

УСТОЙЧИВОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА

© 2011 А. Г. Сырков, Л. А. Журенкова, Е. В. Ремзова, В. Ф. Туфрикова

*Санкт-Петербургский государственный горный университет им. Г. В. Плеханова (Технический университет),
В.О., 21 линия, д.2, 199106 Санкт-Петербург, Россия*

Аннотация. Экспериментально обоснована методика получения термо- и химически стойких порошков металлов ($M = Ni, Cu, Fe$) с защитной Si-C-содержащей нанополенкой на поверхности с использованием на первой стадии синтеза паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов. Жаростойкость синтезированных металлических порошков находится на уровне $0,1—0,4 \text{ мкг/см}^2$ ($900 \text{ }^\circ\text{C}$, 100 ч). Повышение жаростойкости образцов в ряду никель, медь, железо объяснено, исходя из представлений об усилении, по данным РФЭС, гетероатомного химического взаимодействия по схеме $M \rightarrow Si$ в поверхностном слое порошков.

Ключевые слова: металлические порошки, модифицирование поверхности, жаростойкость, твердотельный гидридный синтез металлов.

ВВЕДЕНИЕ

К современным металлическим материалам, используемым при повышенных температурах в различных областях техники, предъявляются достаточно жесткие требования по термохимической стабильности. Например, дисперсно-упрочненные никельхромовые сплавы, применяемые для изготовления лопаток газовых турбин, имеют прирост массы при окислении на воздухе на уровне 0.007 мг/см^2 при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ за 100 часов. Перспективный путь усиления жаростойкости металлов состоит во введении в их структуру карбида кремния в виде защитных покрытий или армирующих волокон [1]. Однако большинство существующих методов не обеспечивают хорошую адгезию карбида кремния к металлу, воспроизводимость характеристик защитных покрытий и приводят к ухудшению металлических свойств получаемых материалов. Определенными преимуществами обладает твердотельный гидридный синтез металлов, предложенный около 20 лет назад [2] в рамках работ ведущей научной школы Алесковского. Исследования названной школы в области нанотехнологий и наноматериалов признаны сегодня пионерскими [3]. Недостатком разработанных тогда синтезов термостабильных Si-C-содержащих металлических материалов являлось использование

на одной из стадий процесса достаточно токсичных паров метилдихлорсилана (МДХС).

Основная цель проделанной работы — изучение взаимосвязи вида металла и характеристик измеренных РФЭС-спектров образцов с термостабильностью при окислении металлических материалов, полученных с использованием на первой стадии синтеза паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 на основе органогидридсилоксанов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение металлических порошков осуществляли последовательной обработкой исходных твердых хлоридов или оксидов металлов в парах ГКЖ и метаном в условиях твердотельного гидридного синтеза [4]. Синтезированные дисперсные металлические материалы, содержащие в поверхностном слое Si-C-группы, необычайно химически инертны. Прирост массы порошков при их контролируемом высокотемпературном окислении на воздухе (Δm), как видно из табл. 1, составляет $0,1—0,4 \text{ мкг/см}^2$, что соответствует окислению 1—2 атомных слоев твердого тела (монослой — около 10^{15} ат/см^2). С учетом данных РФЭС можно полагать, что в ходе твердотельного гидридного синтеза формируется достаточно плотная Si-C-

Таблица 1. Структурно-химические характеристики Si-C — содержащих металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза

Образец, способ его получения	$S_{уд.}$, м ² /г	Δm за 100ч при 900 °С на воздухе, мкг/см ²	Ат. отн. в поверхностном слое M/Si (РФЭС)	E_{Si2p} , эВ	Химический сдвиг $M2p_{3/2}$, эВ
NiCl ₂ +ГКЖ+СН ₄	10	0,398	0	104,7	2,5
NiO+ГКЖ+СН ₄	61	0,395	0	105,6	1,4
CuO+ГКЖ+СН ₄	13	0,301	0,9	103,8	2,6
FeO+ГКЖ+СН ₄	2	0,102	1,1	102,5	5,0

содержащая оболочка, связанная с металлом силами химической природы. Эта оболочка, вероятно, и обеспечивает эффективное экранирование и пассивацию металла в процессе взаимодействия с кислородом и влагой при повышенных температурах. В случае восстановления из оксидов металлов образуется карбосилоксановая пленка, при восстановлении из твердого хлорида — кремнийкарбидная защитная пленка на металле [2, 4]. О химическом взаимодействии кремния защитной нанопленки с металлом в поверхностном слое свидетельствует, в частности, закономерное уменьшение энергии связи Si2p от Ni- к Fe-образцам (табл. 1) по мере повышения химического сдвига металла для уровня M2p_{3/2}. Данные РФЭС, по-видимому, отражают усиление гетероатомного взаимодействия по схеме смещения электронной плотности M → Si. В результате железо в поверхностном слое образцов оказывается в наиболее «окисленном» (запассиванном) состоянии по сравнению с медью и никелем, что объясняет химическую инертность Si-C-содержащих образцов на основе железа. Полученные предложенным способом металлические порошки не уступают по своей химической устойчивости аналогичным порошкам, полученным ранее последовательным восстановлением соединений Ni, Cu, Fe парами МДХС и в метане. Образцы порошков, сформированные последовательным восстановлением в парах ГКЖ и в СН₄, по данным электронной микроскопии после диспергирования имеют размер частиц, обладающих субструктурой на уровне нескольких мкм; размер первичных блоков, как правило, имеет порядок 100—200 нм.

Полученные нами Si-C-содержащие металлические порошки, как видно из табл. 2, не уступают по жаростойкости аналогичным порошкам, при

изготовлении которых использован метилдихлорсилан и другие гидридные реагенты, и в 15—70 раз превосходят по жаростойкости никельхромовый сплав. Налицо также превосходство по жаростойкости порошка никеля, полученного стандартным путем восстановления в водороде, а также — карбида кремния, полученного методом CVD (Chemical Vapor Deposition). Таким образом, проведенные испытания показали, что синтезированные методом ТГС Si-C-содержащие металлические порошки обладают очень высокой жаростойкостью и перспективны как компоненты для создания защитных металлокерамических покрытий, используемых для повышения коррозионной стойкости деталей энергетических установок.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Коррозия синтезированных порошков металлов в контролируемой воздушной атмосфере (900 °С, 100 ч) находится на уровне 0,1—0,4 мкг/см²; химическая устойчивость порошков в зависимости от выбранного металла возрастает в последовательности никель, медь, железо, по мере снижения энергии связи электронов Si2p адсорбированного кремния и повышения химического сдвига уровня M2p_{3/2} металла, измеряемых в РФЭ-спектрах образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Косолапова Т. Я., Андреева Т. В., Бортницкая Т. С. и др. Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985. 224 с.
2. Сырков А. Г. // Non-ferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. № 4. P. 12—18.
3. Третьяков Ю. Д. // Вестник Российской академии наук. 2007. Т. 77. № 1. С. 3—10.
4. Журенкова Л. А., Сырков А. Г., Пантюшин И. В. и др. // «ФАГРАН-2010»: Материалы конференции. Воронеж: Изд. «Научная книга», 2010. С. 336—339.

Таблица 2. Сопоставление жаростойкости образцов

№ п.п.	Образцы сравнения, способ получения	Жаростойкость при длительном окислении (900 °С, 100 ч), мг/см ²	Жаростойкость в тех же условиях образцов, полученных с использованием ГКЖ вместо метилдихлорсилана*, мг/см
1	NiCl ₂ +SiH ₄	0,0071	
2	NiCl ₂ +SiH ₄ +NH ₃	0,0062	
3	NiCl ₂ +SiH ₄ +TiCl ₄ +NH ₃	0,0013	
4	NiCl ₂ +CH ₃ SiHCl ₂ +NH ₃	0,0005	
5	NiCl ₂ +CH ₃ SiHCl ₂ +H ₂	0,0005	
6	NiCl ₂ +CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0004	3,98·10 ⁻⁴
7	NiO+CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0004	3,95·10 ⁻⁴
8	CuO+CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0003	3,01·10 ⁻⁴
9	FeO+CH ₃ SiHCl ₂ +CH ₄	0,0001	1,02·10 ⁻⁴
10	NiCl ₂ +H ₂	0,0302	
11	Дисперсноупрочненный Ni-сплав	0,0074	
12	SiC (CVD)	0,0021	

Примечание: Металлические образцы 1—10, полученные твердотельным гидридным синтезом (без ГКЖ); * — метилдихлорсилан — CH₃SiHCl₂

*Сырко*в Андрей Гордианович — д.т.н., профессор, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (921) 9211004, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Syrkov Andrey G. — grand PhD (technical sciences), professor, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (921) 9211004, e-mail: syrkovandrey@mail.ru

Журенкова Л.А. — студент, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (904) 6403574, e-mail: luska31drum@mail.ru

Zhurenkova L.A. — student, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (904) 6403574, e-mail: luska31drum@mail.ru

Ремзова Е.В. — аспирант, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (904) 6140310, e-mail: wiiitch@mail.ru

Remzova E.V. — post-graduate student, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (904) 6140310, e-mail: wiiitch@mail.ru

Туфрикова В.Ф. — студент, Санкт-Петербургский государственный горный университет; тел.: (911) 0329737, e-mail: tufrikova@gmail.com

Tufrikova V.F. — student, St.-Peterburg State Mining University; tel.: (911) 0329737, e-mail: tufrikova@gmail.com