., Andrade H.M.C. Preparation of nanostructured NiFe₂O₄ catalysts by combustion reaction. *J. Mater. Sci.* 2006. Vol. 41. No. 15. P. 4871—4875. DOI: dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0048-1.
 23. Madhu G., Biju V. Nanostructured amorphous nickel oxide with enhanced anti-oxidant activity. *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 637. P. 62—69. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.157.
 24. Biju V. Ni 2p X-ray photoelectron spectroscopy study of nanostructured nickel oxide. *Mater. Res. Bull.* 2007. Vol. 42. No. 5. P. 791—796. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2006.10.009.
 25. Mironova-Ulmane N., Kuzmin A., Sildos I., Pärs M. Polarisation dependent Raman study of single-crystal nickel oxide. *Cent. Eur. J. Phys.* 2011. Vol. 9. No. 4. P. 1096—1099. DOI: dx.doi.org/10.2478/s11534-010-0130-9.
 26. Tadic M., Panjan M., Markovic D., Stanojevic B., Jovanovic D., Milosevic I., Spasojevic V. NiO core—shell nanostructure with ferromagnetic-like behavior at room temperature. *J. Alloys Compd.* 2014. Vol. 586. Suppl. 1. P. S322—S325. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.10.166.
 27. Simmons E.L. Diffuse reflectance spectroscopy: a comparison of the theories. *Appl. Opt.* 1975. Vol. 14. No. 6. P. 1380—1386. DOI: dx.doi.org/10.1364/AO.14.001380.
 28. Rehman S., Mumtaz A., Hasanain S.K. Size effects on the magnetic and optical properties of CuO nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 2011. Vol. 13. No. 6. P. 2497—2507. DOI: dx.doi.org/10.1007/s11051-010-0143-8.
 29. Lin H., Huang C.P., Li W., Ismat Shah S., Tseng Y.-H. Size dependency of nano-crystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Appl. Catal., B: Environ.* 2006. Vol. 68. No. 1—2. P. 1—11. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.018.
 30. Jaaniso R., Kian Tan O. (Eds.). Semiconductor gas sensors. 1-st ed. Oxford: Woodhead Publishing, 2013.
 31. Gurlo A., Riedel R. In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing. *Angew. Chem.* 2007. Vol. 46. P. 3826—3848. DOI: dx.doi.org/10.1002/anie.200602597.
 32. Chu X., Dongli J., Chenmou Z. The preparation and gas-sensing properties of NiFe₂O₄ nanocubes and nanorods. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2007. Vol. 123. No. 2. P. 793—797. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.020.
 33. Sutka A., Gross A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2016. Vol. 222. P. 95—105. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.027.
 34. Yang L., Xie Y., Zhao H., Wu X., Wang Y. Preparation and gas-sensing properties of NiFe₂O₄ semiconductor materials. *Solid State Electron.* 2005. Vol. 49. No. 6. P. 1029—1033. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.sse.2005.03.022.
 35. Choi J., Byun J., Sub S. Chemical Influence of grain size on gas-sensing properties of chemiresistive p-type NiO nanofibers. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2016. Vol. 227. P. 149—156. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.014.
 36. Kruefu V., Wisitsoraat A., Phokharatkul D., Tuantranont A., Phanichphant S. Chemical enhancement of p-type gas-sensing performances of NiO nanoparticles prepared by precipitation with RuO₂ impregnation. *Sens. Actuators, B: Chem.* 2016. Vol. 236. No. 2. P. 466—473. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.028.

УДК 621.793

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-75-86

Применение металлизационных покрытий для защиты погружных электродвигателей насосного оборудования от воздействия осложняющих факторов в нефтяных скважинах

© 2020 г. **Ж.В. Князева, П.Е. Юдин, С.С. Петров, А.В. Максимук**

Самарский государственный технический университет (СамГТУ)

ООО «Научно-производственный центр «Самара» (ООО «НПЦ «Самара»), г. Самара

Статья поступила в редакцию 03.12.19 г., доработана 04.01.20 г., подписана в печать 20.01.20 г.

Представлен обзор результатов применения металлизационных покрытий для защиты наружной поверхности оборудования установок электрических центробежных насосов (УЭЦН) от воздействия осложняющих факторов в нефтяных скважинах. Металлизационное покрытие наносится по технологии газотермического напыления, выбор метода основывается исходя из химического состава, используемых материалов и свойств готового покрытия. К наиболее распространенным на рынке РФ покрытиям относятся монель и сплавы на основе аустенитной нержавеющей стали, наносимые методами электродуговой металлизации или высокоскоростного напыления. Получаемые методами газотермического распыления традиционные покрытия характеризуются недостаточно высоким уровнем физических, механических и химических свойств. Исследования аварийных корпусов погружных электродвигателей (ПЭД) показывают, что к числу наиболее существенных недостатков применяемых покрытий относятся: недостаточная стойкость к ударным механическим воздействиям, а также к абразивному износу; более высокий по отношению к основному металлу электрохимический потенциал; нарушения технологии нанесения; значительная пористость покрытий. Одной из основных причин наблюдаемых недостатков является ограниченное число традиционно используемых методов и материалов. Для решения проблемы применения защитных покрытий ПЭД, существенного повышения их свойств, ресурса работы и экономической эффективности необходимо использовать современные достижения науки в разработке покрытий для защиты металлических поверхностей от износа и коррозии, а именно: расширить число методов и материалов для нанесения покрытия; отработать методику оценки качества покрытий; разработать методику оценки экономической эффективности применения защитных покрытий. Решение поставленных задач позволит сделать обоснованный технико-экономический выбор конкретного покрытия ПЭД для конкретных условий эксплуатации.

Ключевые слова: металлизационное покрытие, газотермическое напыление, погружные электродвигатели, коррозия, износ, механизм.

Князева Ж.В. – аспирант кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» (МПМН) СамГТУ (443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, гл. корп.), ст. науч. сотр. ООО «НПЦ «Самара» (443022, г. Самара, Гаражный пр., 3Е). E-mail: Knyazeva@npcsamara.ru.

Юдин П.Е. – канд. техн. наук, ст. препод. кафедры МПМН СамГТУ, директор по науке ООО «НПЦ «Самара». E-mail: Yudin@npcsamara.ru.

Петров С.С. – канд. физ.-мат. наук, начальник аналитического отдела ООО «НПЦ «Самара». E-mail: Petrov@npcsamara.ru.

Максимук А.В. – управляющий ООО «НПЦ «Самара». E-mail: Maximuk@npcsamara.ru.

Для цитирования: Князева Ж.В., Юдин П.Е., Петров С.С., Максимук А.В. Применение металлизационных покрытий для защиты погружных электродвигателей насосного оборудования от воздействия осложняющих факторов в нефтяных скважинах. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. No. 1. С. 75–86. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-75-86.

Knyazeva Zh.V., Yudin P.E., Petrov S.S., Maksimuk A.V.

Application of metallization coatings for protection of submersible electric motors of pumping equipment from influence of complicating factors in oil wells

The paper provides a review of results obtained when using metallization coatings to protect the outer surface of electric centrifugal pump (ECP) equipment against the complicating factors in oil wells. Metallization coating is applied by thermal spraying using the method selected based on the chemical composition, materials used and properties of the finished coating. The most common coatings on the Russian market are Monel and alloys based on austenitic stainless steel applied by methods of electric arc metallization or high-speed spraying. Traditional coatings obtained by thermal spraying feature by insufficiently high level of physical, mechanical and chemical properties. The studies of failed cases of submersible motors show that most critical shortcomings of the coatings used include insufficient resistance to mechanical impact and abrasive wear, higher electrochemical potential in relation

to the base metal, application technology violations, and significant coating porosity. One of the main reasons for the observed shortcomings is the limited number of traditionally used methods and materials. In order to solve the problem of using protective coatings for submersible motors, significantly improve their properties, service life and economic efficiency, it is necessary to use modern achievements of science in the development of coatings to protect metal surfaces from wear and corrosion, namely: to expand the number of methods and materials for coating application; to develop a methodology for coating quality assessment; to develop a methodology for assessing the economic efficiency of protective coatings. Solving these tasks will enable a reasonable technical and economic choice of a specific submersible motor coating for specific operating conditions.

Keywords: metallization coating, thermal spraying, submersible motors, corrosion, wear, mechanism.

Knyazeva Zh.V. – postgraduate student, Department «Metallurgy, powder metallurgy, nanomaterials» (MPMN), Samara State Technical University (443100, Russia, Samara, Molodogvardeiskaya str., 244), senior researcher of LLC «NPC «Samara» (443022, Russia, Samara, Garage passage, 3E). E-mail: Knyazeva@npcsamara.ru.

Yudin P.E. – Cand. Sci. (Tech.), senior lecturer, Department of MPMN, Samara State Technical University, director of science of LLC «NPC «Samara». E-mail: Yudin@npcsamara.ru.

Petrov S.S. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), head of analytical Department of LLC «NPC «Samara». E-mail: Petrov@npcsamara.ru.

Maksimuk A.V. – head manager of LLC «NPC «Samara». E-mail: Maximuk@npcsamara.ru.

Citation: Knyazeva Zh.V., Yudin P.E., Petrov S.S., Maksimuk A.V. Application of metallization coatings for protection of submersible electric motors of pumping equipment from influence of complicating factors in oil wells. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Universities' Proceedings. Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2020. No. 1. P. 75–86 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2020-75-86.

Введение

Развитие нефтяной промышленности включает несколько этапов, которые отражают как масштабы потребления нефти и газа, так и степень сложности их добычи. Современное состояние нефтяной промышленности Российской Федерации характеризуется осложненными условиями разработки месторождений, что обусловлено малыми темпами добычи вследствие высокой вязкости нефти, высокой агрессивностью и обводненностью сред. Практически весь фонд скважин эксплуатируется механизированным способом, преимущественно при помощи установок электроцентробежных насосов (УЭЦН) [1]. Многосекционный ЭЦН приводится в действие погружным электродвигателем (ПЭД) и подает нефтесодержащую жидкость (флюид) из скважины в насосно-компрессорные трубы (НКТ) [1].

Далее представлен обзор способов защиты погружного насосного оборудования от воздействия осложняющих факторов, способствующих снижению ресурса и преждевременному отказу. Применение металлизационных покрытий (МП) в силу своих высоких физических, механических и химических свойств является наиболее эффективным способом защиты. Тем не менее наблюдались неоднократные случаи уменьшения ресурса оборудования, связанные с процессами разрушения МП [2, 9]. Согласно проведенным исследованиям, к основным причинам разрушения МП корпусов ПЭД относятся: механические повреждения, низкие

барьерные свойства, абразивный износ, несоблюдение технологии нанесения. При выборе того или иного типа покрытия необходимо уделять особое внимание возможности покрытия противостоять указанным механизмам разрушения, для чего необходима, в первую очередь, разработка методов контроля, моделирующих разрушающее воздействие.

Особенности условий эксплуатации Осложняющие факторы

Среди основных факторов, приводящих к отказу УЭЦН, преобладают засорение механическими примесями и солеотложения [2]. Статистика причин отказов УЭЦН показывает, что для высокодебитных скважин высокое содержание механических примесей является одной из главных проблем при добыче [3]. Их наличие представляет значительную проблему для дорогостоящего оборудования при его абразивном износе, заклинивании и засорении рабочих органов твердыми частицами.

Влияние отложений солей рассмотрено в работе [4]. Солеотложение, как правило, происходит вследствие пересыщения воды труднорастворимыми солями при изменениях температуры, давления, pH или при выделении газа. Наибольшее воздействие солей наблюдается на рабочих колесах УЭЦН, на поверхности которых при нагреве в про-

цессе эксплуатации образуются соленые налеты и накипь, которые, увеличиваясь, уменьшают проходные диаметры отверстий.

Возможность выпадения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) зависит от химического состава нефти, температуры, обводненности продукции, интенсивности газовой выделенности и забойного давления. Выпадение АСПО значительно снижает проходное сечение НКТ вплоть до остановки добычи, что обусловлено образованием отложений в призабойной зоне пласта, стволе скважины, устьевого арматуре и выкидных линиях [5, 6].

Если при низкой температуре возрастает вероятность выпадения АСПО [6], то повышенная температура на забоях скважин (может достигать ≥ 140 °С) влияет на показатель надежности оборудования. По некоторым данным [7], надежность оборудования при повышении температуры может снижаться в 1,5 раза из-за интенсификации коррозионных процессов (максимальная скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей находится в интервале температур от 50 до 100 °С [8]). Проблема коррозионного разрушения погружного оборудования УЭЦН является особенно актуальной. На протекание коррозионных процессов влияет комплекс факторов — таких, как высокая обводненность, присутствие сероводорода и углекислого газа в пластовой жидкости, наличие механических примесей. Экспериментально доказано, что из-за механических примесей протекание коррозионных процессов ускоряется до 2—3 раз [3, 8]. Коррозионные повреждения чаще носят локальный характер [2, 3, 9], результатом которого является разрушение металла в глубину, вплоть до появления сквозных отверстий.

Коррозионному разрушению подвергаются различные узлы УЭЦН: внутренняя поверхность насосно-компрессорных труб, наружная поверхность рабочих органов УЭЦН, наружная поверхность ПЭД, металлическая оболочка кабеля, обсадная колонна. По статистике примерно 70 % отказов по причине коррозии приходится на корпус погружных электродвигателей [9]. На основании данных наработки на отказ ПЭД на предприятиях «Самаранефтегаз» за 2013—2017 гг., наблюдается тенденция постепенного снижения величины наработки на отказ с 601 до 503 суток. Представленные данные свидетельствуют о значительном износе электродвигателей и уменьшении их остаточного ресурса, что приводит к более частым капитальным ремонтам оборудования, со-

крашению межремонтного периода. Устранение отказов погружных электродвигателей в процессе эксплуатации является достаточно сложным и дорогостоящим процессом, включающим работы по подъему оборудования; экономические убытки от простоя скважины; ремонт или замену отказавшего ПЭД [10]. Из всего вышеперечисленного можно сделать однозначный вывод о том, что защита ПЭД от коррозии и износа является крайне актуальной задачей.

Способы защиты погружных электродвигателей

Для снижения коррозионного воздействия и увеличения ресурса погружных электродвигателей применяются различные способы защиты от коррозии, которые классифицируются на химические, физические и технологические [2].

Химическая защита предполагает использование химических реагентов — ингибиторов коррозии — путем закачки через затруб или дозирования по капиллярным трубкам. Применение данного способа считается малоэффективным [9] ввиду быстрого выноса ингибитора из пласта и быстрого срыва пленки ингибитора с защищаемой поверхности металла при высоких дебитах скважины.

Технологические методы защиты от коррозии обеспечивают управление процессом коррозии и его контроль и включают мероприятия, направленные на водоизоляционные работы и снижение скорости потока, которые являются достаточно эффективными при их грамотном проведении. Однако данные методы имеют определенные риски ввиду их относительно недолгого положительного результата [11].

Наибольшее применение получили физические методы защиты: использование ПЭД в коррозионно-стойком исполнении (из нержавеющей стали); катодная защита; применение защитных полимерных и металлизационных покрытий [2, 9].

Использование оборудования в коррозионно-стойком исполнении показывает высокую эффективность и практически полностью исключает отказы по причине коррозии [2]. Несмотря на высокую эффективность метод менее востребован ввиду высокой стоимости оборудования из нержавеющей стали.

Катодная защита и применение защитных покрытий являются методами электрохимической защиты, активная форма которой ранжируется

на протекторную и катодную. Катодная защита осуществляется с помощью наземных станций и считается эффективным способом, однако имеет достаточно существенный недостаток — отсутствие данных по распределению потенциалов на дне скважины [12]. Процесс протекторной защиты основан на превращении анодной зоны ПЭД в катодную путем установки в хвостовике ПЭД протектора, который изготавливается из сплавов цветных металлов и становится анодом, отвлекая на себя процесс электрохимической коррозии [13].

Наибольшее распространение получила пассивная электрохимическая защита, сущность которой заключается в нанесении антикоррозионного защитного покрытия на поверхность оборудования. Защитное покрытие эффективно противостоит воздействию всего комплекса осложняющих факторов: агрессивной среды, механического износа, бактерий, отложений солей и АСПО, способствует снижению гидравлических потерь [14].

Для обеспечения коррозионной стойкости используют различные защитные покрытия, в частности полимерные или металлизационные [4]. Выбор конкретного типа покрытия зависит прежде всего от условий эксплуатации оборудования. Тем не менее применение металлизационных покрытий является более предпочтительным [9], поскольку для полимерных существует целый ряд ограничений — таких, как термостойкость, стойкость к механическим воздействиям (что особенно важно при наличии в скважине механических примесей), а также высокая степень зависимости долговечности покрытия от качества используемого покрытия и технологии нанесения [15].

Применение металлизационных покрытий

Применение металлизационных покрытий для защиты корпусов ПЭД значительно повышает износ- и коррозионную стойкость, что в свою очередь способствует улучшению эксплуатационных свойств изделий, увеличению ресурса работы, повышению надежности изделий, снижению себестоимости их изготовления и обслуживания [16].

Технология газотермического распыления является одной из наиболее распространенных для производства металлических покрытий ввиду своей низкой стоимости относительно других методов и возможности нанесения покрытия на изделия различной конфигурации, что несомненно позво-

ляет расширить область ее применения [16—18]. В общем случае сущность процессов газотермического распыления заключается в образовании направленного потока дисперсных частиц напыляемого материала, обеспечивающего их перенос на поверхность обрабатываемого изделия и формирование слоя покрытия. Единая классификация способов газотермического напыления отсутствует, их принципиальное отличие определяется видом источника энергии. Так, в промышленности используются такие методы, как газопламенная наплавка, электродуговая металлизация, а также напыление — плазменное, детонационное, высокоскоростное газопламенное и холодное [17—20]. Выбор метода зависит от области применения, химического состава покрытия и материала подложки, геометрии изделия, требуемых свойств к формируемому покрытию, а также экономической целесообразности. Наибольшее распространение для защиты ПЭД получили электродуговая металлизация и высокоскоростное напыление [16].

Электродуговая металлизация (ЭДМ) представляет собой процесс расплавления двух проволок посредством горения электрической дуги между ними, диспергирования расплава и переноса частиц сжатым воздухом. Это наиболее эффективный метод газотермического напыления, позволяющий получать покрытия с высоким уровнем механических, физических и химических свойств (адгезия, пористость, микротвердость) [16]. К основным недостаткам электродуговой металлизации относятся: возможность перегрева и окисления напыляемого материала; формирование покрытий с большим количеством оксидов и высокой пористостью; значительные потери напыляемого материала [20].

При высокоскоростном газопламенном напылении (HVOF) порошковый материал разогревается и наносится струей с высокой скоростью, превышающей скорость звука в 7—9 раз. Для всех покрытий, создаваемых таким методом, характерны высокая адгезия, прочность сцепления и низкая пористость [16, 18].

При выборе того или иного способа нанесения необходимо учитывать основные характеристики получаемого покрытия. В настоящее время к числу перспективных относятся плазменное и газопламенное методы нанесения, позволяющие при правильной оптимизации режимов напыления получать защитные покрытия с достаточно низкой пористостью и высокой адгезионной прочностью

[20]. Если применение плазменного метода менее востребовано ввиду значительных энергозатрат, то газопламенное распыление характеризуется относительной простотой, надежностью и мобильностью оборудования, а также наименьшими среди всех технологий энергозатратами. При этом оптимально подобранные режимы газопламенного распыления позволяют получать защитные покрытия с высокими показателями физико-механических свойств, сопоставимыми с характеристиками покрытий, формируемых высокоскоростным и плазменным способами [20].

К наиболее распространенным на рынке РФ материалам покрытий корпусов ПЭД относятся монель, наносимая на поверхность металла методом электродуговой металлизации, и аустенитные сплавы на основе железа, чаще хромоникелевый сплав с добавлением различных компонентов, нанесение которого может осуществляться электродуговой металлизацией или высокоскоростным напылением (см. таблицу) [16].

Монель — это группа сплавов, состоящих из никеля (до 67 мас.%) и меди с небольшим количеством других элементов. Монель обладает высокой коррозионной стойкостью и кислотостойкостью, хорошо противостоит воздействию соленой воды, в нейтральных и щелочных растворах практически не корродирует [20]. Несмотря на то, что пластичная и коррозионно-стойкая медь является не самым твердым материалом, ее присутствие в составе монели обеспечивает плотность и сплошность покрытия, его коррозионную стойкость, а также смазывающий эффект, что, в свою очередь, обуславливает повышенные износостойкость и антифрикционные свойства.

Аустенитные нержавеющие сплавы на основе железа могут использоваться как напыляемый материал в виде проволоки или порошка. Получаемые покрытия характеризуются высокой коррозионной стойкостью и жаростойкостью [20]. До-

бавление различных легирующих элементов позволяет варьировать свойства создаваемого покрытия.

Одним из основным легирующих элементов в нержавеющих сплавах является молибден. Считается, что Мо оказывает благотворное влияние на коррозионную стойкость сплава. Во-первых, Мо изменяет полярность пассивной пленки [21], во-вторых, отмечено положительное влияние Мо при взаимодействии с хромом. Последний эффект проявляется следующим образом: присутствие молибдена в сплаве на основе Fe—Cr способствует обогащению пассивной пленки хрома ионами молибдена, которые, занимая пустое пространство, делают пленку более компактной и, следовательно, повышают ее защитные свойства [21, 22].

Другим легирующим элементом аустенитных нержавеющих покрытий является марганец, добавление которого способствует увеличению стойкости к питтинговой коррозии. Положительный эффект Mn связан с образованием сульфидов марганца, которые, как известно, анодно поляризуются в области пассивности нержавеющих сталей [21].

Еще одним легирующим, аустенитообразующим элементом является никель, введение которого повышает стойкость к растрескиванию, коррозионную стойкость и износостойкость. Он обладает самой высокой коррозионной стойкостью, которая обусловлена образованием защитных оксидов NiO₂. Добавление Ni способствует снижению плотности анодного тока и изменению потенциала коррозии [23].

Аустенитные нержавеющие покрытия обеспечивают защиту стали в агрессивных средах. В работе [24] рассматривалась система, %: 17Cr—12Ni—2,5Mo—(2÷3)Si—0,03C (ост. Fe). Порошковый материал наносился методом высокоскоростного газопламенного напыления. Было установлено, что при воздействии 3 % NaCl покрытие обладает коррозионной стойкостью в течение 7 дней, а в

Наиболее распространенные на российском рынке защитные металлизационные покрытия и их характеристики

Покрытие	Химический состав	Метод нанесения	Пористость, %	Пропитка	Микротвердость, HV	Адгезия, кг/мм ²
Монель	Ni70Cu30+A316	ЭДМ	5–10	Эпоксидная	110–120 НВ	3–4
Нержавеющая сталь	06X19H10T	ЭДМ	5–10	Опционально	220–270	3–4
ТСЗП-BC-013 (superstainless)	200X28H16M5C1	HVOF	< 1	Опционально	500–570	> 7
ТСЗП-BC-016	200X14H7C3P3	HVOF	< 1	Опционально	650–800	> 7

случае многослойного нанесения (3—4 слоя) эффективность покрытия против коррозии наблюдалась 48 дней.

Помимо аустенитных сплавов широкое применение нашли ферритные нержавеющие сплавы [25, 26]. Они характеризуются низким содержанием аустенитобразующих элементов — таких, как Mn, Ni. В работах [25, 26] рассматривалось влияние добавления ниобия на коррозионную стойкость этих сплавов. Введение небольшого количества Nb способствует повышению коррозионной стойкости сплава более чем в 2 раза [26], в частности при частичном замещении Mo. Частичное замещение объясняется более высокой коррозионной стойкостью сплавов, содержащих оба эти элемента (Mo и Nb), по отношению к сплавам, имеющим лишь один из них. Эффект добавления Nb можно проанализировать с точки зрения изменений характеристик пассивной пленки хрома: когда ионы Nb включаются в пассивный слой Cr, происходит ее физическое изменение. В электрохимическом отношении наличие ионов Nb способствует уменьшению плотности обменного тока, что, в свою очередь, обеспечивает снижение скорости коррозии [25, 26].

Большой интерес представляют собой аморфные сплавы на основе железа благодаря сочетанию различных физических, механических и химических свойств — таких, как высокая прочность, твердость, износостойкость и коррозионная стойкость [27, 28]. Аморфные сплавы являются метастабильными материалами и, как известно, не имеют таких дефектов, как, например, границы зерен. К числу наиболее распространенных относятся сплавы на основе Fe—Cr. Более подробно влияние различных элементов на свойства аморфных покрытий представлено в работах [27, 28]. Металлоиды В, С и Р вводятся в основном для создания аморфной структуры металлических стекол, обладающей улучшенной коррозионной стойкостью по сравнению со сплавом на основе Fe—Cr, когда они частично заменяют Fe. Добавки В, С и Р в сплавах Fe—Cr ускоряют активное растворение до образования пассивной пленки и, соответственно, приводят к увеличению количества полезных частиц (таких, как хром) в пассивной пленке, а следовательно, повышается коррозионная стойкость. Добавки Si в сплавах Fe—Cr, помимо улучшения способности к стеклообразованию, положительно влияют на состав и однородность пассивной пленки хрома, что способствует повышению коррозионной стойкости.

Достаточно востребованными являются покрытия на основе алюминия (Al) ввиду высокой коррозионной стойкости в водных средах. Кроме того, в отличие от органических покрытий, алюминиевые обеспечивают защиту не только при целостной системе, но и в случаях, когда стальная подложка подвергается частичному повреждению. Будучи более активным элементом в гальваническом ряду по отношению к стали, покрытие на основе алюминия, разрушаясь, обеспечивает защиту, работая как равномерно распределенный анод [29]. Алюминиевые покрытия наносились методами электродуговой металлизации [29] или холодного напыления [30, 31] и характеризовались равномерной однородной структурой с низкой пористостью и достаточно высокой износостойкостью по сравнению с металлом подложки.

Рассмотренные выше методы нанесения и составы металлизационных покрытий на ПЭД являются традиционными и, как уже отмечалось, не всегда обеспечивают высокий ресурс работы погружного оборудования в нефтяных скважинах. Поэтому несомненный интерес представляет применение более современных методов нанесения и составов металлизационных покрытий на ПЭД. Технология газотермического напыления позволяет наносить различные по составу покрытия — от пластмасс до тугоплавких соединений [17, 32]. В практике напыления помимо однофазных материалов (чистые металлы и их сплавы, полимеры, керамика, интерметаллиды) используют гетерогенные — композиционные, а также их смеси [17, 32].

Композиционные материалы занимают особое место и представляют собой сочетание минимум двух разнородных компонентов с четкой границей раздела и свойствами, которыми не может обладать ни один из компонентов в отдельности [32]. Перспективно применение в покрытиях таких новых композиционных материалов, как наноструктурные материалы, — покрытия приобретают значительно лучшие защитные свойства [33]. Большими возможностями для получения композиционных и наноструктурных покрытий обладает простая энергосберегающая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) тугоплавких соединений (карбидов, нитридов, боридов и др.) и материалов на их основе в режиме горения [34, 35]. Наноструктурные покрытия могут быть достаточно дорогостоящими, но использование, например, ресурсосберегающей техноло-

гии СВС может сделать их вполне рентабельными. Промышленное нанесение наноструктурных покрытий вполне реализуемо, поскольку корпус ПЭД имеет простую цилиндрическую форму. Одним из эффективных путей снижения коэффициента трения при сохранении высокой твердости и износостойкости является разработка нанокomпозиционных покрытий, в которых наряду с твердой фазой из карбидов и нитридов переходных металлов содержится «мягкая» фаза, выполняющая роль твердой смазки или способствующая образованию самосмазывающихся фаз в процессе нагрева: серебро, золото, диселенид молибдена, фосфид кальция, углерод и др. [36]. К самым последним достижениям следует отнести разработку современных функциональных и интеллектуальных так называемых smart-покрытий для повышенной защиты от коррозии металлических подложек [37]. Особое внимание уделяется самовосстановлению покрытий на основе полифункциональности за счет инкапсулирования ингибиторов коррозии, противообрастающих средств и добавок, обеспечивающих создание супергидрофобных поверхностей покрытия, а также посредством химической модификации гибридных матриц покрытий. Очевидно, что разработка и применение перечисленных современных покрытий могут существенно повысить стойкость ПЭД к износу и коррозии и ресурс работы погружного оборудования в нефтяных скважинах.

Механизмы разрушения металлизационных покрытий Результаты эксплуатации

Подробно механизмы разрушения защитных металлизационных покрытий с приведением большого количества иллюстраций рассмотрены в работе [38]. По результатам проведенных исследований аварийных корпусов ПЭД основные причины разрушений ранжируются на несколько групп:

Механические повреждения. Механические повреждения представляют собой нарушения сплошности покрытия в виде глубоких рисок, направленных вдоль корпуса электродвигателя. Повреждения покрытия в зависимости от интенсивности приводят к «оголению» металла и его растворению при взаимодействии с агрессивной средой по механизму электрохимической коррозии. Кроме того, механические повреждения покрытия неблагоприятно сказываются на свойствах

покрытия, способствуют снижению барьерных свойств и проникновению агрессивной среды к основному металлу с его последующим коррозионным разрушением.

Абразивный износ. Абразивный износ покрытия электродвигателей сопровождается изменением цвета и «стиранием» участков покрытия с образованием локальных очагов коррозионных повреждений. Абразивное изнашивание покрытия происходит в результате царапающего или режущего воздействия твердых частиц, присутствующих в скважинной жидкости. Результатам такого воздействия на поверхность корпуса является возникновение очагов коррозии.

Низкие барьерные свойства. Низкие барьерные свойства покрытия не обеспечивают полноценного ограничения доступа агрессивной среды через слой покрытия. В результате электрохимического взаимодействия компонентов транспортируемой среды, диффундировавшей через слой покрытия, с основным металлом корпуса ПЭД происходит коррозионное разрушение металла. Далее образование и рост продуктов коррозии под покрытием приводят к увеличению внутренних напряжений, нарушению адгезионных связей и отслаиванию покрытия.

Несовершенство технологии нанесения. Качество напыляемого покрытия напрямую зависит от соблюдения технологии нанесения. Она состоит из ряда последовательных операций, над которыми должен осуществляться постоянный контроль для исключения возможных ее нарушений. Для исследованных погружных электродвигателей несовершенства технологии нанесения могут проявляться в виде локального снижения толщины покрытия или его отсутствия на труднодоступных для напыления участках. Данный вид разрушения характерен для ремонтных корпусов ПЭД, поверхность которых уже подвергалась коррозионному разрушению, вследствие чего она обладает значительной неравномерностью. Нанесенное на нее покрытие будет иметь разнотолщинность, так как оно будет полностью повторять топографию поверхности корпуса ПЭД. К труднодоступным для напыления участкам относятся стенки полостей или углублений, которые при напылении находятся в одной плоскости с линией напыления покрытия.

Резюмируя вышесказанное, необходимо отметить, что при множестве достоинств метода использования защитных покрытий не решает пол-

ностью проблему защиты электродвигателей от воздействия осложняющих факторов. К наиболее существенным недостаткам применяемых покрытий относятся:

- недостаточная стойкость к абразивному износу, возникающему при контакте с жидкостью, содержащей абразивные частицы;
- недостаточная стойкость к ударным механическим воздействиям;
- более высокий электрохимический потенциал по отношению в защищаемому металлу;
- нарушения технологии нанесения, проявляющиеся в виде локального снижения толщины покрытия или его отсутствия на труднодоступных участках;
- значительная пористость покрытия, наличие которой существенно влияет на качество покрытия и в первую очередь зависит от применяемого метода и режимов распыления [16].

Рекомендации по оценке качества покрытий для защиты погружного оборудования

Перечисленные выше результаты исследований были использованы нами для разработки методик проведения испытаний и построения рейтинга качества антикоррозионных покрытий.

Рекомендации по выбору того или иного типа покрытия должны быть основаны на результатах лабораторных исследований, методы которых могут в полной мере отразить качество покрытия, а также способность противостоять воздействию разрушающих факторов. На сегодняшний день существует всего несколько действующих стандартов, распространяющихся на газотермические покрытия, напыляемые газопламенным, плазменным, электродуговым методами. Данные стандарты включают достаточно узкий набор методов и ограничиваются требованиями к толщине, прочности сцепления, пористости, шероховатости и коррозионной стойкости покрытия. Указанных методов явно недостаточно для моделирования описанных выше механизмов разрушения покрытия, в связи с чем возникает необходимость в разработке комплексной методики оценки качества.

Методика проведения лабораторных исследований разрабатывалась в соответствии с классификацией причин повреждений покрытий и содержит три базовых блока испытаний (см. рисунок). Комплекс испытаний металлизационных покрытий представлен методами контроля их основных физико-механических свойств в исходном состоянии и после моделирования эксплуатационных воздействий.



Структура методов испытаний

В первом блоке представлены методики по контролю технологических показателей покрытия в исходном состоянии: оценка внешнего вида покрытия и его физико-механических свойств, включающих шероховатость, толщину, пористость, сплошность и качество сцепления с металлом подложки.

Второй блок испытаний состоит из методов, оценивающих стойкость покрытий к внешним механическим воздействиям: определяются качественные и количественные характеристики адгезионной прочности, микротвердости, абразивной стойкости, стойкости к прямому удару и прочности сцепления при нанесении сетки царапин.

Третий блок испытаний включает методы ускоренных испытаний в модельных средах для оценки защитных и барьерных свойств металлизационных покрытий при воздействии кислот и щелочей, водных растворов (длительно), переменных температур, перепадов давления, агрессивных сред с высоким содержанием CO_2 , H_2S .

Поскольку для оценки качества испытуемых покрытий применяется большой набор методов исследования, имеющих как количественную, так и качественную оценку, для построения рейтинга работоспособности и надежности покрытий предлагается использовать методику интегральной оценки свойств покрытия, учитывающую результаты всех проведенных испытаний. В настоящее время ведется апробация разработанной методики, полученным экспериментальным данным будет посвящена отдельная статья.

Результаты интегральной оценки качества покрытий с учетом осложняющих факторов в конкретных условиях эксплуатации, увеличение ресурса работы ПЭД в этих условиях, экономический эффект от использования ПЭД с покрытием позволят сделать обоснованный технико-экономический выбор конкретного покрытия ПЭД для конкретных условий эксплуатации.

Заключение

Проведенный обзор показывает, что наиболее эффективным и экономически выгодным способом защиты поверхности погружного электродвигателя в нефтяной скважине является применение металлизационных покрытий. Традиционная технология термического напыления позволяет наносить различные типы металлизационных покрытий. В промышленности широко исполь-

зуются различные сплавы, обладающие высокой коррозионной стойкостью, износостойкостью и антифрикционными свойствами. К наиболее распространенным на рынке РФ покрытиям относятся монель и сплавы на основе аустенитной нержавеющей стали, наносимые методами электродуговой металлизации или высокоскоростного напыления. При множестве достоинств данного способа защиты применение покрытий не решает полностью проблему защиты электродвигателей от воздействия осложняющих факторов. К числу наиболее существенных недостатков используемых покрытий относятся: недостаточная стойкость к ударным механическим воздействиям и абразивному износу, более высокий по отношению к основному металлу электрохимический потенциал, нарушения технологии нанесения, значительная пористость покрытий. Ограниченное число традиционно применяемых методов и материалов является одной из основных причин наблюдаемых недостатков. Поэтому для решения проблемы защиты ПЭД, существенного повышения свойств используемых покрытий, увеличения ресурса работы и экономической эффективности необходимо привлекать современные достижения науки в разработке покрытий для защиты металлических поверхностей от износа и коррозии:

- расширить число применяемых методов нанесения покрытий;
- увеличить количество используемых материалов для нанесения покрытия, создавать композиционные, наноструктурные, функциональные и интеллектуальные покрытия;
- отработать методику интегральной оценки качества покрытий;
- разработать методику оценки экономической эффективности применения защитных покрытий с учетом всех затрат на их нанесение и доходов от продления ресурса работы ПЭД.

Результаты интегральной оценки качества покрытий с учетом осложняющих факторов в конкретных условиях эксплуатации, повышение ресурса работы ПЭД в этих условиях, экономический эффект от использования ПЭД с покрытием позволят сделать обоснованный технико-экономический выбор конкретного покрытия ПЭД для определенных условий эксплуатации. Представленный обзор свидетельствует о целесообразности проведения дальнейших исследований в выбранном направлении.

Литература/References

1. *Пеняев И.Н.* Анализ отказов глубинно-насосного оборудования в условиях высокого солеобразования при добыче нефти на месторождениях Западной Сибири: Бакалавр. работа. Томск: ТПУ, 2019.
Penyaev I.N. Analysis of failures of deep-well pumping equipment in conditions of high salt formation in oil production in the fields of Western Siberia: Bachelor's work. Tomsk: TPU, 2019 (In Russ.).
2. *Ивановский В.Н.* Коррозия скважинного оборудования и способы защиты от нее. *Коррозия территории нефтегаз.* 2011. No. 1. С. 18—25.
Ivanovskii V.N. Corrosion of downhole equipment and methods of protection against it. *Korroziya territorii neftegaz.* 2011. No. 1. P. 18—25 (In Russ.).
3. *Ялалов А.А.* Методы борьбы с механическими примесями. В сб.: *Наука и современность-2017*: Матер. ЛII междунар. науч.-практ. конф. «Наука и современность» (Новосибирск, 21 апр. 2017 г.). Новосибирск: Центр развития научного сотрудничества, 2017. С. 139—144.
Yalalov A.A. Methods of struggle with mechanical impurities. In: *Science and modernity-2017*: Mater. LII Int. Sci.-practical conf. «Science and modernity» (Novosibirsk, Apr. 21, 2017). Novosibirsk: Tsentrazvitiya nauchnogo sotrudnichestva, 2017. P. 139—144 (In Russ.).
4. *Акопов Е.Ю.* Обоснование и выбор методов повышения ресурса погружных центробежных насосов: Дис. ... канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2017.
Akopov E.Yu. Justification and selection of methods for increasing the service life of submersible centrifugal pumps: The dissertation of PhD. Moscow: MISIS, 2017 (In Russ.).
5. *Александров А.А., Рогачев М.К.* Повышение эффективности эксплуатации скважин электроцентробежными насосами в условиях образования асфальтосмолопарафиновых отложений. В сб.: *Материалы научной сессии ученых Альметьевского государственного нефтяного института.* 2016. No. 1. С. 32—34.
Aleksandrov A.A., Rogachev M.K. Improving the efficiency of operation of wells by an electrical submersible pump technology on hi-wax oil fields. In: *Materials of the scientific session of scientists of Almet'yevsk State Oil Institute.* 2016. No. 1. P. 32—34 (In Russ.).
6. *Рогачева Е.В.* Методы борьбы с осложнениями, связанными с АСПО. *Новая наука: от идеи к результату.* 2017. No. 1—3. С. 40—42.
Rogacheva E.V. Methods for controlling the complications associated with paraffin. *Novaya nauka: ot idei k rezul'tatu.* 2017. No. 1—3. P. 40—42 (In Russ.).
7. *Байбурун И.Р., Булюкова Ф.З., Ямалиев В.У.* Особенности эксплуатации УЭЦН в осложненных условиях ООО «РН-Ставропольнефтегаз». *Нефтегаз. дело.* 2011. No. 1. С. 31—34.
Baiburin I.R., Bulyukova F.Z., Yamaliev V.U. Features of ESP operation in complicated conditions in LLC «RN-Stavropol'neftegaz». *Neftegazovoe delo.* 2011. No. 1. P. 31—34 (In Russ.).
8. *Bulchaev N.D., MintsaeV M.Sh., Gairabekov I.G., Abumuslimov A.S.* Mining technology using oil installations of electric centrifugal pumps in the harsh conditions (in case of Vankor Field). In: *Engineering and earth sciences: Applied and fundamental research (ISEES 2018)*: Proc. Int. Symp. P. 436—446. <https://doi.org/10.2991/isees-18.2018.83>.
9. *Даминов А.А.* Коррозия подземного оборудования добывающих скважин, оборудованных УЭЦН. *Территория нефтегаз.* 2009. No. 8. С. 32—36.
Daminov A.A. Corrosion of underground equipment for producing wells equipped by ESP. *Territoriya neftegaz.* 2009. No. 8. P. 32—36 (In Russ.).
10. *Романов В.С., Гольдштейн В.Г., Васильева Н.С.* Статистический анализ технологических нарушений в эксплуатации погружных электродвигателей. *Тр. Кольского науч. центра РАН.* 2018. No. 3—16 (9). С. 114—121.
Romanov V.S., Gol'dshtein V.G., Vasil'eva N.S. Statistical analysis of technological violations in the operation of submersible motors. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN.* 2018. No. 3—16 (9). P. 114—121 (In Russ.).
11. *Мукалдисов Н.И., Фархутдинова А.Р., Елпидинский А.А.* Методы борьбы с коррозией и преимущества ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования. *Вестн. Казанского технол. ун-та.* 2014. No. 3. С. 279—282.
Mukaldisov N.I., Farkhutdinova A.R., Elpidinskii A.A. Methods of combating corrosion and the benefits of inhibitory protection of oilfield equipment. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta.* 2014. No. 3. P. 279—282 (In Russ.).
12. О катодной защите скважин и погружного оборудования. URL: <http://ehz.su/index.php/publikatsii/item/49-o-katodnoj-zashchite-skvazhin-i-pogruzhnogo-oborudovaniya> (дата обращения 01.10.2019).
About cathodic protection of wells and submersible equipment. URL: <http://ehz.su/index.php/publikatsii/item/49-o-katodnoj-zashchite-skvazhin-i-pogruzhnogo-oborudovaniya> (accessed: 01.10.2019) (In Russ.).
13. *Апасов Т.К., Апасов Г.Т., Порожняков Д.В., Саранча А.В.* Протекторная защита от коррозии в скважинах с

- УЭЦН. *Совр. пробл. науки и образования*. 2015. No. 2. С. 283—291.
- Apasov T.K., Apasov G.T., Porozhnyakov D.V., Sarancha A.V. Protective corrosion protection in wells with ESP. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya*. 2015. No. 2. P. 283—291 (In Russ.).
14. Джаббаров Ш.Н. Подверженность коррозии подземного оборудования по добыче нефти и газа. В сб.: *Точная наука*: Матер. 18 междунар. науч. конф. «Техноконгресс» (Кемерово, 11 дек. 2017 г.). С. 3—7. Dzhabbbarov Sh.N. Corrosion susceptibility of underground oil and gas equipment. In: *Exact science*: 18 Int. Sci. conf. «Tehknokongress» (Kemerovo, 11 Dec. 2017). P. 3—7 (In Russ.).
15. Абдрахманов Н.Х., Турдыматов А.А., Абдрахманова К.Н., Ворохобко В.В. Обеспечение безопасности технологических трубопроводных систем на предприятиях нефтегазового комплекса. *Нефтегаз. дело*. 2015. No. 4. С. 86—105. Abdrakhmanov N.Kh., Turdymatov A.A., Abdrakhmanova K.N., Vorokhobko V.V. Safety of technological pipeline systems at the enterprises of the oil and gas complex. *Neftegazovoe delo*. 2015. No. 4. P. 86—105 (In Russ.).
16. Лурье А.З. Применение газотермических покрытий для повышения ННО УЭЦН. *Инж. практика*. 2011. No. 04. С. 78—81. Lur'e A.Z. Application of thermal spray coatings to improve MTBF ESP. *Inzhenernaya praktika*. 2011. No. 04. P. 78—81 (In Russ.).
17. Dorfman M.R. Thermal spray coatings. In: *Handbook of environmental degradation of materials*. 3-rd ed. Eds. M. Kutz, W. Andrew. Applied Science Publ., 2018. P. 469—488. DOI: doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00023-X.
18. Oksa M., Turunen E., Suhonen T., Varis T., Hannula S.-P. Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications. *Coatings*. 2011. No. 1. P. 17—52. DOI: 10.3390/coatings1010017.
19. Assadi H., Kreye H., Gartner F., Klassen T. Cold spraying. A materials perspective. *Acta Mater*. 2016. Vol. 116. P. 382—407. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034.
20. Лобанов Л.М., Кардонина Н.И., Россина Н.Г. Юровских А.С. Защитные покрытия: Учеб. пос. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. Lobanov L.M., Kardonina N.I., Rossina N.G. Yurovskikh A.S. Protective coatings. Ekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2014 (In Russ.).
21. Pardo A., Merino M.C., Coy A.E., Viejo F., Arrabal R., Matykina E. Pitting corrosion behavior of austenitic stainless steels — combining effects of Mn and Mo ad-
ditions. *Corros. Sci*. 2008. No. 50. P. 1796—1806. DOI: doi:10.1016/j.corsci.2008.04.005.
22. Tomio A., Sagara M., Doi T., Amaya H., Otsuka N., Kudo T. Role of alloyed molybdenum on corrosion resistance of austenitic Ni—Cr—Mo—Fe alloys in H₂S—Cl—environments. *Corros. Sci*. 2015. No. 98. P. 391—398. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.053.
23. Zhang H., Zhang C.H., Wang Q., Wu C.L., Zhang S., Chen J., Abdullah A.O. Effect of Ni content on stainless steel fabricated by laser melting deposition. *Opt. Laser Technol*. 2018. No. 101. P. 363—371. DOI: https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.11.032.
24. Garcia-Rodriguez S., Lopez A.J., Torres B., Rams J. 316L stainless steel coatings on ZE41 magnesium alloy using HVOF thermal spray for corrosion protection. *Surf. Coat. Technol*. 2016. Vol. 287. P. 9—19. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.12.075.
25. Sousa C.A.C., Kuri S.E. Relationship between niobium content and pitting corrosion resistance in ferritic stainless steels. *Mater. Lett*. 2004. No. 25. P. 57—60. DOI: 10.1016/0167-577X(95)00134-4.
26. Alonso-Falleiros N., Wolyneec S. Effect of niobium on corrosion resistance to sulfuric acid of 430 ferritic stainless steel. *Mater. Res*. 1998. Vol. 1. No. 1. P. 39—45. DOI: 10.1590/S1516-14391998000100007.
27. Sarkar K., Rai P.K., Katiyar P.K. Composite (glass + crystalline) coatings from blast furnace pig iron by high velocity oxy-fuel (HVOF) process and their electrochemical behavior. *Surf. Coat. Technol*. 2019. No. 372. P. 72—83. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.05/025.
28. Sousa C.A.C., Ribeiro D.V., Kiminami C.S. Corrosion resistance of Fe—Cr-based amorphous alloys: An overview. *J. Non-Cryst. Solids*. 2016. Vol. 442. P. 46—66. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.04.009.
29. Syrek-Gerstenkorn B., Paul S., Davenport A.J. Use of thermally sprayed aluminium (TSA) coatings to protect offshore structures in submerged and splash zones. *Surf. Coat. Technol*. 2019. Vol. 374. P. 124—133. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.048.
30. Spencer K., Fabijanic D.M., Zhang M.-X. The use of Al—Al₂O₃ cold spray coatings to improve the surface properties of magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol*. 2009. Vol. 204. P. 336—344. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.07.032.
31. Bu H., Yandouzi M., Lu C., Jodoin B. Effect of heat treatment on the intermetallic layer of cold sprayed aluminum coatings on magnesium alloy. *Surf. Coat. Technol*. 2011. Vol. 205. P. 4665—4671. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.04.018.
32. Балдаев Л.Х., Борисов В.Н., Вахалин В.А., Затока А.Е., Захаров Б.М. Газотермическое напыление: Учеб. пос. Под ред. Л.Х. Балдаева. М.: ООО «Старая Басманная», 2015.

- Baldaev L.Kh., Borisov V.N., Vakhalin V.A., Zatoka A.E., Zakharov B.M.* Thermal spraying: study guide. Ed. L.Kh. Baldaev. Moscow: ООО «Staraya Basmannaya», 2015 (In Russ.).
33. *Левашов Е.А., Штанский Д.В.* Многофункциональные наноструктурированные пленки. *Успехи химии*. 2007. Т. 76. No. 5. С. 501–509.
Levashov E.A., Shtansky D.V. Multifunctional nanostructured films. *Uspekhi khimii*. 2007. Vol. 76. No. 5. P. 501–509 (In Russ.).
34. *Levashov E.A., Mukasyan A.S., Rogachev A.S., Shtansky D.V.* Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings. *Int. Mater. Reviews*. 2017. Vol. 62. No. 4. P. 203–239. DOI: 10.1080/09506608.2016.1243291.
35. *Амосов А.П.* Наноматериалы технологии СВС для триботехнического применения: Обзор. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2016. No. 4. С. 17–33. DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-4-17-33.
Amosov A.P. Nanomaterials of SHS technology for tribological applications: A review. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2017. Vol. 58. No. 5. P. 530–539.
36. *Штанский Д.В., Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А.* Нанокпозиционные антифрикционные покрытия для инновационных триботехнических систем. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2015. No. 7. С. 77–84.
Shtansky D.V., Bondarev A.V., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Levashov E.A. Nanocomposite antifriction coatings for innovative tribotechnical systems. *Metal. Sci. Heat Treat.* 2015. Vol. 57. No. 7–8. P. 443–448.
37. *Montemor M.F.* Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 258. P. 17–37. DOI: dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031.
38. *Князева Ж.В., Юдин П.Е., Амосов А.П., Петров С.С., Максимук А.В.* Классификация причин разрушения металлизационного покрытия погружных электродвигателей при эксплуатации. *Научные технологии в машиностроении*. 2019. No. 9. С. 25–32. DOI: 10.30987/article_5d2df0884cc457.62830322.
Knyazeva Zh.V., Yudin P.E., Amosov A.P., Petrov S.S., Maksimuk A.V. Classification of the submersible electric motors (SEM) metallization coating destruction causes during operation. *Nauchnye tekhnologii v mashinostroenii*. 2019. No. 9. P. 25–32 (In Russ.).

Уважаемые подписчики!

Издательство ООО «Калвис» сообщает, что со второго полугодия 2020 г. оно выходит из каталога агентства «Роспечать» «Газеты. Журналы» и объединенного каталога «Пресса России».

Вы можете подписаться на журналы издательства: «Известия вузов. Цветная металлургия», «Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия», «Экология и промышленность России» и «Катализ в промышленности» в печатной и электронной формах:

- через редакцию, отправив заявку на e-mail: podpiska@kalvis.ru; info@kalvis.ru
- через агентство «Урал-Пресс» (www.ural-press.ru)



Известия вузов ЦВЕТНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ

Научно-технический журнал

Основан в 1958 г.

ISSN 0021-3438 (Print)
ISSN 2412-8783 (Online)



В журнале мы публикуем цветную рекламу технологических процессов, оборудования, продукции различных направлений науки, техники и бизнеса. По вопросам размещения рекламы обращаться в редакцию

Журнал публикует статьи работников вузов, НИИ, РАН и промышленности России, стран СНГ, а также зарубежных авторов, содержащие новые результаты научно-исследовательских работ, обзорные статьи проблемного характера по следующим разделам металлургии:

- Обогащение руд цветных металлов
- Металлургия цветных металлов
- Металлургия редких и благородных металлов
- Литейное производство
- Обработка металлов давлением
- Металловедение и термическая обработка
- Коррозия и защита металлов
- Энерго- и ресурсосбережение

Учредителями журнала являются НИТУ «МИСИС» и ООО «Калвис». В редакционную коллегию входят известные отечественные и зарубежные ученые. Регулярное ознакомление с публикуемыми в журнале материалами позволит Вам быть в курсе новинок металлургии, полнее использовать на практике достижения и опыт своих коллег

Журнал включен в перечень научных журналов, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней. Журнал входит в базу данных (реферативный журнал) ВИНТИ. Журнал индексируется в РИНЦ, а также в зарубежных базах данных: Russian Science Citation Index (RSCI) на платформе Web of Science, Chemical Abstracts (Online), INIS, OCLC ArticleFirst, Ulrich's Periodicals Directory.

Лучшие статьи переводятся на английский язык и публикуются в журнале «Russian Journal of Non-Ferrous Metals» (RJNFM), включенном в глобальные индексы научного цитирования и базы данных Web of Science (Science Citation Index Expanded (SciSearch)), Journal Citation Reports/Science Edition, Scopus и др. Издаётся американским издательством «Allerton Press, Inc.» – ISSN 1067-8212 (Print), 1934-970X (Online)

Адрес: 119049, Москва, Ленинский пр-т, 4, НИТУ «МИСИС», редакция журнала «Известия вузов. Цветная металлургия»

Тел./факс: (495) 638-45-35, e-mail: izv.vuz@misys.ru
http://www.cvmet.misis.ru/jour

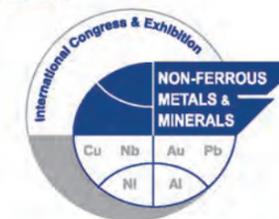
Администрация изд-ва «Калвис»
Тел.: (495) 913-80-94 e-mail: info@kalvis.ru

Журнал выходит 1 раз в 2 месяца и распространяется на всей территории России, в странах СНГ, Балтии и за рубежом.

Подписка на журнал в печатной и электронной формах осуществляется через:
• агентство «Урал-Пресс» www.ural-press.ru
• редакцию по заявке на адреса podpiska@kalvis.ru, info@kalvis.ru

XII МЕЖДУНАРОДНЫЙ КОНГРЕСС И ВЫСТАВКА «ЦВЕТНЫЕ МЕТАЛЛЫ И МИНЕРАЛЫ»

В составе:
**XXVI «АЛЮМИНИЙ СИБИРИ»
XVI «ЗОЛОТО СИБИРИ»
XIV «МЕТАЛЛУРГИЯ ЦВЕТНЫХ, РЕДКИХ
и БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ»**



**7-11
СЕНТЯБРЯ
2020**

Красноярск,
РОССИЯ

ДЕЛОВАЯ ПРОГРАММА:

- ВЫСТАВКА оборудования, материалов и технологий для горно-металлургической промышленности
- ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ КОНГРЕССА
- УСТАНОВОЧНЫЕ ЛЕКЦИИ по производству глинозема и алюминия, углеродным материалам, литью алюминия и сплавов
- МОЛОДЕЖНЫЙ ФОРУМ
- ПАНЕЛЬНЫЕ ДИСКУССИИ, СЕМИНАРЫ И КРУГЛЫЕ СТОЛЫ



- СЕКЦИИ НАУЧНЫХ КОНФЕРЕНЦИЙ:
 - Минерально-сырьевая база цветных и благородных металлов
 - Технологии обогащения цветных, редких и благородных металлов
 - Металлургия цветных, редких и благородных металлов
 - Производство глинозема
 - Получение алюминия
 - Углеродные материалы
 - Литье и обработка давлением алюминия и сплавов
 - Металловедение и термообработка («Биронтовские чтения»)
- ПРОИЗВОДСТВЕННЫЕ ЭКСКУРСИИ на металлургические и горные предприятия Красноярского края и соседних регионов
- КУЛЬТУРНАЯ ПРОГРАММА

ОРГАНИЗАТОРЫ



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Тел: +7 (391) 269-56-47, 269-56-53
E-mail: nfmsib@nfmsib.ru
Web: www.nfmsib.ru

БУДЕМ РАДЫ ПРИВЕТСТВОВАТЬ ВАС СРЕДИ УЧАСТНИКОВ КОНГРЕССА И ВЫСТАВКИ!