

На правах рукописи



РАЗУМОВА Людмила Владимировна

**АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА И РАЗРАБОТКА ПРАКТИЧЕСКИХ
РЕКОМЕНДАЦИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО
ПОРОШКА ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА**

Специальность 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2021

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого»

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор **Толочко Олег Викторович**,
профессор Высшей школы физики и технологий материалов, Институт машиностроения,
материалов и транспорта, ФГАОУ ВО «СПбПУ»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор **Гордеев Сергей Константинович**,
начальник лаборатории наноматериалов и карбидных композитов, АО «Центральный научно-
исследовательский институт материалов» (г. Санкт-Петербург)

кандидат технических наук **Ратушев Дмитрий Владимирович**,
начальник лаборатории исследований и испытаний технологических процессов, Научно-
исследовательский центр, ООО «Территориальная компания «ОМЗ-Ижора» (г. Санкт-
Петербург)

Ведущая организация:

**федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования "Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)" (г.Санкт-Петербург)**

Защита состоится « 20 » мая 2021г. в 16⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета
УР.05.16.06.1 федерального государственного автономного образовательного учреждения
высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»
по адресу: 195251, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 29, главный корпус, ауд. 118.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «СПбПУ» и
на сайте www.spbstu.ru.

Автореферат разослан " " апреля 2021г.

Ученый секретарь
диссертационного совета УР.05.16.06.1
кандидат технических наук

Швецов О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

В настоящее время нанопорошковые материалы находят все большее применение в различных областях техники, строительстве, медицине. Высокая удельная поверхность наночастиц и, в связи с этим, избыточная свободная энергия обуславливают ряд особенностей: отличные от объемных аналогов физические свойства, высокая химическая активность, сложность получения. Поэтому, несмотря на продолжительный и стойкий интерес к этому классу материалов, в настоящее время все еще продолжается накопление и систематизация данных как по методам и режимам синтеза наночастиц, так и по способам их практического применения.

Бориды металлов образуют большую группу соединений, обладающих высокими тепло- и электропроводностью, твердостью и термостойкостью. Гексаборид лантана наиболее известен своими высокими термоэмиссионными свойствами, низкой работой выхода, высокой температурной и химической стабильностью. Ультрадисперсные порошки LaB_6 обладают максимумом пропускания в видимой области спектра при длине волны 500-650 нм при высоком поглощении в ближней инфракрасной области (NIR) (900-2200 нм), т.е композиционный материал, содержащий наночастицы гексаборида лантана, должен обладать высокой поглощающей способностью в ближней ИК области, сохраняя при этом удовлетворительную прозрачность в видимой области спектра, что необходимо, например, для создания оконных покрытий, пропускающих солнечный свет, но поглощающих солнечное тепло. Уникальные оптические свойства наноразмерных частиц гексаборида лантана объясняются эффектом поверхностного плазмонного резонанса, поэтому напрямую определяются состоянием поверхности – размером частиц, их морфологией и взаимодействием с матрицей.

На сегодняшний день существует ряд традиционных методов синтеза боридов лантана: борокарботермическое, боротермическое, карботермическое и металлотермическое восстановление. Подавляющее большинство указанных методов требуют высоких температур (выше 1700°C) и длительных выдержек, что препятствует получению порошков с размером частиц менее 100 нм ввиду высокой скорости их роста при этих режимах. Разработанные в последние годы методы синтеза гексаборида лантана, такие как, синтез взрывом, механохимический синтез, осаждение из газовой фазы, позволяют получать частицы, размеры которых не превышают 100 нм, однако для их реализации требуется технически сложное оборудование и большие затраты энергии на длительное проведение синтеза и отжига конечных продуктов для удаления примесей. Таким образом, отработка методов и режимов синтеза наноразмерного порошка определенной стехиометрии является актуальной задачей. Учитывая образование большого количества переходных фаз в процессе синтеза гексаборида лантана, целесообразным является применение высокотемпературного электрохимического синтеза из расплава солей.

Для определения областей эффективного применения синтезированного наноразмерного гексаборида лантана перспективными представляются создание практически прозрачных в

видимой части спектра нанокompозитов, поглощающих ближнюю ИК-область, и использование нанопорошковых материалов в металлургии в качестве модификаторов структуры сталей и сплавов на стадии выплавки.

Цель работы: разработка практических рекомендаций для получения наноразмерного порошка LaB₆ на основе исследования влияния химического состава исходных компонентов и параметров процессов термического и высокотемпературного электрохимического синтеза в расплаве солей на размер, морфологию, фазовый и химический состав частиц, а также оценка эффективности его использования.

Для достижения цели в работе решали следующие **задачи:**

1. анализ влияния основных технологических параметров термического и высокотемпературного электрохимического синтеза в расплаве солей на размер, морфологию и химический состав наноразмерного LaB₆;

2. изучение влияния различных инкапсулирующих агентов на равномерность диспергирования наноразмерного порошка LaB₆;

3. получение пленочных композиционных полимерных материалов с добавлением наноразмерного порошка LaB₆ и исследование их оптических свойств в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах;

4. оценка влияния добавления наночастиц LaB₆ в расплав на микро- и макроструктуру сталей и степень усвоения бора и лантана.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

1. Установлены закономерности влияния состава исходных компонентов и технологических параметров термического синтеза на размер, морфологию, фазовый и химический состав порошка. Показана возможность получения нанопорошков LaB₆ технической чистоты размером 40 – 50 нм при реакции хлорида лантана и натрийборгидрида в соотношении 1:12 и температуре синтеза 900°C.

2. Выявлено влияние параметров электрохимического синтеза в расплаве солей на размер, морфологию, фазовый и химический состав наноразмерных порошков LaB₆. Показано, что при температурах 700 – 900°C, концентрации La+B менее 10⁻⁴ моль/л и плотности тока 0,6 – 0,9 А/см² можно получить нанопорошки LaB₆ технической чистоты размером 50 – 350 нм.

3. Установлен характер влияния различных инкапсулирующих агентов на равномерность диспергирования наноразмерного порошка LaB₆ в объеме полимера и на оптические свойства пленочных композитов в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах.

4. Выявлена линейная зависимость оптической плотности от концентрации частиц в ближайшем инфракрасном диапазоне и экспоненциальное убывание в видимом. Показано, что наклон зависимости максимального поглощения в NIR диапазоне от концентрации определяется методом обработки поверхности, размером и агломерированностью частиц.

5. Установлены закономерности влияния модифицирования высокохромистых азотсодержащих сталей мартенситного и аустенитного классов наноразмерным порошком LaB₆. Показано, что использование тугоплавкого порошка LaB₆ обеспечивает глубокое раскисление и полное удаление оксидов лантана при удовлетворительном усвоении бора.

Практическая значимость работы:

Разработана и опробована технология синтеза порошков гексаборида лантана размером 40 – 50 нм.

Получены полимерные пленочные композиты, содержащие до 1% наноразмерного порошка LaB₆, оптически прозрачные в видимом диапазоне спектра и поглощающие до 98% в ближнем ИК диапазоне, которые могут быть применены для создания прозрачных теплозащитных экранов.

Показано, что гексаборид лантана может быть использован в качестве модификатора первого рода для высокохромистых азотсодержащих сталей мартенситного и аустенитного классов. При использовании гексаборида лантана происходит глубокое раскисление стали при полном удалении оксидов лантана и удовлетворительном усвоении бора (30-50%).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Химический состав исходных реагентов и технологические параметры процессов синтеза наноразмерных частиц гексаборида лантана, обеспечивающие получение частиц заданного размера и морфологии.

2. Влияние различных инкапсулирующих агентов (олеиновой кислоты, стеарата натрия, хлор(диметил)оксисилана, (3-аминопропил)триэтоксисилана в среде N,N-диметилформамида и спирта) на равномерность диспергирования наноразмерного порошка LaB₆ в объеме полимера.

3. Закономерности влияния концентрации наноразмерного порошка LaB₆ на оптические свойства пленочных композитов в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах.

4. Влияние модифицирования высокохромистых сталей наноразмерным порошком LaB₆ на микроструктуру сталей.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены и обсуждались на следующих конференциях: XXXVII международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2008 г.); восьмой научно-практической конференции молодых ученых и специалистов (КМУС 2009) (Санкт-Петербург, 2009 г.); XXXVIII международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2009 г.); международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов(НФМ'10)» (Санкт-Петербург, 2010 г.); девятой научно-практической конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» (КМУС 2010) (Санкт-Петербург, 2010 г.); XXXIX международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2010 г.); 9-ой Международной научно-технической конференции «Современные металлические материалы и технологии (СММТ'2011)» (Санкт-Петербург, 2011 г.); XL международной научно-практической конференции «Неделя науки СПбГПУ» (Санкт-Петербург, 2011 г.); международной конференции «International Conference of Advanced Materials, Mechanical and Structural Engineering (AMMSE 2015)» (Чеджудо, Южная Корея, 2015 г.); международной конференции «International Conference on Innovations and Prospects of Development of Mining Machinery and Electrical Engineering (IPDME 2018)» (Санкт-Петербург, 2018 г.).

Публикации. Самостоятельно и в соавторстве по теме диссертации опубликовано 6 работ, из них 2 – в журналах, включенных в наукометрическую базу Scopus и 3 – в журналах, рекомендуемых перечнем ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментов по синтезу наноразмерных порошковых материалов, исследовании влияния технологических параметров на структуру и свойства продукта, исследовании влияния различных инкапсулирующих реагентов на оптические свойства полимерных композиционных материалов, получении полимерных композиционных материалов, изготовлении капсул для введения наномодификатора в жидкий металл, изучении структуры и свойств стали, модифицированной наноразмерным LaB₆, а также в анализе и изложении результатов исследований, подготовке их к публикации.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержит 140 машинописных листов, включая 60 рисунков, 40 таблиц, 100 наименований библиографических ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе на основании литературных данных проведен анализ современного состояния вопроса получения и применения боридов, изучены особенности их строения и физико-химических свойств.

Проанализированы современные методы получения наноразмерного порошка LaB₆. Обосновано, что наиболее перспективными для получения наноразмерного порошка лантана являются методы температурного и высокотемпературного электрохимического синтеза.

Рассмотрены методы получения и применения композиционных материалов с полимерной матрицей и металлическими/неметаллическими частицами. Использование LaB₆ в качестве присадки в оптически прозрачную матрицу позволяет получать материал, имеющий максимум пропускания в видимой части спектра при значительном экранировании ближней ИК-области. При создании полимерного композита важно равномерное распределение частиц по объему полимера, что достигается соответствующей модификацией поверхности частиц – инкапсуляцией полимер-содержащими агентами. Подробно изучен вопрос равномерного распределения наночастиц в полимере, в частности предварительная обработка – инкапсуляция наноразмерных частиц.

Рассмотрена возможность микролегирования высокохромистой стали порошком LaB₆, в связи с чем изучен вопрос модифицирования их бором и редкоземельными элементами. Проанализированы опубликованные результаты исследований применения LaB₆ для модифицирования стали и сплавов. Обоснована вероятная эффективность применения наноразмерного порошка LaB₆ в качестве модификатора высокохромистых сталей, поскольку наноразмерные частицы более подвижны и равномернее распределяются в массе жидкого

металла, что должно стабилизировать их усвоение и облегчить удаление продуктов взаимодействия с примесями.

Во второй главе приводится описание используемых в работе материалов, технологических процессов, исследовательского оборудования, методов и методик исследования.

В качестве исходных компонентов при исследовании термического синтеза наноразмерного порошка LaB_6 использовали соли La_2O_3 , H_3BO_3 , NaNH_4 , LaCl_3 . Синтез проводили в корундовом тигле объемом 25мл. Атомное соотношение La к B в исходной композиции варьировали от 1:6 до 1:12. Часть экспериментов проводили в атмосфере высушенного аргона (Ar) с парциальным давлением кислорода $<10^{-18}$ бар. В качестве активатора реакции использовали металлический магний марки МПФ-2. Механическое измельчение порошка гексаборида осуществлялось в вибрационной мельнице WC шарами. В качестве среды использовался изопропиловый спирт. Молотые порошки высушивали в вакуумном сушильном шкафу при температуре $<60^\circ\text{C}$. Намол материала мелющих тел в порошке гексаборида лантана составил до 5% масс.

Электрохимический синтез проводили в смеси расплавленных солей $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-NaBF}_4$ в температурном интервале $700 - 900^\circ\text{C}$ в потенциостатическом режиме. В качестве исходных компонентов использовали соли технической чистоты: NaCl , KCl , $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaBF_4 . Все реагенты предварительно просушивали при температуре 100°C в течение 3 часов. Синтез проводили в графитовом тигле диаметром 80 мм и высотой 120 мм. Время синтеза – 1 час. Атомное соотношение La к B варьировали от 1:1 до 1:6. Общая концентрация La+B не превышала $1,2 \times 10^{-4}$ моль/см³.

Поверхность полученных порошков модифицировали полимерсодержащими агентами: олеиновая кислота (использовалась химически чистая олеиновая кислота $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH})$ в количестве 6 моль на 1 грамм LaB_6); стеарат натрия (0,5М стеарата натрия в толуоле); октилдиметилхлорсилан $((\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl})$ и толуол; 3-аминопропилтриэтоксисилан $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)$ и спирт; 3-аминопропилтриэтоксисилан и диметилформамид $(\text{CH}_3)_2\text{NC(O)H}$.

Порошок LaB_6 фракцией >100 нм использовали в качестве модификатора высокохромистых азотсодержащих сталей марок 08X18H12 и 10X9МФБ. Для обеспечения равномерного распределения легирующих элементов (лантана и бора) были изготовлены компактные цилиндрические образцы $\varnothing 12$ мм из механической смеси наноразмерного LaB_6 и микронного порошка карбонильного железа (ТУ 2436-045-05807977-98). Образцы получали методом одноосного прессования на прессе П6328Б, давление при прессовании 300 МПа. Выплавку металла для проведения опытных плавов проводили в открытой индукционной печи с тиглем емкостью 50 кг. Перед выпуском из печи металл был раскислен алюминием (0,07% Al, алюминиевая проволока) и кремнием (кристаллический кремний Кр0). Металл разливали при температуре $1560-1570^\circ\text{C}$ в 12 кг слитки. Полученные слитки ковали на круглые штанги $\varnothing 55$ мм, которые использовали для проведения эксперимента в высокотемпературной лабораторно-плавильной электропечи с электронагревателем ППТ-1 (печь Таммана). Было

изготовлено 6 слитков – по 3 на каждую марку стали: А - 08Х18Н12, М - 10Х9МФБ) с расчетным содержанием бора 0% (А0 и М0), 0,05% (А1 и М1) и 0,1% (А3 и М3).

Методы исследования структуры, химического и фазового состава порошкового материала, используемые в диссертации: сканирующая электронная микроскопия (MIRA3 TESCAN и Zeiss SUPRA 55 VP-25-78, рентгенофазовый анализ (Bruker D8 Advance), дифференциальный термический анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Thermo Scientific K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer). Оптические свойства наночастиц исследовали с применением Фурье-спектрометра FSM 1211. При исследовании химического состава стали в качестве анализатора использовался оптический эмиссионный спектрометр Spectromaxx фирмы Spectro. Количественный и качественный анализы структурных составляющих проводили на моторизованном оптическом микроскопе Axiovert 200 MAT, оснащенный анализатором изображений Thixomet при увеличениях x50-1000. Образцы анализировали по ASTM E1245. Более подробный качественный анализ выполнен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора INCA WAVE.

Третья глава посвящена изучению влияния технологических параметров термического и высокотемпературного электрохимического синтеза на размер, морфологию и химический состав синтезируемого наноразмерного порошка LaB_6 .

Термический синтез. На первом этапе работы был проведен выбор систем для получения наночастиц LaB_6 и интервал температур синтеза. Исследования проводили на трех системах: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-H}_3\text{BO}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NaBH}_4$, $\text{LaCl}_3\text{-NaBH}_4$. По результатам фазового состава наибольшее содержание чистого LaB_6 было получено при работе с системой $\text{LaCl}_3\text{-NaBH}_4$. По результатам ДТА интервал температуры синтеза определен как $900\text{-}1200^\circ\text{C}$. На следующем этапе исследовали влияние температуры и времени синтеза на фазовый состав продукта.

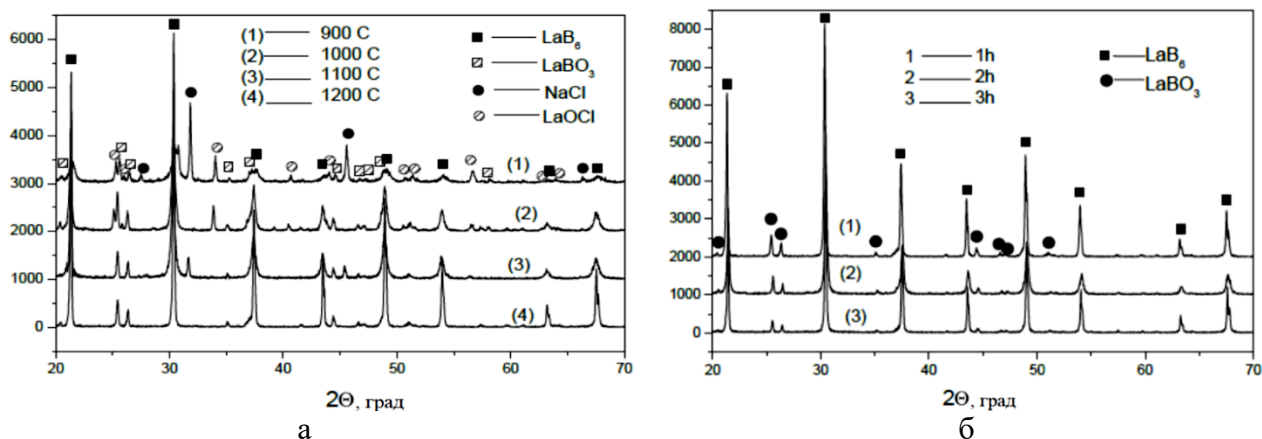


Рис. 1. Фазовый состав порошков, полученных: а – из смеси $\text{LaCl}_3\text{-NaBH}_4$ при температурах 900°C (1), 1000°C (2), 1100°C (3), 1200°C (4) и времени синтеза 1 ч; б – из смеси $\text{LaCl}_3\text{-NaBH}_4$ при температуре 1200°C и времени: 1 ч (1), 2 ч (2), 3 ч (3)

Результаты показали, что с увеличением температуры синтеза содержание LaB_6 в получаемом порошке возрастает, а доля примесей соответственно снижается, в то же время наблюдается некоторое сужение пиков, что указывает на увеличение размеров частиц (рис. 1,а). В образце, синтезированном при 1200°C и длительности процесса 1 ч, содержание LaB_6 составляет 86 об.%, размер частиц 20-50 нм. Увеличение длительности процесса до 2 ч,

приводит к увеличению размеров частиц до 50-100 нм. При длительности синтеза 3 ч образуются частицы со средним размером ~200 нм (рис. 1,б).

Анализ результатов исследований воздействия активатора реакции (Mg) показал, что его добавление положительно влияет только при низких температурах синтеза, а при высокотемпературном синтезе не приводит к положительному результату.

Исследования влияния соотношения La:B в исходной композиции (1:6, 1:8, 1:10, 1:12) показали, что увеличение борсодержащего компонента (NaBH₄) в исходной смеси, приводит к уменьшению содержания LaBO₃ в синтезируемом порошке. Установлено, что при отношении La:B, соответствующему 1:12, он исчезает полностью (рис. 2).

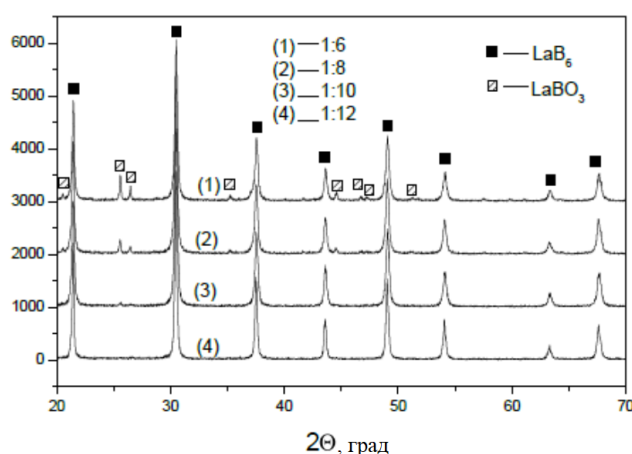


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных из смеси LaCl₃-NaBH₄ с атомным соотношением La:B 1:6 (1), 1:8 (2), 1:10 (3), 1:12 (4); температура 1200°C, время 2 ч

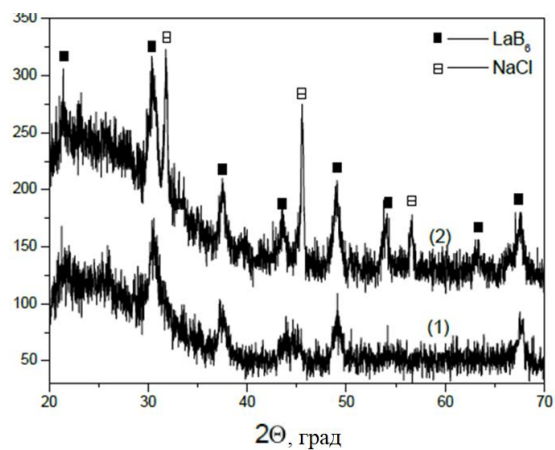


Рис. 3. Дифрактограмма образцов, полученных из смеси LaCl₃-NaBH₄, атомное соотношение La:B соответствует 1:12, температура синтеза 900°C, время 1 ч: исходный (1), промытый (2)

Дальнейшее исследование посвящено уточнению параметров синтеза частиц LaB₆ при использовании в качестве исходной композиции LaCl₃-NaBH₄ при концентрации, соответствующей атомному соотношению La:B равному 1:12. Порошок с размером частиц <60 нм синтезирован при температуре 900°C, но в нем присутствовал NaCl. Для полного удаления NaCl из синтезированного порошка, образцы промывали водой при температуре 80°C в течение 2 ч. Результаты РФА образца после промывки показаны на рис. 3. Согласно дифракционной картине NaCl был удален полностью.

При получении LaB₆ методом термического синтеза образуются достаточно большие агломераты размером 110-120 мкм, состоящие из отдельных частиц размером 20-40 нм. Для того чтобы разбить агломераты частиц LaB₆, порошок подвергался механическому диспергированию в течение 2, 3, 4 и 8 часов. С увеличением времени обработки размеры агломератов уменьшаются и достигают 1 мкм после 8 ч диспергирования. Из рис. 4 следует, что интенсивное уменьшение размеров агломератов происходит в течение первых трех часов диспергирования, при дальнейшем увеличении времени помола размеры агломератов уменьшаются незначительно. Установлено, что при длительности помола более 3 ч происходит

незначительное окисление поверхности частиц LaB_6 , вследствие чего на дифрактограмме появляются небольшие пики LaVO_3 (рис.3).

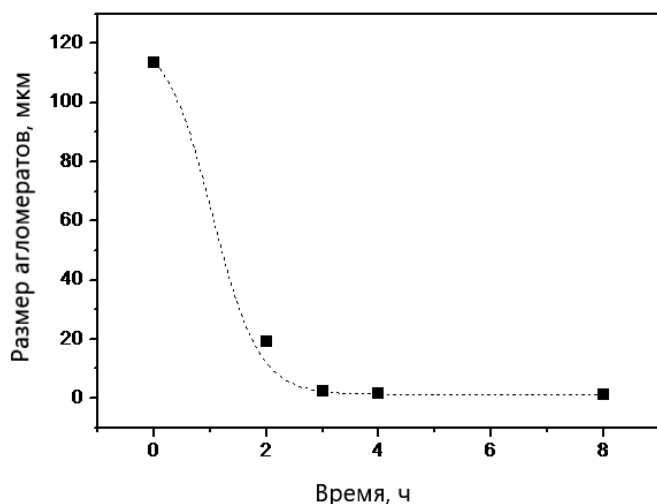


Рис. 4. Изменение размеров агломератов частиц LaB_6 от времени механического диспергирования

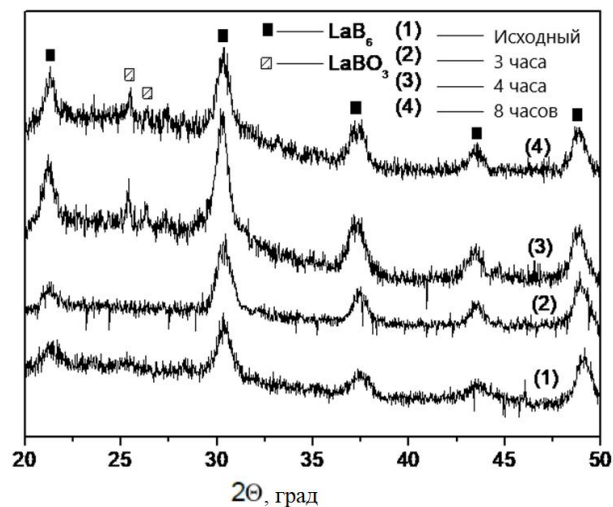


Рис. 5. Фазовый состав исходного и диспергированного порошка

Исследования морфологии полученных порошков с помощью ПЭМ показали, что наночастицы LaB_6 кристаллизуются в форме шара или эллипсоида (рис. 6). Частицы имеют структуру «ядро-оболочка» и находятся в агломерированном состоянии. Ядро — монокристаллическое вещество (наблюдаются атомные плоскости), оболочка толщиной 3-5 нм имеет аморфную структуру. Экспериментально измеренное межплоскостное расстояние $d_{(100)} = (4,141 \pm 0,008) \text{ \AA}$ хорошо согласуется с параметром простой кубической решетки LaB_6 ($4,156 \text{ \AA}$).

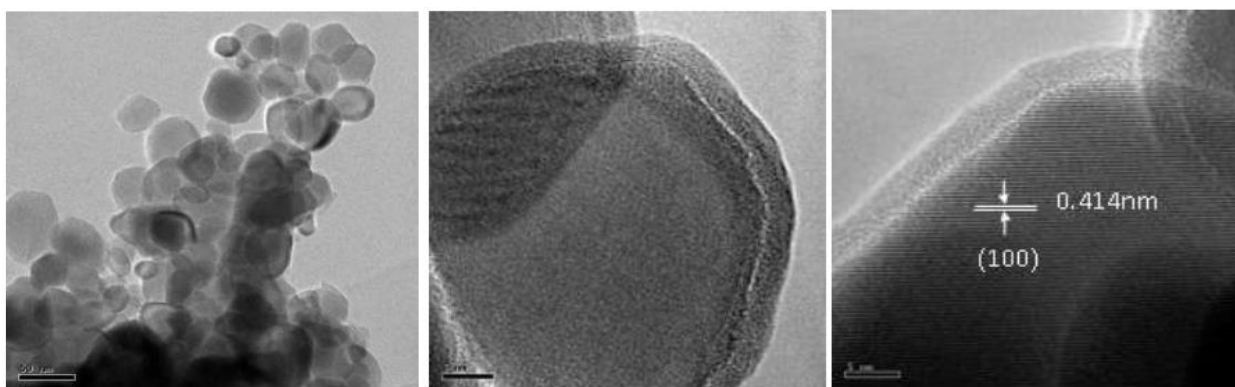


Рис. 6. ПЭМ изображения синтезированных наночастиц LaB_6

Таблица 1

Химический состав порошка LaB_6 , синтезированного при $900 \text{ }^\circ\text{C}$

Элемент	B	O	Al	Cl	La	Всего
ат. %	84,32	3,13	0,24	0,02	12,29	100,00
Погрешность	5	1	0.2	0.02	2	—

Химический состав порошка, синтезированного при 900°C в течение 1 ч, после измельчения и промывки представлен в табл. 1. По результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии в составе порошка после очистки присутствует некоторое количество примесей Cl и O. В образце присутствует избыточный бор, однако, учитывая погрешность метода, в целом, можно заключить, что химический состав соответствует LaB₆.

Высокотемпературный электрохимический синтез. Для определения вольт-амперных характеристик процесса выполнен электрохимический синтез LaB₆ в потенциостатическом и гальваностатическом режимах. Потенциостатический режим определяет путь и контролирует тип реакции осаждения, гальваностатический – устанавливает лимитирующую плотность тока. Эксперименты проводили с использованием вольфрамового катода. Результаты вольт-амперных измерений показаны на рис. 7. На начальной стадии, при низком напряжении, добавление борсодержащих компонентов и LaCl₃ приводит к увеличению тока из-за увеличения концентрации ионов в расплаве. Одновременное добавление NaBF₄ и LaCl₃ сопровождается интенсивным ростом тока на начальной стадии при -0,5 V, далее в районе потенциала -1,5 V происходит слияние волн электровосстановления обоих компонентов в одну волну. Таким образом, реакция протекает при потенциалах, более положительных, чем индивидуальные восстановительные потенциалы. Химический анализ катодного осадка после потенциостатического электролиза при потенциалах соответствующих первой волне показывает наличие La, B и незначительные примеси кислорода и хлора. Анализ продуктов реакции методом РФА показал, что в зависимости от параметров электролиза продуктами реакции могут быть LaB₆, другие бориды, в том числе метастабильные, бор, соединения лантана и бора с кислородом и хлором.

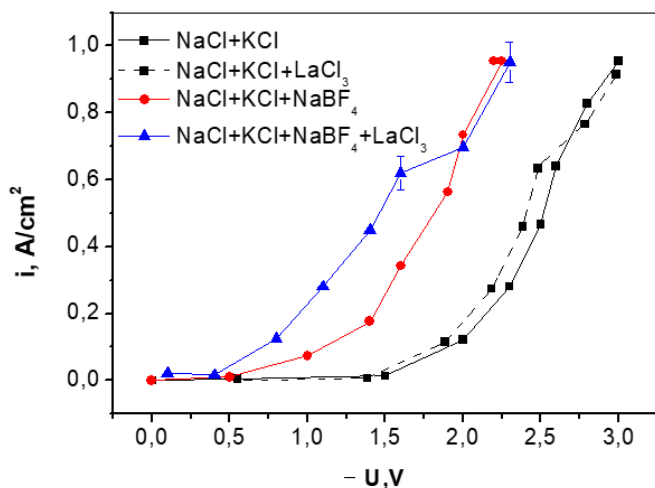


Рис. 7. Вольт-амперная характеристика расплава, содержащего NaCl-KCl-LaCl₃- NaBF₄ при 700°C в начале синтеза (сплошная линия) и после 45 мин синтеза (прерывистая линия)

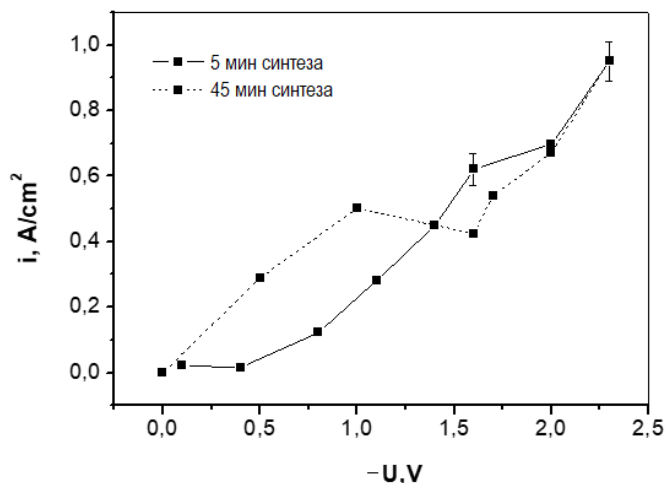


Рис. 8. Вольт-амперная характеристика расплава при температуре 700°C

В процессе электролиза с течением времени положение волны смещается в сторону более положительных потенциалов (рис. 8). Такое понижение рабочего потенциала и увеличение начального тока обычно связывают с увеличением количества катодного продукта и

существованием уже готовых зародышей. Результаты гальваностатического электролиза показали, что синтез LaB_6 происходит при плотностях тока от $0,6 \text{ A/cm}^2$ и выше.

Исследования влияния концентрации исходных компонентов в системе $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3\text{-NaBF}_4$ показали строгую зависимость основных продуктов реакции от молярного соотношения $\text{LaCl}_3\text{-NaBF}_4$ (рис. 9,а). Отношение $\text{La}:\text{B}$ в электролите варьировали в пределах: 1:1, 1:2, 1:4. Эксперименты, проведенные при соотношении La к B равном 1:1, показали присутствие низших боридов. Увеличение концентрации NaBF_4 в расплаве до соотношения $\text{La}:\text{B} = 1:2$ привело к образованию LaB_6 , однако также было обнаружено сравнительно большое количество LaB_4 и La_2O_3 . Максимальное количество LaB_6 получается при увеличении борсодержащего компонента до соотношения $\text{La}:\text{B} = 1:4$. Таким образом, все дальнейшие эксперименты по высокотемпературному электрохимическому синтезу были выполнены при атомном соотношении $\text{La}:\text{B} = 1:4$.

Уширение линий на рентгенограммах показывает, что при более высоких плотностях тока частицы имеют меньший размер, что вероятно связано с более активным выделением La и B и, соответственно, более высокой скоростью зарождения LaB_6 (рис. 9,б).

Исследования влияния времени выдержки на фазовый состав продукта реакции показали, что увеличение выдержки более 60 мин приводит к расслаиванию катодного осадка в солевом расплаве, затрудняя сбор продукта реакции. Оптимальным для синтеза LaB_6 определили температурный интервал $700\text{-}850^\circ\text{C}$, т.к. при температуре выше 850°C NaBF_4 начинает активно разлагаться, уменьшается термическая стабильность ванны и ухудшаются условия для формирования катодно-солевой «груши». Наиболее подходящей выбрана температура 700°C , потому что более высокие температуры даже в рамках обозначенного интервала приводят к нежелательному росту частиц.

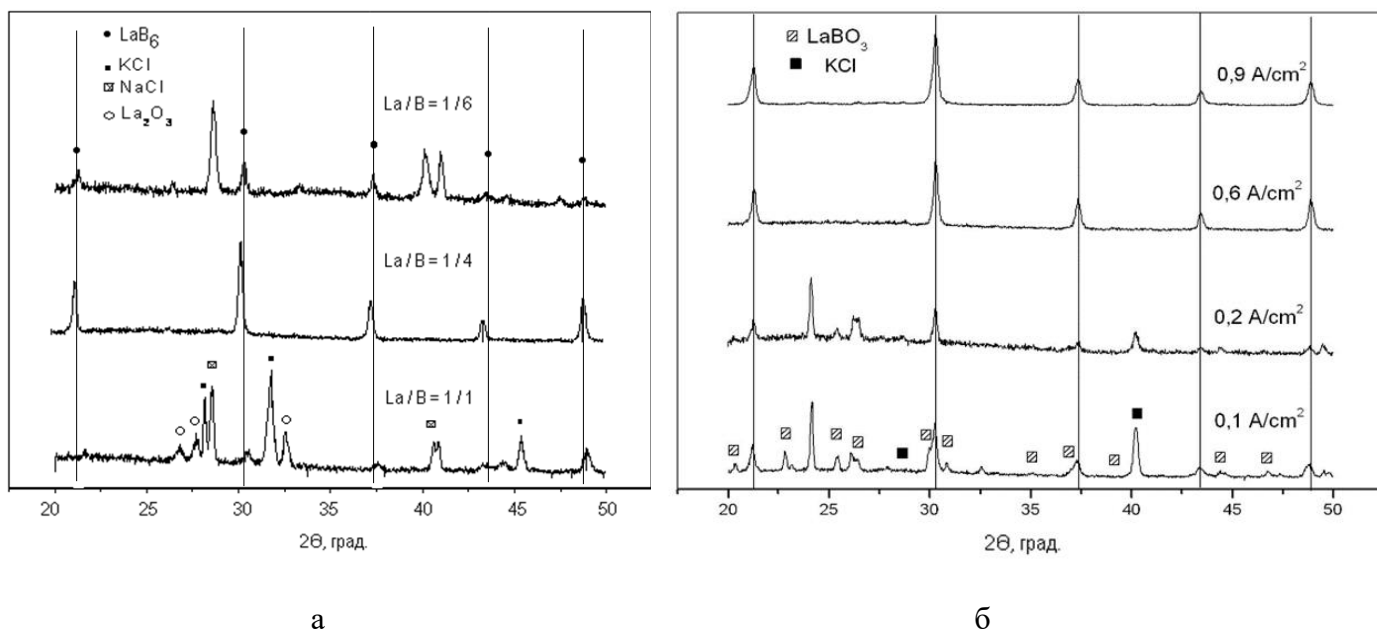


Рис. 9. Дифрактограммы порошков, синтезированных при различных молярных соотношениях $\text{La}:\text{B}$ (а) и при различной плотности тока в расплаве при температуре 700°C (б)

Исследование порошков, синтезированных электрохимическим методом, с помощью СЭМ показали, что натуральный размер частиц обычно превышает размер, определенный по результатам РФА. Большая часть наночастиц имеет округлую форму и частично агломерирована (рис. 10). В порошке, полученном при низкой плотности тока, присутствуют кристаллы кубической формы субмикронного размера (рис. 10,а). При повышении плотности тока частицы агломерируются в нитеподобные структуры (рис. 10,б).

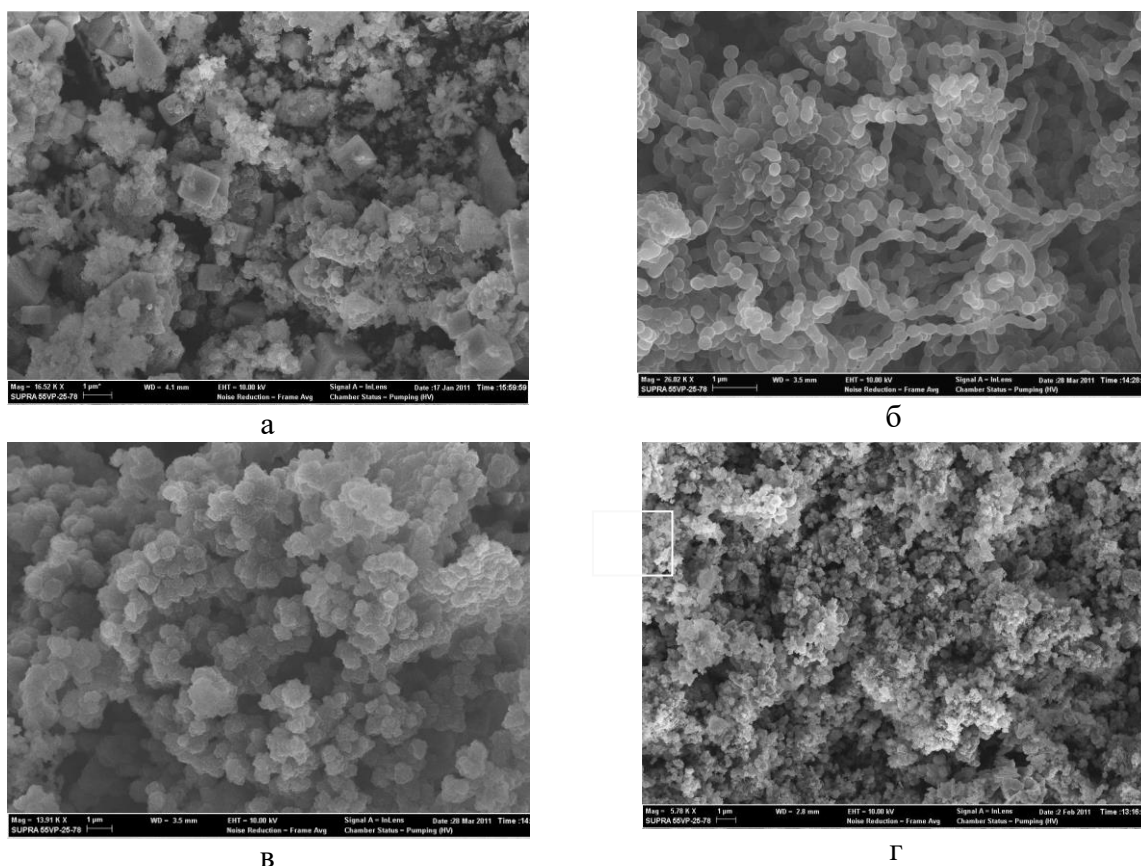


Рис. 10. Морфология частиц порошка, синтезированного электрохимическим методом. Концентрация La+V 10^{-4} моль/л, плотность тока: 0,1 А/см² (а); 0,4 А/см² (б); 0,55 А/см² (в); 0,6 А/см² (г)

Четвертая глава посвящена обработке наноразмерных частиц LaV₆ различными полимер-содержащими агентами (инкапсуляция), а также созданию полимерного композиционного материала с добавками инкапсулированных частиц и исследованию оптических свойств полученных композитных пленок.

Эксперименты по модификации поверхности олеиновой кислотой проводили с использованием наночастиц LaV₆, полученных путем термического и электрохимического синтеза, а также микронных порошков LaV₆. Обработка порошков микронного размера в олеиновой кислоте дает хорошие результаты по разделению агломератов. Однако использование олеиновой кислоты в целях модификации поверхности наноразмерных агломерированных порошков, полученных термическим и электрохимическим синтезом, не привело к разделению агломератов. После обработки порошок по-прежнему состоит из

агломератов размером до нескольких сотен нанометров, что нежелательно в случае синтеза полимерных композитов.

Исследования морфологии наночастиц порошков, модифицированных стеаратом натрия, позволяют сделать вывод, что термически синтезированный порошок равномерно диспергируется в процессе обработки, однако, даже после тщательной промывки, стеарат формирует толстую оболочку на поверхности. Агломераты, полученные методом электрохимического синтеза, этим методом не разбиваются.

Модификация хлор(диметил)оксисиланом не дала положительных результатов, т.к. не удалось разрушить агломераты как после электрохимического, так и после термического синтеза.

Обработка поверхности (3-аминопропил) триэтоксисиланом приводит к разрушению агломератов продуктов синтеза, а также к равномерному распределению наночастиц в объеме полимера. На рис. 11 (а, б) показана морфология наночастиц термически синтезированного порошка до и после модификации с последующей просушкой. На основе представленных изображений можно сделать вывод, что после обработки поверхности в порошках присутствует небольшое количество агломератов, размер которых не превышает 100 нм. Однако, такая же обработка порошков, полученных электрохимическим синтезом, не дает удовлетворительных результатов с точки зрения разделения агломератов (рис. 11,в).

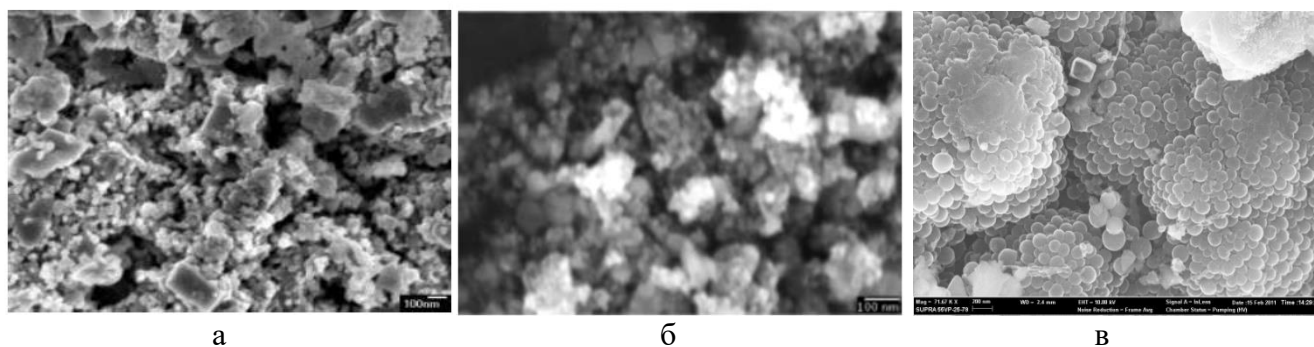


Рис. 11. Морфология наночастиц термически синтезированного LaB_6 до модификации (а) и после модификации поверхности (б), а также электрохимически синтезированного порошка LaB_6 после модификации (в)

Исследования модифицирования поверхности наночастиц (3-аминопропил) триэтоксисиланом в среде N,N-диметилформамида показали, что этот модификатор не разрушает агломераты даже после термического синтеза.

Следующим этапом работы было изготовление композитных материалов на основе оптически прозрачных полимерных пленок с использованием в качестве наполнителя частиц LaB_6 , полученных разными методами после различных методов обработки поверхности. Кроме того, для сравнения были приготовлены композитные образцы, содержащие 1% наноразмерных частиц железа, и образцы, содержащие 1% фуллеренов. На рисунке 12,а показаны спектры поглощения NIR диапазона различных образцов. Полимерные образцы с 1% наноразмерного железа и с 1% фуллеренов непрозрачны в видимом диапазоне поглощают лишь 20 и менее 10% соответственно в ближней ИК области. В то время как аналогичная

концентрация LaB_6 поглощает до 90% в NIR диапазоне, оставаясь прозрачными в видимой области спектра. Из полученных данных на рисунке 12,б следует, что все образцы имеют минимум в видимом диапазоне. Однако в зависимости от размеров частиц и обработки поверхности значения оптической плотности пленок значительно различаются.

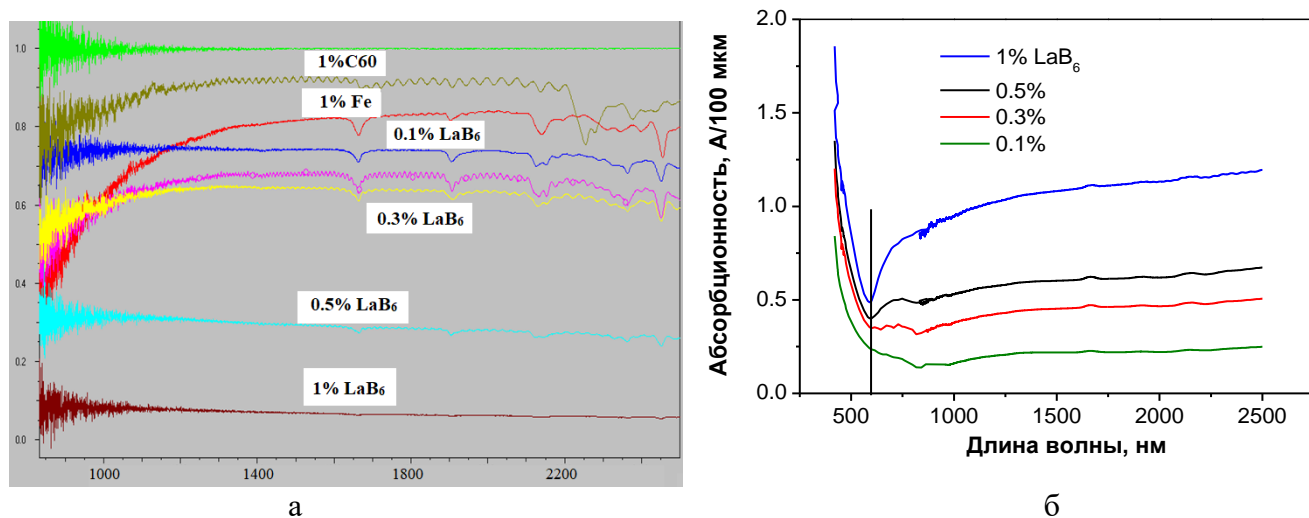


Рис. 12. Оптическая плотность образцов (добавки наноразмерного Fe, фуллеренов и LaB_6) в зависимости от концентрации в NIR диапазоне (а) и образцов с наноразмерным порошком LaB_6 в диапазоне видимого и ближнего ИК-спектра (б).

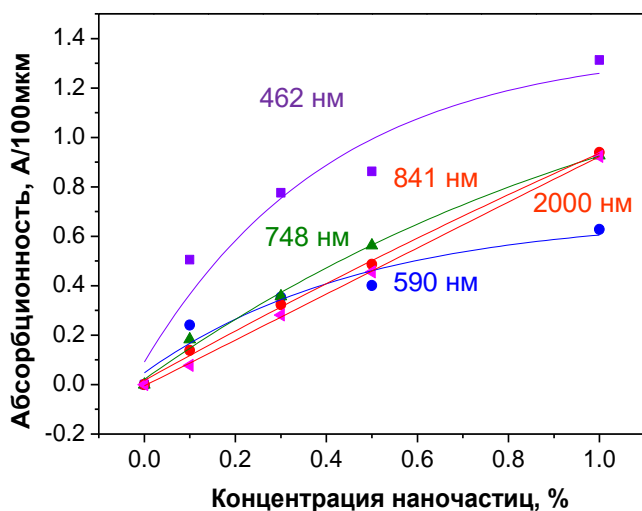


Рис. 13. Оптическая плотность образцов на различных длинах волн в зависимости от концентрации LaB_6

График на рис. 13 показывает, что в NIR диапазоне поглощение имеет линейную зависимость от концентрации частиц. В видимом диапазоне 500-700 нм зависимость приобретает экспоненциальный характер. Это означает, что в NIR диапазоне именно концентрация наночастиц отвечает за общее значение оптической плотности композита. В то же время в видимом диапазоне, на более коротких длинах волн, такие процессы как, например, рассеяние света наночастицами, должны быть рассмотрены отдельно.

В пятой главе исследовали возможность использования нанодобавок, включающих микролегирующий элемент бор и сильный десульфуратор и раскислитель лантан, в качестве модификаторов высокохромистых сталей.

При изучении различных методов синтеза наноразмерного порошка LaB_6 выявлено, что гранулометрический состав полученных порошков включает фракции >100 нм, в то время как для улучшения оптических свойств требуется порошок с фракцией <100 нм. Путем седиментации крупная фракция может быть отделена и использована, например, для модифицирования стали. Предварительные расчеты и литературный обзор показали, что LaB_6

уже при 0,15 масс.% должен быть достаточно сильным модификатором первого рода за счет снижения поверхностного натяжения стали, что вызывает опережающее увеличение числа зародышей и измельчение структуры.

Для проведения такого исследования слитки массой 0,470 кг отливали из стали марок 08X18H12 и 10X9MФБ, выплавленной в лабораторной печи Тамана. Модификатор присаживался в расплав, через 600 с после его введения нагреватель выключали и металл затвердевал в тигле при выключенном нагревателе за 600 с.

Анализ макроструктуры показал, что в исследованных слитках в разной степени выражены типичные зоны кристаллизации – столбчатые и разноориентированные дендриты. При сравнении площади зон разноориентированных дендритов в образцах аустенитной стали выявлено, что введение LaB₆ значительно увеличивает эту область и измельчает зерно. В образце мартенситной стали с таким же содержанием LaB₆ структура имеет вид «конус осаждения». Такие изменения обусловлены тем, что нитриды бора и оксисульфиды лантана играют роль зародышей и разориентированные дендриты кристаллизуются на них, образуя во взаимодействии с продвижением фронтов затвердевания характерные структуры конуса осаждения или зоны разноориентированных дендритов. Чем больше объёмная доля нитридов бора, тем больше площадь зоны разноориентированных дендритов. В стали с низким содержанием азота нитриды бора являются центрами кристаллизации только для дендритов, образующих конус осаждения в начале периода объёмной кристаллизации.

Химический анализ стали показал, что усвоение бора из LaB₆ достигает 50%, лантана – <1%. Практически полное отсутствие лантана в анализах слитков можно объяснить высокой степенью дисперсности порошка LaB₆, его быстрым растворением при введении в расплав, окислением и удалением продуктов окисления.

При исследовании микроструктуры образцов были проведены измерения межосных расстояний литого зерна (дендритов) и определена величина действительного зерна слитков. Наблюдается хорошее соответствие размера зерна (условный размер по ГОСТ 5639) межосных расстояний (L3 для аустенитной и L1 для мартенситной стали).

Определение содержания неметаллических включений в стали показывает, что суммарное содержание серы, азота, кислорода в матрице и включениях при высоком содержании хрома, алюминия и кремния не зависит от присадок LaB₆, но объёмная доля включений может заметно повышаться после присадки в сталь с высоким содержанием азота, вероятно, за счет того, что часть растворённого в металле азота реагирует с бором, образуя нитриды бора. Аустенитная сталь с добавками LaB₆ отличается повышенным в 1,5-3 раза содержанием неметаллических включений. Для мартенситной стали с низким содержанием азота зависимость не очевидна.

Средний размер включений увеличивается в пределах 2,5-3,5 мкм, а средние расстояния между ними уменьшаются в пределах 100-75 мкм с увеличением присадки модификатора и содержания азота.

Качественный анализ неметаллической фазы с использованием поляризованного света показал, что в образцах аустенитной и мартенситной стали с бором присутствуют нитриды бора, от количества которых зависит общее содержание неметаллической фазы. Вне

зависимости от композиции высокохромистой стали, оксидная фаза содержит окислы алюминия, тогда как окислы кремния, марганца и хрома содержатся преимущественно в оксидах аустенитной стали, в которой содержание этих элементов в 2-3 раза выше, чем в мартенситной. Нитриды бора присутствуют исключительно в слитках модифицированной стали, как и сульфиды лантана. Сульфиды марганца обнаруживаются только в присутствии сульфидов лантана, поскольку сульфиды марганца микронных размеров выделяются только на подложках – сульфидах лантана, образующихся в затвердевающем металле.

Более подробное исследование морфологии включений было проведено с помощью микрорентгеноспектрального анализа. В частности, исследованы две наиболее загрязненные неметаллическими включениями стали: АЗ и МЗ. В стали АЗ выявлено наличие нитридов бора, силикатов, оксидов и оксисульфидов. Анализ подтвердил наличие оксидов, сульфидов, оксисульфидов в стали МЗ, а также выявил наличие боридов ниобия, нитридов ванадия и группы карбидов.

С помощью программы FactSage было проведено термодинамическое моделирование, описывающее массу и тип образующихся фаз в зависимости от температуры. На рис. 14 представлены расчеты для аустенитной и мартенситной сталей соответственно (0,1% лантана и 0,05% бора).

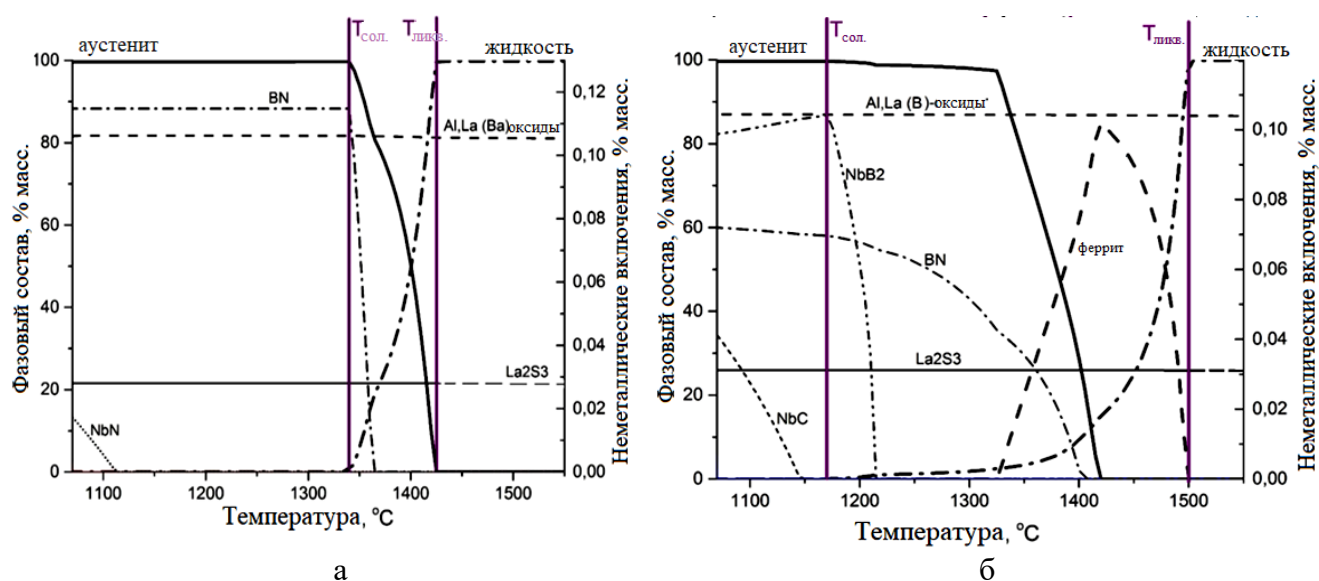


Рис. 14. Результаты термодинамического моделирования фазового состава аустенитной (а) и мартенситной стали (б) ([La]=0,1%, [B]=0,05%, [O]=0,02%)

Для двух типов сталей был проведен анализ результатов, который показывает общие закономерности. На рис. 14 показаны лантансодержащие фазы (обозначено, как Al, La (B)-oxides). Они представлены сульфидами типа La_2S_3 и комплексными оксидами типа $AlLaO_3$ и $Al_7La_{33}O_{60}$. Эти соединения являются первичными, образуются непосредственно при вводе лантана в расплав, масса их по мере снижения температуры практически не изменяется. Масса оксидов превышает массу сульфидов в 3,25 и 3,77 раза соответственно, лантан взаимодействует преимущественно с кислородом. Во включениях, возникающих при затвердевании обеих

сталей, бор представлен в виде нитрида BN, образующегося при температуре ниже 1365 °С и 1405 °С (для аустенитной и мартенситной стали, соответственно).

Интервалы кристаллизации мартенситной и аустенитной стали составляют 330 °С и 85 °С, соответственно. На завершающих этапах затвердевания мартенситной стали возможно выделение пограничных боридов ниобия NbB₂. Термодинамическое моделирование показало, что при содержании кислорода 0,02% и выше (воздействие кислорода атмосферы) образование оксидов алюминия и лантана, как и сульфидов лантана, происходит в жидком металле. Это возможно и при введении лантана в предварительно раскисленный алюминием металл в виде ферросплавов, температура плавления которых ниже температуры плавления лантана (920 °С) и температуры жидкой стали. Вокруг капель жидкого лантана возникает зона пересыщения стали лантаном, реакции лантана с кислородом и серой протекают одновременно.

При использовании наноразмерных частиц LaB₆, пересыщения металла вблизи частицы не происходит, т.к. удельная поверхность частиц и суммарная поверхность взаимодействия реагентов увеличиваются на несколько порядков при неизменной скорости диффузии лантана и бора в жидкой стали. Именно полным расходом лантана на взаимодействие с кислородом объясняется отсутствие десульфурации при образовании сульфидов/окисульфидов лантана в жидкой стали. На поверхности раздела гексаборид/сталь происходит и взаимодействие бора с кислородом с образованием оксида бора. В связи с быстрым удалением тугоплавкого оксида бора, восстановления бора из оксида B₂O₃ лантаном и алюминием не происходит. Угар бора и наличие окислов бора в шлаке подтверждают это предположение.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. На основе исследований влияния химического состава исходных компонентов и технологических параметров процессов термического и высокотемпературного электрохимического синтеза в расплаве солей на размер, морфологию, фазовый и химический состав порошков LaB₆ предложены практические рекомендации для получения и эффективного применения наноразмерного порошка LaB₆.

2. Методом термического синтеза получен агломерированный порошок с размером частиц 40-100 нм и размерами агломератов до нескольких микрон. Частицы имеют структуру ядро-оболочка, причем ядро представляет собой кристаллический LaB₆, а оболочка имеет аморфную структуру. Для синтеза рекомендованы следующие параметры: температура синтеза – 900°С; нагрев в электрической печи при высокой скорости потока аргона; время синтеза 1-2 часа; охлаждение с печью. После синтеза полученные порошки должны быть промыты в 20% соляной кислоте (HCl) и воде для удаления солей с последующим размолотом в течение не менее 1 ч. Химический состав полученных порошков соответствует стехиометрии LaB₆, за исключением небольшого количества примесей, таких как Cl, O и, возможно, некоторого избытка бора. Неагломерированные порошки могут быть получены последующей ультразвуковой обработкой в среде поверхностноактивного вещества или силановым покрытием.

В результате электрохимического синтеза получены порошки с размером частиц <100 нм. Для синтеза рекомендованы следующие параметры: температурный интервал 700-900°C; концентрация La+V <10⁻⁴ моль/л; плотность тока >0,6 А/см² и до 0,9 А/см². Большинство частиц неагломерированы, иногда соединены в точках контакта.

3. Установлено влияние различных инкапсулирующих агентов на равномерность диспергирования наноразмерного порошка LaV₆. Лучшие результаты получены при использовании 3-аминопропил-триэтоксисилана в среде этанола при pH = 7-8. После поверхностной обработки размеры частиц не превышали 40 нм, и хотя некоторые частицы были соединены в агломераты, размеры агломератов не превышали 100 нм. Также для поверхностной обработки возможно применение стеаратов. Использование 3-аминопропил-триэтоксисилана в среде N,N-диметилформамида, олеиновой кислоты и хлоро(диметил)октисилана в толуоле не привело к разбиению агломератов и разделению частиц.

4. Установлено, что агломераты частиц, полученные термическим синтезом, могут быть разбиты последующим ультразвуковым диспергированием с силановым покрытием. Лучший результат диспергирования получен при использовании триаминопропилтриэтоксисилана с химической формулой (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃ NH₂ в среде этилового спирта. Исследования микроструктуры пленок на полимерной основе показали, что в образцах отсутствуют видимые включения или агломераты частиц. Показано, что некоторые из частиц объединены в агломераты (размер агломератов <100 нм), но в основном частицы гомогенно распределены в полимере. Средний размер частиц, рассчитанный из логнормального распределения, составляет ~37 нм.

5. Изучение оптических свойств наночастиц выявило линейную зависимость оптической плотности от концентрации частиц в ближайшем инфракрасном диапазоне и экспоненциальное убывание в оптическом. Наклон зависимости максимального поглощения в NIR диапазоне от концентрации определяется методом обработки поверхности, размером и агломерированностью частиц. Отношение максимума к минимуму оптической плотности лежит в интервале 1,5- 2,0, в некоторых случаях достигая 3,5. Цвет композитных пленок в зависимости от используемого порошка может меняться от светло-сиреневого до серовато-голубого и серовато-зеленоватого. Положение минимума оптической плотности может сдвигаться от 567 нм до 710 нм.

6. Исследована возможность применения наночастиц LaV₆ в качестве модификатора высокохромистых азотсодержащих сталей мартенситного и аустенитного классов. Показано, что использование наноразмерных присадок тугоплавкого LaV₆ обеспечило глубокое раскисление и практически полное удаление оксидов и сульфидов лантана. Продуктами взаимодействия бора с легированной ниобием сталью с высоким содержанием азота является нитрид бора, а с низким содержанием азота – нитрид бора и, при избыточном содержании бора, интерметаллид NbB₂. Установлено высокое усвоение бора – 30-50%.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Диденко А.Л., Рябчинская Л.В., Толочко О.В., Ahn Joon Mo, Кудрявцев В.В. Влияние поверхностной обработки частиц гексаборида лантана на оптические свойства композиционного материала// Вопросы материаловедения. 2012. Т. 69. № 1. С. 44-51.
2. Разумова Л.В., Ромашкин А.Н., Колпишон Э.Ю., Толочко О.В., Дуб В.А. Влияние добавок наночастиц гексаборида лантана на литую структуру высокохромистых сталей аустенитного и мартенситного классов, раскисленных алюминием и кремнием// Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 3. С. 176-187.
3. Колпишон Э.Ю., Мальгинов А.Н., Разумова Л.В., Толочко О.В. Наномодифицирование азотосодержащих высокохромистых сталей // Тяжелое машиностроение. 2018. Т. 6. С. 9-16.
4. Razumova L.V., Romashkin A.N., Kulpishon E.Y., Tolochko O.V., Popovich A.A. The influence of additives of lanthanum hexaboride nanoparticles on the cast structure of high-chromium steel of austenitic and martensitic classes // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 194, Issue 3. N 032024.
5. Kulpishon E.Y., Razumova L.V., Ryaboshuk S.V. Modification of nitrogen-containing high-chromium steels by nanosized lanthanum hexaboride // Key Engineering Materials. 2019. Vol. 822. P. 37-43.
6. Razumova L.V., Tolochko O.V., Larionova T.V., Ahn J.M. Electrochemical synthesis of lanthanum hexaboride ultrafine particles // Advanced Materials, Mechanical and Structural Engineering: Proceedings of the 2nd International Conference of Advanced Materials, Mechanical and Structural Engineering, Je-ju Island, South Korea, September 18-20, 2015. – CRC Press, 2016. – P. 393-396.