УДК 544.72:538.9

А.Г.СЫРКОВ, *д-р техн. наук, профессор, syrkovandrey@mail.ru*
Л.А.ЖУРЕНКОВА, *студентка, luska31drum@mail.ru*
О.А.ДУЛЬНЕВА, *студентка, 328 90 19*
В.Ф.ТУФРИКОВА, *студентка, tufrikova@gmail.com*
Санкт-Петербургский государственный горный университет

A.G.SYRKOV, *Dr. in eng. sc., professor, syrkovandrey@mail.ru*
L.A.ZHURENKOVA, *student, luska31drum@mail.ru*
O.A.DUL'NEVA, *student, 328 90 19*
V.F.TUFRIKOVA, *student, tufrikova@gmail.com*
Saint Petersburg State Mining University

ЖАРОСТОЙКОСТЬ ПОВЕРХНОСТНО-НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА

Экспериментально обоснована методика получения термо- и химически стойких порошков металлов с защитной Si – C-содержащей нанопленкой на поверхности с использованием на первой стадии синтеза паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе органогидридсилоксанов. Жаростойкость синтезированных металлических порошков составляет 0,1-0,4 мкг/см^2 (900 °С, 100 ч).

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

HOT STABILITY OF SURFACE-NANOSTRUCTURIZED METALS OBTAINED BY SOLID-STATE HYDRIDE SYNTHESIS

It's experimentally proved the method of preparation of thermo- and chemically stable metal powders with a protective Si-C-containing nanofilm on the surface with using in the first stage of the synthesis of vapor hydrophobizing silicone-organic liquid on basis of organohydridsiloxanes. Hot stability of synthesized metal powders is 0,1-0,4 mcg/cm^2 (under 900 °C, 100 h).

***Key words*:** metal powders, surface modifying, hot stability, solid-state hydride synthesis of metals.

К современным металлическим материалам, используемым при повышенных температурах в различных областях техники, предъявляются достаточно жесткие требования по термохимической стабильности. Например, дисперсно-упрочненные никель-хромовые сплавы, применяемые для изготовления лопаток газовых турбин, имеют прирост массы при окислении на воздухе на уровне 0,007 мг/см^2 при 900 °С за 100 ч. 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 А.Г.Сырковым [4] в рамках работ ведущей научной школы Але-

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 °C на воздухе, $мкг/см^2$	Ат. отн. в поверхностном слое M/Si (РФЭС)	E_{Si2p}, эВ	Химический сдвиг $M2p_{3/2}$, эВ
$NiCl_2 + ГКЖ + CH_4$	10	0,398	0	104,7	2,5
$NiO + ГКЖ + CH_4$	61	0,395	0	105,6	1,4
$CuO + ГКЖ + CH_4$	13	0,301	0,9	103,8	2,6
$FeO + ГКЖ + CH_4$	2	0,102	1,1	102,5	5,0

Таблица 2

Сопоставление жаростойкости образцов

Номер образца	Образцы сравнения, способ получения	Жаростойкость при длительном окислении (900 °C, 100 ч), $мг/см^2$	Жаростойкость в тех же условиях образцов, полученных с использованием ГКЖ вместо метилдихлорсилана*, $мг/см^2$
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	$NiCl_2 + CH_3SiHCl_2 + NH_3$	0,0005	–
5	$NiCl_2 + CH_3SiHCl_2 + H_2$	0,0005	–
6	$NiCl_2 + CH_3SiHCl_2 + CH_4$	0,0004	$3{,}98 \cdot 10^{-4}$
7	$NiO + CH_3SiHCl_2 + CH_4$	0,0004	$3{,}95 \cdot 10^{-4}$
8	$CuO + CH_3SiHCl_2 + CH_4$	0,0003	$3{,}01 \cdot 10^{-4}$
9	$FeO + CH_3SiHCl_2 + CH_4$	0,0001	$1{,}02 \cdot 10^{-4}$
10	$NiCl_2 + H_2$	0,0302	–
11	Дисперсно-упрочненный Ni-сплав	0,0074	–
12	SiC (CVD)	0,0021	–

Примечания: 1-10 – металлические образцы, полученные твердотельным гидридным синтезом (без ГКЖ).
*метилдихлорсилан – CH_3SiHCl_2.

сковского. 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 влияния природы металла и характеристик измеренных РФЭ-спектров образцов на термостабильность при окислении металлических материалов, полученных с использованием на первой стадии синтеза паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 на основе органогидридсилоксанов.

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

жащая 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. 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 $M2p_{3/2}$. 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 CH_4, по данным электронной микроскопии после диспергирования имеют размер частиц, обладающих субструктурой, на уровне нескольких микрометров; размер первичных блоков, как правило, 100-200 нм.

Полученные нами Si – C-содержащие металлические порошки (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.

Выводы

1. Коррозия синтезированных порошков металлов в контролируемой воздушной атмосфере (900 °C, 100 ч) составляет 0,1-0,4 мкг/см^2; 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.

2. Полученные порошки внедрены в НИИ «Энергосталь» (СПб, 2010) как компоненты защитных покрытий на сплавах для опытных образцов создаваемой новой техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неметаллические тугоплавкие соединения / Т.Я.Косолапова, Т.В.Андреева, Т.С.Бортницкая и др. М., 1985. 224 с.

2. Твердотельный синтез поверхностно-наноструктурированных металлов через стадию адсорбционного модифицирования / Л.А.Журенкова, А.Г.Сырков, И.В.Пантюшин и др. // Материалы конференции «ФАГРАН-2010». Воронеж, 2010. С.336-339.

3. *Третьяков Ю.Д.* Проблема развития нанотехнологий в России и за рубежом // Вестник Российской академии наук. 2007. Т.77. № 1. С.3-10.

4. *Syrkov A.G.* Methods Physics and Chemistry in Obtaining of Nanostructured Metallic Materials and Nanotribology // Nonferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. N 4. P.12-18.

REFERENCES

1. Nonmetallic refractory compounds / T.Ya.Kosolapova, T.V.Andreeva, T.S.Bortnitskaya et al. Moscow, 1985. 224 p.

2. Solid state hydride synthesis of surface-nanostructured metals through the stage of adsorption modification / L.A.Zhurenkova, A.G.Syrkov, I.V.Pantushin et al // Materials of the conference «Fagran-2010». Voronezh, 2010. P.336-339.

3. *Tret'yakov Y.D.* The problem of nanotechnology development in Russia and abroad // Herald of the Russian Academy of Sciences. 2007. Vol.77. N 1. P.3-10.

4. *Syrkov A.G.* Methods Physics and Chemistry in Obtaining of Nanostructured Metallic Materials and Nanotribology // Nonferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. N 4. P.12-18.