**РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК**
**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**
**Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов**
**им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук**

005047499

**На правах рукописи**

**Ефименко Людмила Павловна**

# Физико-химические закономерности синтеза материалов и покрытий на основе соединений 3d- и 4d-переходных элементов

**02.00.04 – физическая химия**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**доктора химических наук**

20 ДЕК 2012

**Санкт-Петербург – 2012**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук

Научный консультант: академик Воронков Михаил Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Пак Вячеслав Николаевич

доктор химических наук, профессор
Смирнов Владимир Михайлович

доктор химических наук
Голубков Валерий Викторович

Ведущая организация: Государственный научный центр РФ ФГУП «Государственный Ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений»

Защита состоится « 30 » января 2013 г. в 11–00 часов на заседании диссертационного совета Д 002.107.01 по защите диссертаций в Институте химии силикатов РАН по адресу: 199034, Санкт-Петербург, наб. адмирала Макарова, д.2, конференц-зал

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИХС РАН

Автореферат разослан « 29 » ноября 2012 года

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук Г.А. Сычева

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проведенных исследований.** Разработка новых методов синтеза наноструктурных композиционных материалов и покрытий – актуальная материаловедческая задача.

Одним из направлений создания изделий с заданными принципиально новыми свойствами является нанесение на поверхность базовых материалов, изготовленных по традиционной технологии, наноструктурных функциональных покрытий. При этом каждый материал нуждается в своем индивидуальном покрытии, которое должно защищать его в конкретных условиях эксплуатации. Функциональное назначение таких покрытий многообразно: снижение скорости химического взаимодействия материала с окружающей агрессивной средой, сохранение механических свойств, придание поверхности изделия новых электрофизических свойств, управление процессом теплообмена, изменение оптических свойств поверхности и т.д. Покрываемыми объектами являются металлы и сплавы, стекло, керамика, углеродные и композиционные материалы.

Многообразие функциональных назначений термостойких материалов и покрытий обусловило широкий спектр объектов исследования данной работы – стеклокерамические, стеклометаллические, металлические, металлокерамические и другие композиционные материалы на основе соединений 3d– и 4d–переходных элементов. Незавершенность внутренних электронных оболочек d-элементов предопределяет их способность проявлять большое число степеней окисления и образовывать сложные оксидные и бескислородные соединения, обладающие разнообразными физико-химическими свойствами (тугоплавкость, химическая устойчивость, особые электрофизические характеристики и др.). Разрабатываемые покрытия предназначены для защиты материалов от окисления атмосферным воздухом, поэтому они обычно содержат в своем составе оксидные фазы.

Химический синтез разрабатываемых термостойких покрытий является совокупностью последовательных и параллельных реакций и фазовых превращений в сложных гетерогенных системах, в том числе:

- химическое взаимодействие между компонентами в тонком слое покрытия;
- процессы на гетерогенных границах «покрытие–подложка», «покрытие–атмосфера» (зародышеобразование, растворение твердой фазы в расплаве, окислительно–восстановительные и обменные химические реакции, реакционная диффузия и др.).

Стабильность рабочих свойств материала с покрытием зависит как от интенсивности взаимодействия покрытия с окружающей средой, так и от скорости диффузионных процессов на гетерогенной границе «материал–покрытие».

Известные до сих пор работы по формированию термостойких покрытий, носят, в основном, технологический характер. При этом композиционный материал «покрытие–подложка» не рассматривается как единая физико-химическая система, стремящаяся к термодинамическому равновесию. Практически отсутствуют комплексные исследования гетерогенных реакций по установлению функционально-значимых термодинамических и кинетических факторов,

определяющих пути направленного синтеза новых композиционных материалов и покрытий.

**Цель работы.** Разработка научных основ направленного синтеза новых композиционных материалов и покрытий на основе на основе оксидных и бескислородных соединений 3d- и 4d-переходных элементов.

Для достижения указанной цели проведено комплексное физико-химическое исследование многостадийных гетерогенных реакций в системах разной физико-химической природы (стеклометаллических, стеклокерамических, металлокерамических, металлических системах) по определению путей направленного синтеза новых композиционных материалов и покрытий с заданными физико-химическими свойствами.

**Научная новизна.**

1. При исследовании многофазных металлических систем на основе 3d–переходных элементов (Ti, Fe, Co, Ni) впервые установлено возникновение состояния квазиравновесия в композициях «подложка–тонкий слой расплава», что позволяет использовать диаграмму фазовых равновесий исследуемой системы «подложка-покрытие» для направленного выбора состава и режима формирования нового композиционного материала.
2. Впервые определены кинетические характеристики роста интерметаллидов и твердых растворов на гетерогенной границе «твердый–жидкий металл» в многофазных бинарных и тройных системах на основе переходных металлов (Ti, Cr, Fe, Co, Ni) при температурах, превышающих эвтектические.
3. Установлена закономерность последовательных и параллельных реакций, протекающих при формировании газонепроницаемых стеклокристаллических слоев, образующихся на поверхности материала при окислении бескислородных тугоплавких соединений. Показано влияние дисперсности прекурсоров на скорость растекания расплава в условиях высокой поверхностной энергии системы и образования защитного стеклокристаллического слоя. Выявлены физико-химические факторы, определяющие выбор состава композиции – прекурсоров термостабильного защитного слоя (дисперсность компонентов, вязкость образующегося стеклообразующего расплава, соотношение твердой и жидкой фаз).
4. Разработаны основы метода синтеза нано-, ультра- и микродисперсных порошков сложных оксидов путем химических реакций в многокомпонентных солевых расплавах на примере титанатов $BaTiO_3$, $Bi_4Ti_3O_{12}$, $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$. Показана возможность при синтезе частиц титанатов использовать в качестве реакционной среды расплав нитрата калия, что позволяет синтезировать заданные химические соединения, контролировать скорость образования и роста зародышей новой фазы, использовать бескислородные соли (например, хлориды) в качестве реагентов. Преимуществом разработанного метода является возможность получения порошков оксидов в широком диапазоне дисперсности, а также технологическая простота и управляемость химического процесса.
5. Разработаны физико-химические основы экспертной системы по анализу свойств температуроустойчивых функциональных покрытий CoatingExpert. На

основе базового материаловедческого принципа взаимосвязи состава, структуры, свойств разработана модель предметной области температуроустойчивых покрытий, позволяющая описать физико-химические свойства покрытий на основе единой логико-функциональной системы знаний. Разработана система классификаторов функционально-значимых признаков покрытий иерархической структуры. Разработан комплекс нечетко–логических алгоритмов по многокритериальному анализу разнородных функционально-значимых признаков покрытий.

6. Разработаны новые жаростойкие функциональные покрытия с улучшенными характеристиками. Использование диаграмм состояния «подложка-покрытие» обеспечило направленный выбор состава композиции и режимов формирования покрытия. В результате разработаны следующие покрытия:

- коррозионностойкие покрытия системы Pd–Si с содержанием благородного металла выше 95 мас.% Pd, защищающие никелевые суперсплавы при температурах до 830°С;
- коррозионностойкие палладиевые покрытия системы Pd–Ni–B для защиты сложнолегированных никелевых сплавов в процессе длительной эксплуатации при температурах до 900°С;
- газонепроницаемые стеклокерамические покрытия системы $ZrB_2$–$MoSi_2$–$SiO_2$, позволяющие защитить углеродные материалы в воздушной атмосфере при температурах выше 1400°С.

7. Использование разработанного метода синтеза порошков сложных оксидов в многокомпонентных солевых расплавах дало возможность получить сегнетоэлектрические порошки титанатов бария и висмута с повышенными электрофизическими свойствами:

- порошки титаната висмута, легированного лантаном $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$, имеющие значения диэлектрической проницаемости ε=220-240, более высокие, чем аналогичные порошки титаната висмута, полученные другими методами.
- ультра- и нанодисперсные сегнетоэлектрические порошки титаната бария $BaTiO_3$ в широком диапазоне дисперсности 20–500 нм.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных и теоретических исследований закономерностей химических процессов, протекающих в многокомпонентных многофазных стеклокерамических, стеклометаллических, металлических, металлокерамических системах.
2. Установленные закономерности процессов диффузии на гетерогенной границе «твердый–жидкий металл» в системах, имеющих на диаграмме состояния несколько эвтектических превращений.
3. Закономерности формирования стеклокристаллических покрытий, характеризующие параллельные и последовательные реакции окисления бескислородных тугоплавких соединений, с образованием газонепроницаемого защитного слоя.
4. Метод кинетического анализа, позволяющий описать кинетику многостадийной гетерогенной реакции на основе обобщенного классического уравнения межфазных взаимодействий Аврами–Ерофеева путем выделения степенных членов первого-

третьего порядка. Применимость метода подтверждена экспериментально при изучении кинетики процессов в системах $ZrB_2$–$MoSi_2$–$O_2$, SiC–стекло–$O_2$, Al–$ZrO_2$, Si–Al–$B_2O_3$–$SiO_2$, Si–алюмоборосиликатное стекло и др.

5. Оригинальный метод синтеза частиц титанатов разной дисперсности путем химических реакций в многокомпонентных солевых расплавах с регулируемой скоростью образования и роста зародышей новой фазы.

6. Физико-химические основы информационной системы по анализу свойств температуроустойчивых функциональных покрытий. Модель предметной области, основанная на базовом материаловедческом принципе взаимосвязи «состава–структуры–свойство». Комплекс нечетко-логических алгоритмов, позволяющий провести многокритериальный анализ разнородных функционально-значимых признаков покрытий.

**Практическая значимость.**

Результаты теоретических и экспериментальных исследований использованы при разработке новых композиционных материалов и покрытий широкого функционального назначения. Это позволило создать:

1. Коррозионностойкие палладиевые покрытия, защищающие сложнолегированные никелевые сплавы в экстремальных окислительных условиях. Покрытия получены двумя методами – из расслаивающихся стеклометаллических композиций и с использованием явления контактного эвтектического плавления;

2. Металлокерамические коррозионностойкие покрытия на стали повышенной механической устойчивости, полученные на основе явления контактного эвтектического плавления;

3. Газонепроницаемые стеклокерамические покрытия для защиты углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации (в воздушной атмосфере при температурах выше 1400°С). Покрытия сформированы окислением бескислородных тугоплавких соединений. Использование наноразмерных частиц $SiO_2$ в качестве реагента позволило снизить температуру синтеза на 300°С (до 1100°С). Такие покрытия не требуют предварительного обжига, формируются при введении изделия в эксплуатацию и обладают свойством самозалечивания;

**4.** Сегнетоэлектрические порошки титанатов $BaTiO_3$, $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$ разной дисперсности для создания компонентов современной электронной базы. Разработанный метод синтеза высокодисперсных частиц оксидов в солевых расплавах может быть использован для получения ультра– и наноразмерных частиц сложных оксидов разного состава и широкого спектра функционального назначения.

**Апробация работы**. Основные результаты работы доложены на совещаниях и конференциях: XII–XXI Всеросс. совещание по температуроустойчивым функциональным покрытиям (Ленинград, 1987; Одесса, 1989; СПб, 1990, 1992, 1995, 1997; Тула, 2001; СПб, 2003, 2007, 2010); VII, VIII, IX, XI Росс. конф. «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов» (Екатеринбург, 1990; 1994; 1998; 2004); Annual Meeting «High Temperature Coatings II», USA, Anaheim, 1996; XI Всес. конф. «Поверхностные явления в расплавах и технология новых материалов», Киев,

1990; XVII, XVIII Всеросс. конф. по электронной микроскопии, Черноголовка, 1998, 2000; First International Workshop «Nucleation and Non-Linear Problems in the First-Order Phase Transitions», СПб, 1998; XI Росс. симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черноголовка, 1999; Межд. конф. «Термодинамика и химическое строение расплавов и стекол», СПб, 1999; Межд. конф. «Life Assesment and Management for Structural Components», Киев, 2000; Всеросс. конф. «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 2000; XV Межд. науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях», Тамбов, 2002; VIII Всеросс. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов», СПб, 2002; Всеросс. конф. «Компьютерные технологии, коммуникации, численные методы и математическое моделирование», СПб, 2002; IX, X Межд. конф. «Современные технологии обучения», СПб, 2003, 2004; EcerS Topical Meeting «Nanoparticles, Nanostructures & Nanocomposites», СПб., 2004; III, IV, VI Межд.научн. конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», Кисловодск, 2003, 2004, 2006; XI Межд. научно-метод. конф. «Высокие интеллектуальные технологии и качество образования», СПб, 2004; VIII Межд. конф. по мягким вычислениям и измерениям SCM-2005, СПб, 2005; Межд. научно-практич. конф. «Нанотехнологии–производству», Фрязино, 2005; I Всеросс. совещание ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий, Москва, 2006; EcerS Topical Meeting «Structural chemistry of partially ordered systems, nanoparticles and nanocomposites», СПБ, 2006; Харьковская нанотехнологическая Ассамблея-2006; III Всеросс. конф. центров коллективного пользования, Казань, 2006; 2nd International congress on Ceramic, Verona, 2008; Межд. форум по нанотехнологиям, Москва, 2008; IX, X Межд. конф. «Пленки и покрытия», СПб., 2009, 2011; Первая Всеросс. конференция «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», СПб, 2010; Российский симпозиум по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твердых тел, Черноголовка, 2010, 2011, 2012; III Международная научная конференция «Наноструктурные материалы - 2012: Россия-Украина–Беларусь», СПб, 19–22.11.2012.

Результаты разработки метода синтеза наноразмерных порошков титанатов вошли в отчет о деятельности Российской академии наук в 2006 году.

Разработки новых материалов удостоены медалей Международной выставки–конгресса «Высокие технологии. Инновации. Инвестиции», Петербургская техническая ярмарка, ЛенЭкспо, конкурс «Лучший инновационный проект и лучшая научно-техническая разработка года», *в том числе*: проект «Нанодисперсные сегнетоэлектрические порошки титанатов бария и висмута» (серебряная медаль и диплом, 2007 г.); проект «Наноструктурированные оксидные покрытия для использования в экстремальных оптико-радиационных условиях» (серебряная медаль и диплом, 2008 г.); проект «Разработка технологии опытно-промышленного производства сегнетоэлектрических порошков титаната бария $BaTiO_3$ разной дисперсности» (золотая медаль и диплом I степени, 2011 г.).

В конкурсе Правительства Санкт-Петербурга, номинация «Лучшая научно-инновационная идея» проект «Разработка химического синтеза нанопорошков титаната бария $BaTiO_3$» удостоен диплома ИП № 05/11 и памятного знака «За лучший инновационный проект в сфере науки и высшего профессионального образования Санкт-Петербурга в 2011 году».

Работа выполнена при поддержке Научных программ: Федеральные целевые программы по государственным контрактам № 41.002.1.1.2410 от 31.01.2002; № 02.513.11.3073 от 22.03.2007; № 02.740.11.0454 от 30.09.2009; гранты РФФИ № 96-03-32158_а, № 03-07-90108_а, № 04-03-32253_а; № 07-03-00543_а, № 08-03-90015-Бел_а; № 09-03-00777_а, № 10-03-00845_а, № 12-03-00731_а; проекты СПб НЦ РАН 2002-2006 гг; проекты Научной программы ОХНМ РАН № 02 ОХ, 2006–2012 гг.; проект Программы Президиума РАН «Поддержка инноваций и разработок–2008», № 06-182; Ведущая научная школа академика В.Я. Шевченко НШ-9858.2006.3, НШ-5607.2008.3, НШ-8246.2010.3, программа «СТАРТ-2011» № 11-2-Н4.6-0127 и другие гранты.

**Личный творческий вклад.**
1. *В совместных работах с коллективами разработчиков композиционных материалов и покрытий:* анализ гетерогенных реакций (изменений структуры покрытий) как фактора, определяющего связь исходного состава, условий синтеза и свойств нового функционального материала.
2. *Научное руководство диссертацией*: Логинов Р.Ю. «Разработка нечетко-логических алгоритмов и клиент-серверного комплекса программ для выбора температуроустойчивых покрытий требуемого качества». Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.13.18 – математическое моделирование, численные методы и комплексы программ. Москва, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2003.
3. *Научное руководство диссертацией*: Барышников В.Г. «Гетерогенные взаимодействия в процессе синтеза титанатов бария и висмута в расплавах солей». Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. СПб., ИХС РАН, 2009.

**Публикации.** Основные материалы диссертации представлены в 35 публикациях журналов перечня ВАК. Полученные оригинальные результаты защищены 2 авторскими свидетельствами и 3 патентами на изобретение РФ.
**Структура и состав работы.** Диссертация изложена на 273 страницах машинописного текста. Состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Содержит 51 таблицу, 103 рисунка и список литературы из 351 наименования.

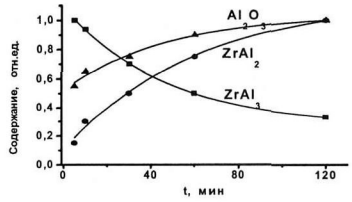
## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Дается обоснование выбора объектов экспериментального исследования, а также краткий обзор использованных методов физико-химического анализа.
Каждая глава диссертации начинается литературным обзором по тематике раздела.

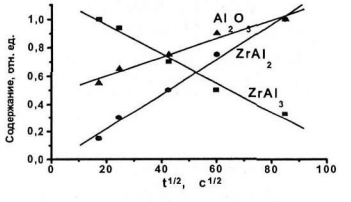
Глава 1. КИНЕТИКА МНОГОСТАДИЙНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТЕКЛА И КЕРАМИКИ

**Кинетика гетерогенных реакций в системе Al (восстановитель) – $ZrO_2(Y_2O_3)$.** Представлены результаты исследования кинетики гетерогенных реакций, протекающих в системе Al–$ZrO_2(Y_2O_3)$, где Al – восстановитель, $ZrO_2(Y_2O_3)$ – стабилизированный твердый раствор в температурном диапазоне 800–1200°C в вакууме. Установлено, что окислительно-восстановительная реакция является последовательным двухстадийным процессом (рис.1):

$Al+ZrO_2(Y_2O_3) \rightarrow ZrAl_3+Al_2O_3+3\cdot Y_2O_3\ 5\cdot Al_2O_3$;  $ZrAl_3 \rightarrow ZrAl_2+Al$  (1)




а




б

Рис. 1. Состав реакционной композиции Al–$ZrO_2Y_2O_3$ в зависимости от длительности термообработки при температуре 1000°C в линейных (а) и параболических (б) координатах

Лимитирующей стадией реакции является диффузионно-контролируемый распад алюминида $ZrAl_3$.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при эксплуатации двухслойных покрытий $ZrO_2(Y_2O_3)$/MeCrAlY, используемых для защиты лопаток газовых турбин, на гетерогенной границе оксид алюминия $Al_2O_3$ образуется даже при ограниченном доступе кислорода.

*Кинетический анализ проведен с использованием классической модели* Аврами–Ерофеева, позволяющей описать закономерности появления зародышей новой фазы и кинетику их роста уравнением:

$$\alpha = 1 - \exp(-k \cdot t^n) = 1 - \exp(-k \cdot t^{\beta+\lambda/2}) \qquad (2)$$

где $\alpha$ – степень превращения, n – параметр, зависящий от механизма реакции, скорости зародышеобразования и геометрии растущих зародышей, n=1÷3, t – время. Преимуществом такого подхода является возможность описать в рамках одного кинетического уравнения ускоряющуюся и затухающую ветви сигмоидной кривой. Недостаток модели – низкая чувствительность анализа, так как параметры реакции определяются путем двойного логарифмирования экспериментальных данных.

В рамках нашего исследования предложен кинетический подход, позволяющий описать кинетику сложной многостадийной реакции на основе уравнения Аврами–Ерофеева выделением степенных параметров первого – третьего порядка:

$$\alpha(t) = 1 - \exp\sum_{n=0}^{3}\left(-k_n \cdot t^n\right) \qquad (3)$$

Обработка экспериментальных данных требует одного логарифмирования, что дает возможность провести более точный кинетический анализ.

Кинетика распада $ZrAl_3$ в рамках модели Аврами–Ерофеева (рис. 2, а) описывается параметром n=(0.63±0.03), что свидетельствует о диффузионно-контролируемом характере роста зародышей новой фазы при убывающей скорости зародышеобразования.

В координатах предложенного подхода (рис. 2, б) реакция распада $ZrAl_3$ описывается степенным рядом второго порядка. Константа $k_1$=(0.017±0.001) характеризует диффузионно-контролируемый рост двумерных зародышей новой фазы $ZrAl_2$, а константа $k_2$= –(5.5±0.2)·$10^{-5}$ – убывающую скорость образования зародышей $ZrAl_2$.

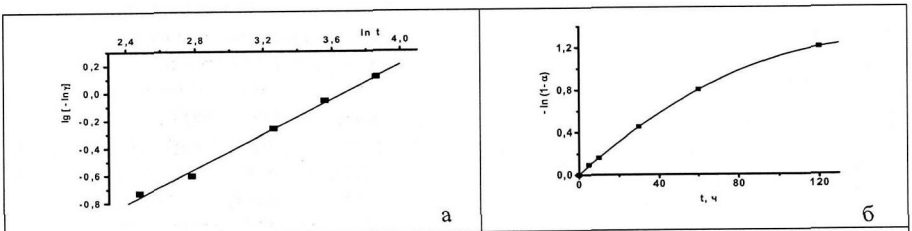
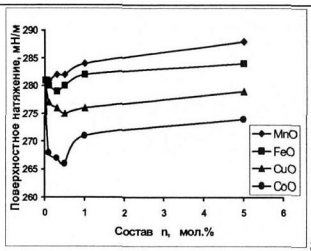


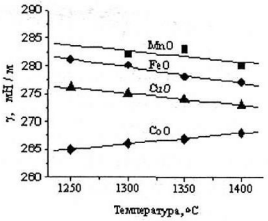

Рис. 2. Кинетика распада $ZrAl_3$ в координатах: (а) модели Аврами-Ерофеева (2); (б) предложенного подхода (3)

**Гетерогенные реакции формирования покрытий из расслаивающихся стеклометаллических композиций.** Использование расплава, как среды–носителя реагирующих и инертных компонентов, реализовано при формировании покрытий из расслаивающихся стеклометаллических композиций, представляющих гетерогенную систему из металлических частиц, распределенных в стеклообразующем расплаве. Процесс расслоения композиции обусловлен стремлением системы уменьшить свободную поверхностную энергию.

Методом веса капель исследовано влияние монооксидов 3d–переходных металлов MeO на поверхностное натяжение расплавов $Na_2O{\cdot}SiO_2{\cdot}n{\cdot}MeO$ (Me=Mn, Fe, Co, Cu), n=0.1–10 в температурном интервале 1250–1450°C (рис.3). Установлено, что поверхностное натяжение расплава снижается при возрастании атомного номера металла в ряду: $Mn^{25}\rightarrow Fe^{26}\rightarrow Cu^{29}$, однако, в случае поверхностно-активного оксида CoO наблюдаются аномально низкие значения поверхностного натяжения расплава.




а




б

Рис. 3. Поверхностное натяжение расплава $17{,}5Na_2O{\cdot}82{,}5SiO_2{\cdot}nMeO$ в зависимости от: (а) содержания оксидов MeO, Me=Mn, Fe, Co, Cu при 1300°C; (б) температуры для составов n=0.1

Процессы образования тонкого металлического слоя покрытия изучены на примере расслаивающихся стеклопалладиевых и стекломедных композиций. В качестве стеклосвязки использовано малощелочное силикатное стекло, содержащее $57SiO_2{\cdot}5Al_2O_3$, мас.%. Подложка – Fe-Армко, Ni или его сплавы. Покрытия формировали в инертной атмосфере (Ar) при температурах 900–1200°C.

Для получения покрытий из расслаивающихся композиций «стекло–Pd» требуются температуры ≥1200°C (табл. 1), приводящие к изменению структуры защищаемого сложнолегированного никелевого сплава. Использование неорганического восстановителя Al или B (1–2 мас.%) позволяет снизить температуру синтеза покрытий на 100–150°C.

Таблица 1. Влияние восстановителя на температуру формирования и состав фаз покрытия, полученного из расслаивающихся стеклопалладиевых композиций

| Восстано-витель | t, °C | твердый раствор, мас.% | | | эвтектика, мас.% | | | Vэвт*, об.% |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Pd | Ni | Si | Pd | Ni | Si | |
| Нет | 1200 | 40–45 | 55–60 | 0.1–0.4 | – | – | – | < 2 |
| Al | 1150 | 45–50 | 50–52 | 0.2–0.5 | 78–82 | 14–18 | 4.0–4.5 | < 15 |
| B | 1050 | 60–65 | 35–40 | 0.1–0.2 | 83–87 | 9–10 | 4.3–4.6 | 20–25 |

* Vэвт - количество Pd-Si эвтектики в составе покрытия, об.%

В результате окислительно-восстановительных реакций:

$Si^{4+} + Al^0 \rightarrow Si^0 + Al^{3+}$; $Si^{4+} + B^0 \rightarrow Si^0 + B^{3+}$ (4)

образуется жидкий Pd-Si расплав. Растворение продуктов окисления $B_2O_3$, $Al_2O_3$ в стеклорасплаве приводит к изменению его вязкости, при этом $B_2O_3$ – понижает вязкость, $Al_2O_3$ – повышает. Снижение температуры формирования покрытий в случае обоих восстановителей свидетельствует о решающей роли металлического Pd-Si-расплава низкой вязкости, а изменение вязкости стеклорасплава играет вторичную роль. В процессе затвердевания Pd-Si-расплава формируется двухфазное покрытие, состав фаз которого отвечает диаграмме состояния системы Pd–Si.

Из расслаивающихся композиций «стекло–Cu» качественные покрытия получены из композиций, содержащих 50–90 мас.% Cu (рис. 4). Покрытия на железе являются двухфазными: в матрице Cu(Fe) распределены зерна твердого раствора Fe(Cu) (рис. 5, табл. 2), состав которых отвечает насыщенным твердым растворам Cu(Fe) и Fe(Cu), выпадающим из расплава при его кристаллизации в соответствии с диаграммой состояния системы Cu–Fe.

Таблица 2. Характеристика покрытий, полученных из композиций (50÷10)·стекло–(50÷90)·Cu, мас.% на разных подложках

| Подложка | Цвет | Фазы | Содержание Cu, мас.% |
|---|---|---|---|
| Fe – Армко | Медный | Cu (Fe) | 96,5 – 97,0 |
| | | Fe (Cu) | 6,0 – 7,0 |
| Ni | Серебристый | Cu (Ni) | 70 – 75 |

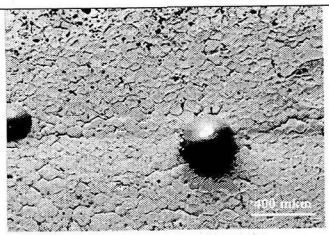


Рис. 4. Поверхность покрытия на никеле из композиции состава 30·стекло–70 Cu, мас. %

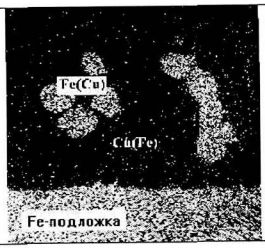



Рис. 5. Структура покрытия, полученного на Fe-Армко из композиции состава 10 стекло–90 Cu, мас.%, в лучах $FeK_\alpha$

Различие структуры покрытий, полученных на Fe- и Ni-подложках с использованием одной стеклометаллической композиции, объясняется разной структурой диаграмм состояния систем «покрытие–подложка». Система Cu–Ni характеризуется непрерывной растворимостью компонентов в твердом состоянии, а система Cu–Fe – ограниченной растворимостью.

**Реакционное образование стеклокристаллического слоя при синтезе покрытий на углеродные материалы.** В настоящее время для создания покрытий на углеродные материалы используются композиции на основе прекурсоров – бескислородных тугоплавких соединений (SiC, $B_4C$, $ZrB_2$, CrB, $TiB_2$, и др.) с добавками кремнийсодержащих веществ (Si, $SiO_2$, силициды, алюмоборокремнеземное стекло и др.). В данной работе исследованы гетерогенные взаимодействия при формировании газонепроницаемых стеклокерамических покрытий, защищающих углеродные материалы от окисления при температурах выше 1400°C. Защитные свойства покрытий обеспечиваются газонепроницаемой стеклокристаллической пленкой, формирующейся на поверхности в процессе окисления на воздухе и предотвращающей доступ кислорода к объему углеродного материала.

Изучены гетерогенные реакции, протекающие при формировании защитных покрытий на основе композиций $ZrB_2$–$MoSi_2$, $ZrB_2$–$MoSi_2$–$SiO_2$ и др. Для оценки термостабильности покрытий использован гравиметрический метод.

При синтезе покрытий последовательно и параллельно протекают следующие химические процессы:

- Окисление исходных компонентов покрытия кислородом воздуха с частичным улетучиванием газообразных продуктов реакции:

$$ZrB_2 + O_2 \rightarrow ZrO_2 + B_2O_3; \quad MoSi_2 + O_2 \rightarrow MoO_3\uparrow + SiO_2 \qquad (5)$$

- Взаимодействие продуктов окисления между собой, лимитируемое скоростью диффузионного массопереноса реагентов в сложной гетерогенной системе:

(а) Образование сложнолегированного боросиликатного расплава с единой анионной матрицей:

$$a{\cdot}B_2O_3+b{\cdot}SiO_2+c{\cdot}ZrO_2+d{\cdot}MoO_3 \rightarrow a{\cdot}B_2O_3{\cdot}b{\cdot}SiO_2+{\cdot}c{\cdot}ZrO_2+{\cdot}d{\cdot}MoO_3 \qquad (6)$$

(б) Взаимодействие оксидов циркония с силикатным расплавом с образованием новой кристаллической фазы:

$$ZrO_2+SiO_2 \rightarrow ZrSiO_4 \qquad (7)$$

Установлено, что введение в композицию $ZrB_2$–$MoSi_2$ нанодисперсных частиц $SiO_2$ ускоряет образование боросиликатного расплава и его растекание в условиях высокой поверхностной энергии системы (рис. 6). В покрытиях $ZrB_2$–$MoSi_2$, сформированных с использованием органического пленкообразующего вещества, защитной газонепроницаемой пленки не образуется – идет выгорание углерода.

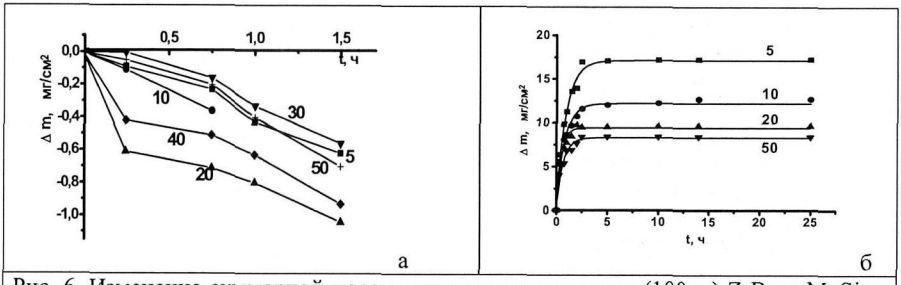



Рис. 6. Изменение суммарной массы материала и покрытия (100–x) $ZrB_2$–x $MoSi_2$ в процессе термообработки на воздухе при 1400°С с использованием в качестве пленкообразующих метилцеллюлозы (а) или золя $SiO_2$ (б)

Скорость образования газонепроницаемого слоя зависит от дисперсности реагентов. При синтезе покрытий системы $ZrB_2$–$MoSi_2$–$SiO_2$ использованы источники кремнезема разной дисперсности: частицы кварцевого стекла размером ~70 мкм и золи кремниевой кислоты с размером частиц ~40 нм. Установлено (рис. 7), что использование наночастиц $SiO_2$ позволяет снизить температуру синтеза покрытий с 1400 до 1100°С. В случае микроразмерных частиц $SiO_2$ при температуре 1100°С *газонепроницаемого слоя не образуется – через открытые поры идет выгорание* углеродного материала.

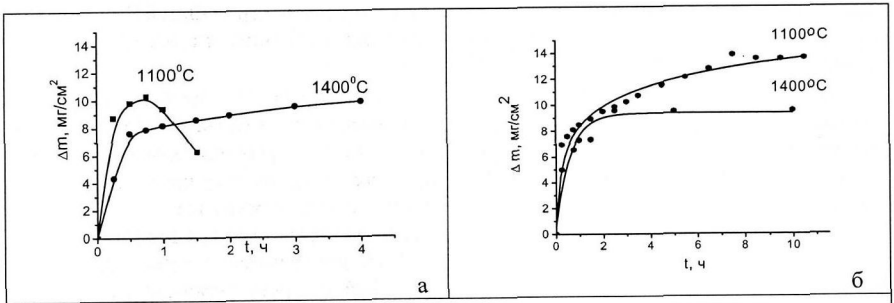



Рис. 7. Кинетические кривые изменения массы материалов с покрытиями $70ZrB_2–30MoSi_2–SiO_2$ при температурах 1100 и 1400°С в зависимости от источника кремнезема: кварцевое стекло (а); золь $SiO_2$ (б)

В процессе формирования защитного слоя можно выделить три стадии (рис. 9, б):
I. Окисление бескислородных тугоплавких соединений в условиях интенсивного подвода кислорода;
II. Снижение скорости окисления вследствие растекания оксидного расплава и закрывания открытой пористости слоя;
III. Резкое замедление реакции окисления – реакция лимитируется скоростью диффузионного массопереноса кислорода через тонкий слой стеклорасплава.

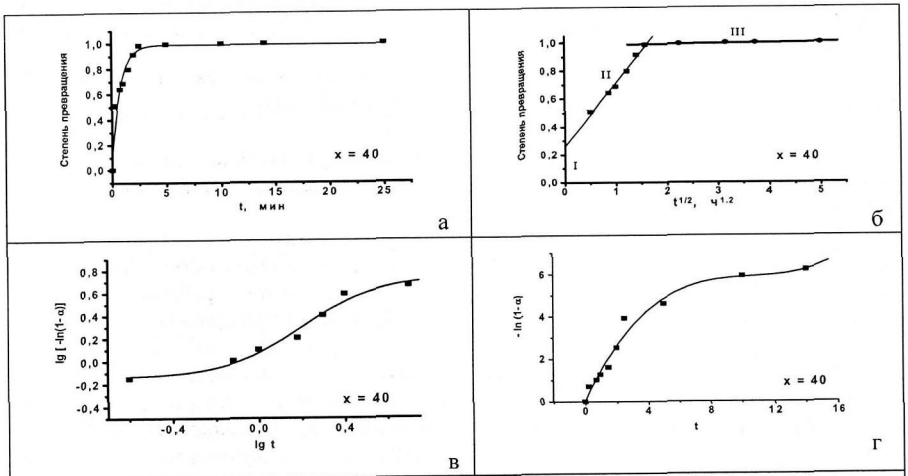



Рис. 8. Кинетика реакции синтеза покрытий состава 60 $ZrB_2$–40 $MoSi_2$–$SiO_2$ в координатах: (а) линейных; (б) параболических; (в) модели Аврами–Ерофеева (2); (г) предлагаемого подхода (3)

Кинетические кривые в координатах Аврами–Ерофеева (рис. 8, в) свидетельствуют об изменении механизма реакции, параметр n=0.2÷0.9 указывает на убывающую скорость зародышеобразования при двухмерном и трехмерном росте зародышей новой фазы.

Кинетические кривые в координатах предложенного подхода (рис.8, г) описываются полиномом третьего порядка Константа $k_2$= –(0.14±0.05) определяет замедляющуюся скорость подвода кислорода, константа $k_3$=0.005±0.002 описывает кинетику роста трехмерных зародышей в условиях диффузионно-контролируемого подвода кислорода через герметизирующий слой оксидного расплава.

Покрытия имеют сложную гетерогенную структуру – в матрице тугоплавкого стекла с содержанием кремнезема выше 70 мол.% распределены нано–, ультра– и микроразмерные частицы оксидов $ZrO_2$ и $ZrSiO_4$. Зафиксирован процесс зарождения и роста кристаллических частиц (рис. 9).

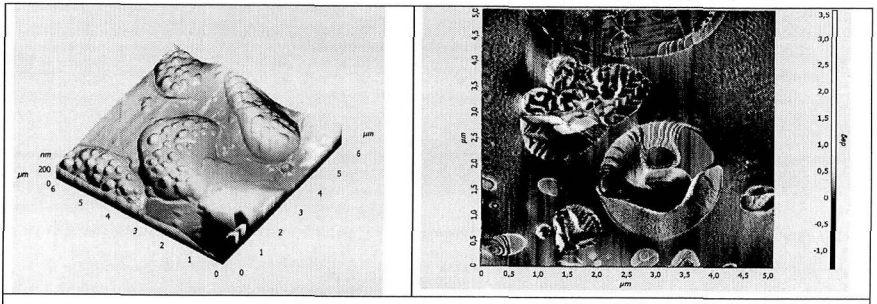


Рис. 9. Атомно–силовые изображения разных участков поверхности стеклокристаллических покрытий системы $ZrB_2$–$MoSi_2$–$SiO_2$

Установлены физико-химические факторы, определяющие выбор состава композиции для формирования газонепроницаемого термостабильного стеклокристаллического слоя (рис. 10).

Углеродные материалы являются уникальными конструкционными материалами, однако, их использование ограничено необходимостью защиты от окисления при температурах выше 500°С. По результатам работы получены жаростойкие покрытия, обеспечивающие длительную защиту углеродных материалов в экстремальных условиях эксплуатации при температурах выше 1400°С на воздухе. Стекломатрица, образующаяся в момент синтеза, в процессе эксплуатации становится более тугоплавкой, что позволяет повысить температуру службы материала. Преимущество технологии – возможность формировать покрытия непосредственно в процессе входа изделия в эксплуатацию. Покрытия характеризуются высокой термостойкостью, устойчивы в расплавах сталей, металлов, солей, парах серы и других агрессивных средах, обладают свойством самозалечивания (рис. 11).

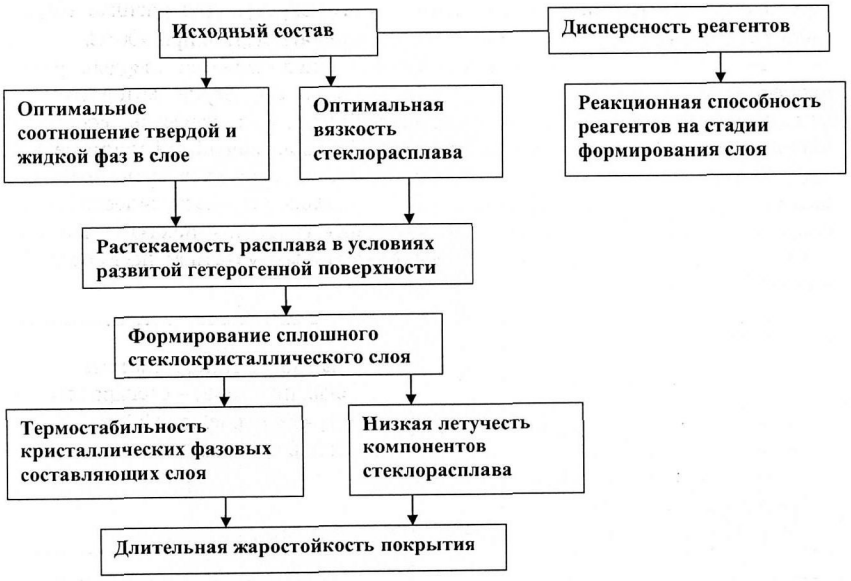



Рис. 10. Логика выбора состава композиции для получения термостабильных газонепроницаемых покрытий

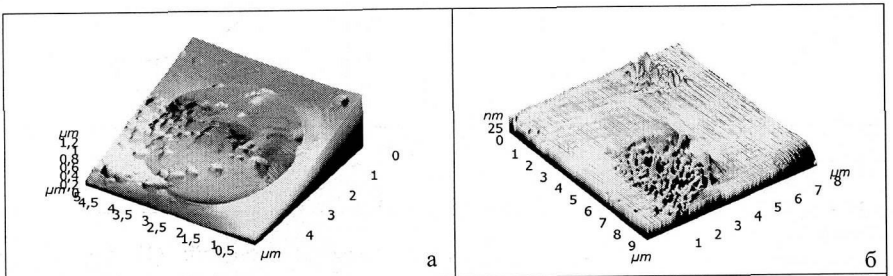



Рис. 11. Атомно-силовые изображения поверхности покрытия $70ZrB_2$–$30MoSi_2$, мол.% после термообработки 1400°С, 2 ч на воздухе:
(а) газовый пузырь, давящий на стеклопленку из внутреннего объема;
(б) следы на поверхности стекломатрицы после выхода газовых пузырей

**Закономерности взаимодействия в системе восстановитель – стеклообразующий расплав, содержащий оксиды меди.** Представлены результаты исследования гетерогенных взаимодействий в системе «восстановитель (Fe) – стеклообразующий расплав, содержащий оксиды переменной валентности

(оксиды меди)». Объект исследования – стеклообразующий расплав $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–x·CuO$, x=5, 8. Термообработка в воздушной атмосфере при 900°С.

Установлено, что продуктом восстановления является твердый раствор на основе меди с содержанием более 97 мас.% Cu, зерна которого образуют дендритоподобную структуру (рис. 12). Так как в качестве восстановителя использован поливалентный 3d-переходный металл, способный принимать разные валентные состояния, в исследуемой системе возможен ряд окислительно-восстановительных реакций, приводящих к выделению металлической меди $Cu^0$. Анализ баланса масс в зоне взаимодействия (рис. 13) показал, что наиболее вероятными являются реакции с преимущественным участием неокисленного $Me^0$ или слабоокисленного восстановителя $Me^+$.

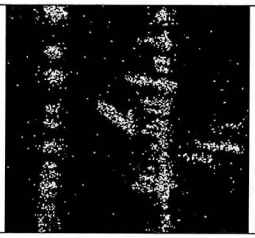


Рис. 12. Зона взаимодействия в системе Fe (металлическая пластина) – стеклорасплав $Na_2O–B_2O_3–SiO_2–CuO$ в лучах CuKα
Размер участка: 250x250 мкм

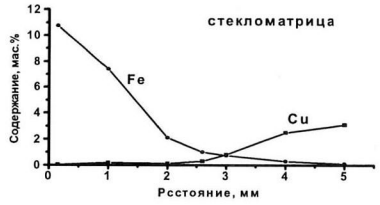



Рис. 13. Распределение элементов в зоне взаимодействия в системе «Fe (металлическая пластина) – расплав $25·Na_2O–20·B_2O_3–50·SiO_2–5·CuO$» Термообработка 900°С, 6 ч: (а) стекломатрица; (б) твердый раствор Cu(Fe)

Процесс взаимодействия проходит в несколько стадий: (1) физическое растворение металлического восстановителя (Fe) в оксидном расплаве в неокисленной $Me^o$ или слабоокисленной форме; (2) массоперенос реагентов в объеме оксидного расплава; (3) реакция восстановления ионов меди $Cu^{2+}+2e^-→Cu^o$ и окисления металла $Me^o–n·e^-→Me^{n+}$ с последующим встраиванием ионов восстановителя в структуру расплава в виде элементкислородных групп.

## Глава 2. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МНОГОФАЗНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ «ПОКРЫТИЕ-ПОДЛОЖКА» С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ.

На примере многофазных металлических систем показана возможность использовать диаграмму состояния системы «покрытие-подложка» для направленного синтеза жаростойких покрытий. Впервые проведены систематические исследования в бинарных и тройных многофазных системах на основе 3d–переходных металлов (Ti, Cr, Fe, Co, Ni), имеющих на диаграмме состояния несколько эвтектических превращений. Система «твердый металл–тонкий слой расплава» рассмотрена как единая физико-химическая система, стремящаяся к термодинамическому равновесию. При этом исследованы закономерности гетерогенных процессов: (1) появления расплава эвтектического состава в результате контактного плавления; (2) растворения твердого металла в расплаве вплоть до концентрации насыщения; (3) взаимной диффузии на гетерогенной границе раздела твердый – жидкий металл.

**«Нуклеационная» концепция формирования жидкой фазы при контактном эвтектическом плавлении.** Существующие теоретические представления о механизме контактного плавления, а также имеющиеся в литературе экспериментальные данные не позволяют однозначно предсказать скорость и последовательность появления эвтектик в сложных многоэвтектичных системах. В данной работе проведены систематические исследования в системах Ni–Zr, Ni–Ti, Ni–Si, Fe–Zr, имеющих на диаграмме состояния системы 4, 3, 3 и 2 эвтектических превращения, соответственно. Зафиксирована высокая скорость и стабильность появления эвтектического расплава, что не может быть объяснено в рамках существующих теоретических представлений («диффузионной» и «адгезионной» концепций).

Предложена «нуклеационная» концепция контактного плавления как образования жидкой фазы в результате флуктуационого возникновения зародышей эвтектического состава в объеме контактирующих материалов. При температуре, равной или выше эвтектической $T \geq T_э$ только зародыши эвтектического состава $C_э$ являются термодинамически и кинетически стабильными в жидком состоянии:

$$T \geq T_э, \quad \Delta\mu(C_э,T)=\mu_l(C_э,T) - \mu_s(C_э,T) \leq 0, \qquad (8)$$

где $\mu_l(C_э,T)$, $\mu_s(C_э,T)$ – химические потенциалы зародыша эвтектического состава в жидком и твердом состоянии при температуре T, соответственно.

**Экспериментальное и теоретическое исследование процесса растворения металлической подложки в тонком слое расплава.** После появления в системе эвтектического расплава начинается растворение твердого металла и состав расплава смещается к ликвидусу диаграммы состояния. Предложена модель диффузионно-контролируемого процесса растворения подложки в тонком слое расплава покрытия, позволяющая оценить время установления в системе состояния квазиравновесия. В результате решения уравнения диффузии для начальных и граничных условий:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad C(x,0) = 0; \quad 0 < x < L; \quad \left|\partial C/\partial x\right|_{x=0} = 0; \quad C(L,t) = C_\infty \qquad (9)$$

получена величина, характеризующая степень насыщения расплава компонентами твердого металла:

$$\frac{\overline{C(t)}}{C_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}exp\left[-\frac{(2n+1)^2\pi^2 Dt}{4L^2}\right] \qquad (10)$$

где $\overline{C(t)}$ – средняя концентрация компонента твердого металла в расплаве в момент времени t; $C_\infty$ – концентрация насыщения расплава; $D$ – коэффициент диффузии растворяющегося компонента в расплаве; L – толщина слоя расплава.

Результаты моделирования показали, что при характерной толщине слоя покрытия L=50–200 мкм уже после термообработки в течение t=2 мин в расплаве покрытия достигается концентрация насыщения $\overline{C(t)}/C_\infty > 0.99$ (рис.14).

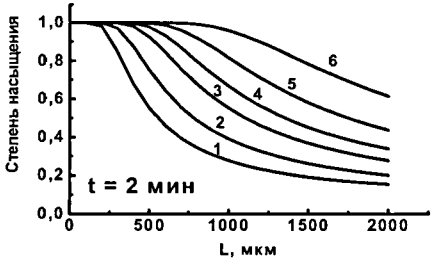
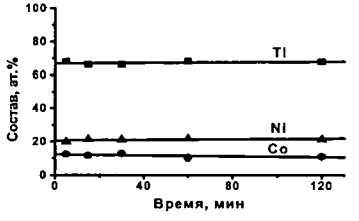



Рис.14. Степень насыщения расплава $\overline{C(t)}/C_\infty$ для времени отжига t=2 мин; D, см$^2$/с: $5\cdot10^{-6}$ (1); $1\cdot10^{-5}$ (2); $2\cdot10^{-5}$ (3); $3\cdot10^{-5}$ (4); $5\cdot10^{-5}$ (5); $1\cdot10^{-4}$ (6)



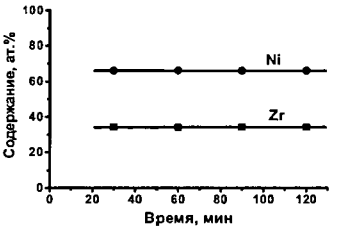




Рис. 15. Состав расплава в зависимости от времени термообработки в системе: (а) Co (подложка)–75.5 Ti–24.5 Ni, ат.% (тонкий слой) при температуре 1100°C; (б) Ni (подложка) – Zr (тонкий слой) при температуре 1150°C

Систематические экспериментальные исследования подтвердили достижение концентрации насыщения и установление в системе «твердый металл–тонкий слой расплава» состояния квазиравновесия. Концентрация насыщения расплава компонентами подложки достигается примерно через 2 мин термообработки и

остается постоянной в процессе дальнейшей изотермической выдержки до 2 ч. Характерные данные по стабильности состава тонкого слоя расплава представлены на рис. 15. Состав расплава отвечает ликвидусу диаграммы состояния «покрытие–подложка» (табл. 3).

Таблица 3. Состав расплава, образовавшегося в бинарных системах, и составы соответствующих ликвидусов диаграммы состояния

| Исходная композиция | | Режим отжига | | Средний состав расплава, ат.% | Состав ликвидуса, ат.% |
|---|---|---|---|---|---|
| Подложка | Тонкий слой, ат.% | Температура, °С | Время, мин | | |
| Fe | Fe–36.4 B | 1200 | 5 – 30 | 85.2 Fe–14.8 B | ~ 15 B |
| | | 1250 | 5 – 30 | 85.6 Fe–14.4 B | ~ 14 B |
| Ni | Zr | 1150 | 15 – 120 | 65.9 Ni–34.1 Zr | ~ 65 Ni |
| | | 1250 | 5 – 45 | 90.5 Ni–9.5 Zr | ~ 92 Ni |
| Ni | Ti | 1150 | 15 – 30 | 60.7 Ni–39.5 Ti | ~ 63 Ni |
| | | 1250 | 15 – 60 | 63.4 Ni–36.6 Ti | ~ 65 Ni |
| Ti | Ni | 1100 | 5 – 60 | 23.7 Ni–76.3 Ti | ~ 22 Ni |
| | | 1200 | 30 – 60 | 21.3 Ni–78.7 Ti | ~ 20 Ni |
| Fe | Zr | 1000 | 15 – 60 | 31.5 Fe–68.5 Zr | ~ 30 Fe |

Обоснована методика определения фазовых равновесий в системе «твердый–жидкий металл». На основе экспериментальных данных по растворимости железа в тонком слое расплава Ni–B построены диаграммы плавкости на изотермических разрезах концентрационного треугольника системы Fe–Ni–B (рис.16).

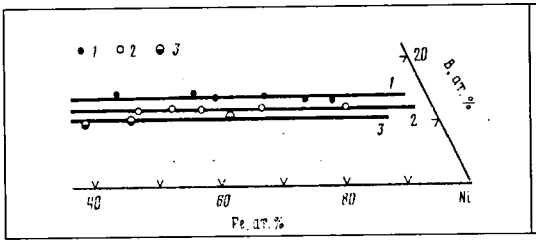



Рис. 16. Растворимость железа в расплавах Ni–B при температурах 1150°C (1), 1200°C (2), 1250°C (3)

**Влияние компонентов расплава на растворимость твердого металла с точки зрения термодинамических свойств бинарных расплавов.** Результаты работы по установлению состояния квазиравновесия в системе «подложка–тонкий слой расплава» дали возможность использовать равновесные диаграммы состояния для направленного синтеза покрытий заданного состава и структуры. Показана возможность использовать первые парциальные энтальпии растворения компонентов в бинарных системах для оценки влияния компонентов расплава на растворимость твердого металла в многокомпонентных расплавах. В приближении теории регулярных растворов получено уравнение температурно-концентрационной зависимости растворимости твердого металла A в расплаве A–B:

$$C_A^{ж} = 1 - \frac{RT - \sqrt{R^2T^2 - 2\cdot\left(2\overline{\Delta H_A^o} - RT\right)\cdot\left[\left(\mu_A^{ж}\right)_o - \left(\mu_A^{тв}\right)_o\right]}}{2\overline{\Delta H_A^o} - RT} \qquad (11)$$

где $C_A^{ж}$ – концентрация компонента А в расплаве А-В; $\left(\mu_A^{тв}\right)_o$, $\left(\mu_A^{ж}\right)_o$ – химические потенциалы чистого металла А в твердом и жидком состояниях, соответственно; $\overline{\Delta H_A^o}$ – первая парциальная энтальпия растворения компонента А в расплаве компонента В; R – универсальная газовая постоянная; Т – температура.

Экспериментальные данные по влиянию компонентов расплава на растворимость металла в системах Fe (подложка)–Ni–Cr–Si–B (расплав) (рис. 17); Ni (подложка)–Pd–Si (расплав) и Fe–Ni (подложка)–Pd–Si (расплав) интерпретированы на основе модели (4). Влияние Si и B, как компонентов повышающих растворимость металла, объяснено сильным межчастичным взаимодействием в бинарных системах Fe–B, Ni–B, Fe–Si, Ni–Si ($-\overline{\Delta H_A^o}$ <100 кДж/моль).

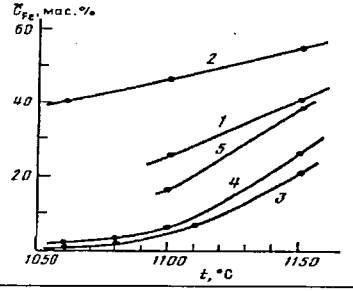



Рис. 17. Концентрация насыщения железом расплавов состава, мас. частей:
1 – (70Ni–5B);
2 – (70Ni–5Si–5B);
3 – (70Ni–20Cr–5B);
4 – (70Ni–20Cr–5Si-5B);
5 – (50Ni–20Cr–5Si–5B).
Подложка – Fe-Армко.

**Реакционная диффузия на гетерогенной границе твердый – жидкий металл.** В результате систематических исследований впервые получены кинетические характеристики роста фаз на границе раздела твердый – жидкий металл в системах Ni–Ti, Fe–Ti, Ni–Zr, Ni–Si, Fe–Ni–B, Ti–Fe–Ni (рис. 18, табл. 4). Достоверность результатов подтверждена имеющимися в литературе данными по твердофазной диффузии для температур ниже эвтектических.

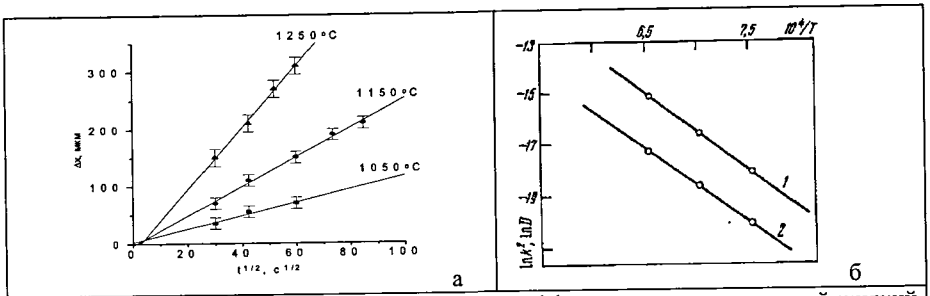



Рис. 18. Характерные данные по реакционной диффузии на границе твердый-жидкий металл. Рост слоя твердого раствора Fe(Ti) в системе Fe (подложка)–Ti (тонкий слой): (а) параболический закон роста при разных температурах и (б) температурная зависимость константы роста (1) и коэффициента взаимной диффузии (2)

Таблица 4. Результаты работы по определению кинетических характеристик фаз, растущих на границе раздела твердый–жидкий металл

| Система | | t, °C | Фаза | $k^2$, $см^2/с$ | D, $см^2/с$ |
|---|---|---|---|---|---|
| подложка | тонкий слой | | | | |
| Ni | Ti | 1250 | (Ni) | $(2.2\pm0.2)\cdot10^{-8}$ | $(1.6\pm1.2)\cdot10^{-9}$ |
| Fe | Ti | 1050 | α-(Fe) | $(1.4\pm0.4)\cdot10^{-8}$ | $(1.9\pm0.4)\cdot10^{-9}$ |
| | | 1150 | | $(6.3\pm0.3)\cdot10^{-8}$ | $(8.9\pm1.1)\cdot10^{-9}$ |
| | | 1250 | | $(2.7\pm0.2)\cdot10^{-7}$ | $(3.3\pm0.2)\cdot10^{-8}$ |
| Ni | Zr | 1150 | $Ni_7Zr_2$ | $(2.8\pm0.7)\cdot10^{-9}$ | $(5.5\pm2.2)\cdot10^{-9}$ |
| | | | (Ni) | $(6.2\pm1.6)\cdot10^{-10}$ | $(2.2\pm0.9)\cdot10^{-10}$ |
| | | 1250 | (Ni) | | $(1.1\div6.4)\cdot10^{-9}$ |
| Ni | Si | 970 | $Ni_2Si$ | $(7.6\pm0.4)\cdot10^{-7}$ | |
| | | | $Ni_5Si_2$ | $(1.5\pm0.2)\cdot10^{-7}$ | |
| Fe | Ni–5 B, мас.% | 1150 | (Fe) | | $2\cdot10^{-11}$-$2\cdot10^{-10}$ |
| Fe | – | 1100 | (Fe) | $(6.5\pm0.8)\cdot10^{-8}$ | |
| | | 1200 | | $(16.7\pm2.5)\cdot10^{-8}$ | |
| | | 1225 | | $(27.5\pm2.0)\cdot10^{-8}$ | |
| | | 1250 | | $(33.0\pm2.5)\cdot10^{-8}$ | |
| Ni | 50 Ti–50 Fe, ат.% | 1200 | (Ni) | $(1.5\pm0.5)\cdot10^{-8}$ | |

В системе Ti–Ni–Fe при росте твердого раствора (Fe) зафиксировано явление восходящей диффузии (рис. 19). Зигзагообразная форма диффузионного пути объяснена наличием в Fe-углу диаграммы состояния двухфазной области (α+γ). Определены равновесные составы твердых растворов α (Fe–1.2Ni–4.5Ti, ат.%) и γ(Fe–0.8Ni–7.0Ti, ат.%).

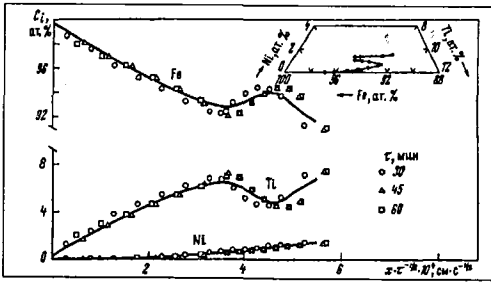



Рис. 19. Распределение элементов и диффузионный путь в слое твердого раствора, образовавшегося в системе Fe (подложка) – $Ti_2Ni$–Ti (тонкий слой расплава) в процессе отжига при 1250°C

Теоретические и экспериментальные результаты работы по исследованию физико–химических закономерностей взаимодействия в системе «подложка–тонкий слой» реализованы при синтезе коррозионностойких покрытий на основе палладия Pd–Si, Pd–Ni–B, Pd–Ir–Si и жаростойких покрытий Ni–Cr–Si–B–$Cr_3C_2$, Ni–Cr–Si–B–$CrB_2$. Выбор состава композиций и условий синтеза проведен с использованием диаграмм состояния исследованных систем. В составе покрытий обеспечено оптимальное содержание B и Si, как компонентов, одновременно снижающих температуру синтеза и усиливающих растворение защищаемого металла в расплаве покрытия. Реализованы пути управления процессом растворения защищаемого металла в расплаве покрытия при введении в состав исходной композиции (1) компонентов, понижающих растворимость твердого металла в расплаве; (2) компонентов защищаемого металла в концентрации ниже или равной концентрации насыщения.

## Глава 3. ГЕТЕРОГЕННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ПОРОШКОВ ТИТАНАТОВ БАРИЯ И ВИСМУТА РАЗНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ.

На примере получения частиц титанатов бария $BaTiO_3$ и висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$, $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$ разработаны основы метода химического синтеза частиц сложных оксидов разной дисперсности, включая нанодисперсные, путем химических реакций в многокомпонентных солевых расплавах: С этой целью проведены систематические исследования гетерофазных реакций, протекающих на границах «диоксид титана–солевой расплав», в широком диапазоне температурных, временных и концентрационных режимов синтеза.

Критериями выбора реагентов служили следующие факторы: легкоплавкость, неагрессивность, доступность. Использование легкоплавких соединений $Ba(NO_3)_2$ ($T_{пл}$=595°C), $Bi_2O_3$ ($T_{пл}$=825°C), $LaCl_3$ ($T_{пл}$=862°C) дало возможность провести реакции в расплаве и синтезировать титанаты при относительно низких температурах (ниже 1000°C) и временах термообработки.

Синтез титанатов проведен по следующим реакциям:

$$Ba(NO_3)_2 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + NO_2\uparrow + O_2\uparrow \quad (12)$$

$$Bi_2O_3 + TiO_2 \rightarrow Bi_4Ti_3O_{12} \quad (13)$$

$$Bi_2O_3 + La^{3+} + TiO_2 \rightarrow (Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12} \quad (x = 0,1 - 0,5) \quad (14)$$

В качестве источника диоксида титана использованы реагенты разной физико-химической природы и дисперсности:

- микроразмерные частицы в модификациях рутил и анатаз размером 3–5 мкм;
- аморфные гидратированные частицы (рис. 20, а), полученные по реакции:

$$Ti(SO_4)_2 + NH_4OH \rightarrow TiO_2 \cdot nH_2O \downarrow + (NH_4)_2SO_4 \quad (15);$$

- нанодисперсные частицы анатаза размером 20-40 нм (рис. 20, б), полученные по реакции:

$$TiCl_4 + NH_4OH \rightarrow TiO_2 \downarrow + NH_4Cl + H_2O \quad (16).$$

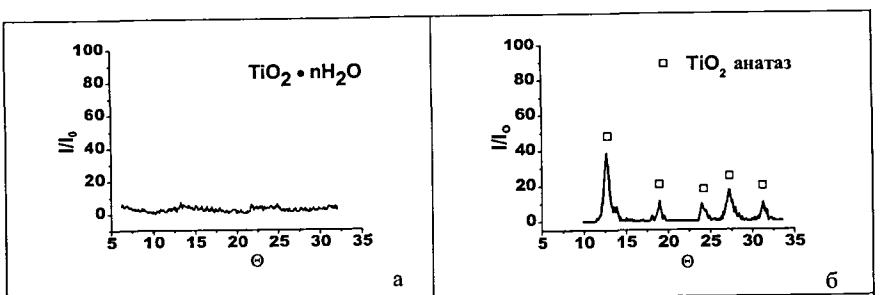



Рис. 20. Дифрактограммы реагентов:
а – частицы $TiO_2 \cdot nH_2O$, реакция (15); б – наночастицы анатаза, реакция (16)

Синтез титанатов проведен в воздушной атмосфере, температуры варьировались в интервале 600–1000°С, время – от 10 мин до 4 ч. В качестве среды проведения реакции синтеза титанатов использована водорастворимая легкоплавкая соль – нитрат калия ($T_{пл}$=337°С). После термообработки нитрат калия удалялся из композиции промывкой дистиллированной водой.

В качестве критерия завершенности реакции синтеза использован параметр:

$$\alpha(t) = N_{прод} / (N_{прод} + N_{реаг}) \cdot 100\ \% \quad (17)$$

где α(t) – выход продукта реакции в момент времени t; $N_{прод}$, $N_{реаг}$ – концентрация продукта и реагентов в реакционной композиции в момент времени t, мас.%. Воспроизводимость данных по определению параметра α методом РФА по независимым экспериментам выше (90±10)%.

Впервые показана возможность использовать нитрат калия в качестве среды проведения реакции, что позволяет синтезировать заданные химические соединения, а также контролировать скорость образования и роста зародышей новой титанатной фазы, применять бескислородные соли в качестве реагентов.

В обобщающей таблице 5 представлены оптимальные температурно-временные и концентрационные режимы синтеза титаната $BaTiO_3$, покакзывающие влияние физико-химического состояния реагентов на скорость протекания и завершенность реакции синтеза (α→100 %).

Таблица 5. Режимы синтеза титаната $BaTiO_3$ в зависимости от состава реакционной композиции

| Состав реакционной композиции | Характеристика $TiO_2$ | Режим синтеза | |
|---|---|---|---|
| | | температура, °C | время, ч |
| $BaCO_3 + TiO_2$ | рутил, микроразмерный | 1300 | 10–20 |
| $Ba(NO_3)_2 + TiO_2$ | | 1100 | 1 |
| $Ba(NO_3)_2 + TiO_2 + KNO_3$ j = 0,5 – 5 | рутил, микроразмерный | 900 | 1 |
| | анатаз, микроразмерный | 800 | 1 |
| | анатаз, наноразмерный | 600 | 1 |
| | аморфный гидратированный | 750 | 1 |

Видно, что синтез титанатов в расплаве $KNO_3$ проходит при температурах на 400–500°C ниже, чем в случае твердофазного синтеза из карбонатов. Использование реакционной среды $KNO_3$ (j=0,5–5) дает возможность снизить температуру синтеза на 100-200°C и завершить реакцию при 900°C за 1 ч термообработки.

Показано, что смещение многостадийной гетерогенной реакции синтеза в область более низких температур достигается путем использования в качестве реагента $TiO_2$, претерпевающего модификационное превращение анатаз→рутил. Время модификационного превращения соизмеримо со временем синтеза титанатов (рис. 21). Использование микроразмерных частиц $TiO_2$ в модификации анатаз позволяет снизить температуру синтеза $BaTiO_3$ с 900°C до 800°C по сравнению с рутилом (рис. 22).

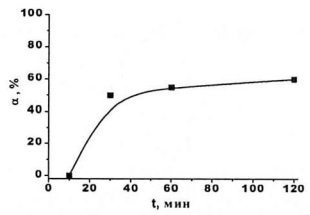



Рис.21. Кинетика фазового превращения анатаз → рутил при температуре 900°C

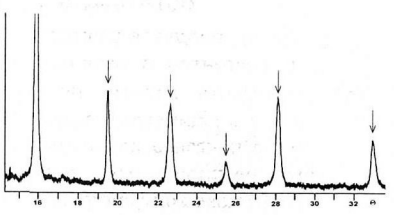


Рис.22. Характерная дифрактограмма $BaTiO_3$, полученного с использованием микроразмерных частиц анатаза при температуре T=800°C, t=1 ч, j=0.5–5.0

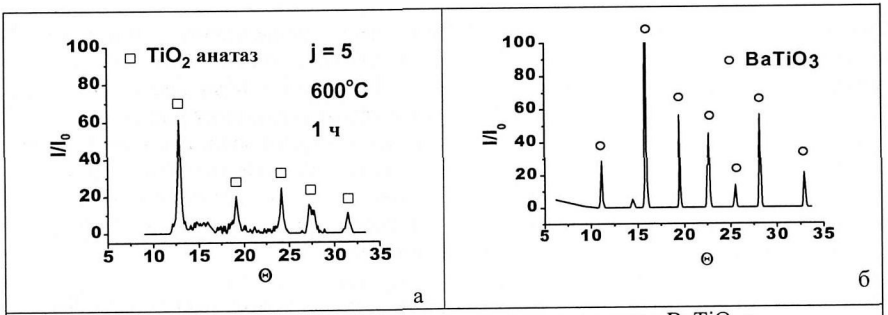



Рис. 23. Дифрактограммы порошков, полученных при синтезе $BaTiO_3$ с использованием гидратированных частиц $TiO_2$.
Температуры 600°С (а), 750°С (б). Время синтеза t = 1 ч

Показано, что гидратированный диоксид титана $TiO_2 \cdot nH_2O$ устойчив в расплаве $KNO_3$ и не кристаллизуется при температурах до 900°С. Установлено, что при синтезе титанатов в многокомпонентном солевом расплаве (в присутствии активных ионов бария) кинетически значимой стадией процесса синтеза является предварительная дегидратация $TiO_2 \cdot nH_2O$ с образованием кристаллических зародышей $TiO_2$, которые становятся центрами образования новой титанатной фазы (рис. 23). Использование в качестве реагента гидратированных частиц $TiO_2 \cdot nH_2O$ по сравнению с микроразмерными частицами $TiO_2$ позволяет снизить температуру синтеза титанатов до 750°С (табл. 5).

Использование нанодисперсных частиц $TiO_2$ дает возможность снизить температуру синтеза и провести синтез $BaTiO_3$ при температурах 600–750°С (рис. 24). При температуре 600°С зафиксирован процесс образования наноразмерных зародышей новой фазы $BaTiO_3$ с размером частиц 40–100 нм. При температуре 750°С скорость реакции резко возрастает и после 1 ч термообработки фиксируются уже микродисперсные частицы титаната бария.

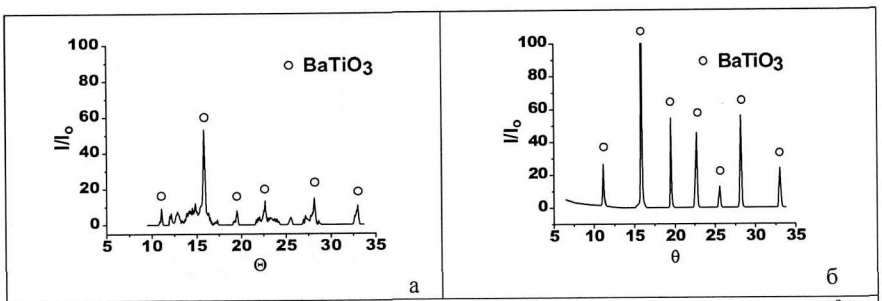



Рис. 24. Дифрактограммы титаната бария, полученного при температурах 600°С (а); 750°С (б). Использованы нанодисперсные частицы $TiO_2$, j = 3, t = 1 ч

Проведение реакции в расплаве $KNO_3$ дает возможность использовать бескислородные соли в качестве реагентов. При синтезе титаната $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$ в качестве источника лантана использована бескислородная соль $LaCl_3$ (табл. 6). Установлено, что синтез нелегированного титаната $Bi_4Ti_3O_{12}$ идет при температуре 900°С без использования разбавителя $KNO_3$ (реакция 1). Однако, для прохождения реакции образования легированного титаната $(Bi_{0.8}La_{0.2})_4Ti_3O_{12}$ требуется окислительная среда $KNO_3$ (реакции 2-4). Нитрат калия, частично разлагаясь, становится поставщиком дополнительного кислорода в реакционную среду, что позволяет перевести хлорид $LaCl_3$ в оксидную форму.

Таблица 6. Результаты РФА продуктов реакции при синтезе титаната висмута с использованием микроразмерных частиц $TiO_2$

| № | Состав реакционной композиции | Режим отжига | | j | Данные РФА | α, % |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | T, °C | Время, мин | | | |
| 1 | $Bi_2O_3$+$TiO_2$ | 900 | 15 – 60 | 0 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ | 100 |
| 2 | $Bi_2O_3$ +$TiO_2$+$LaCl_3$ | 900 | 15 – 60 | 0 | $Bi_2O_3$, $LaCl_3$, $TiO_2$ | 0 |
| 3 | $Bi_2O_3$ +$TiO_2$++$LaCl_3$ +$KNO_3$ | 900 | 15 – 60 | 1 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ | < 100 |
| | | | 15 – 180 | 2 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ | < 100 |
| | | | 240 | 2 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ | 100 |
| 4 | $Bi_2O_3$ +$TiO_2$++$LaCl_3$ +$KNO_3$ | 1000 | 15 – 120 | 0.5 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ | 100 |
| | | | 15 – 120 | 1 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ | < 100 |
| | | | 15 – 120 | 2 | $Bi_4Ti_3O_{12}$ | << 100 |

Зависимость выхода продуктов реакции $BaTiO_3$, $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$ от температуры имеет максимум при 750°С в случае всех использованных источников $TiO_2$ (рис. 25). Немонотонный характер температурной зависимости объяснен особенностями протекания реакций в ассоциированных расплавных системах.

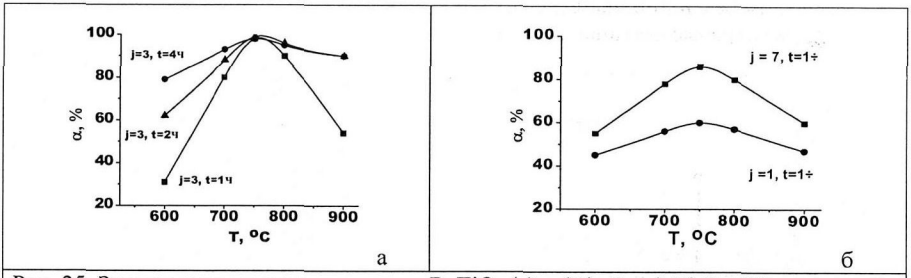



Рис. 25. Зависимость выхода продуктов $BaTiO_3$ (а) и $(Bi_{0.8}La_{0.2})_4Ti_3O_{12}$ (б) от температуры при синтезе с использованием нанодисперсных частиц анатаза

В зависимости от физико-химического состояния реагента $TiO_2$ и условий синтеза продукты реакции имеют разную дисперсность (таблица 7, рис.26).

Таблица 7. Дисперсность частиц $BaTiO_3$ в зависимости от источника $TiO_2$

| Источник диоксида титана | Режимы термообработки | | Дисперсность продукта |
|---|---|---|---|
| | Температура, °С | Время, ч | |
| Микроразмерный | 800 | 1 | микро– |
| Аморфный гидратированный | 750 | 1 | ультра–, микро– |
| Нанодисперсный | 600 | 1 | нано–, ультра–, микро– |

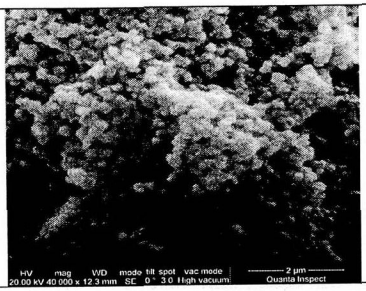



Рис.26. Нанодисперсный порошок титаната бария $BaTiO_3$ синтезированный разработанным методом.

Синтез титанатов в расплавах солей является сложной гетерогенной реакцией, механизм которой меняется в процессе прохождения, зависит от температурно-временных и концентрационных режимов, реакционной активности реагентов. Реакция может лимитироваться как скоростью химических превращений, так и скоростью массопереноса реагентов в расплаве (жидкофазная диффузия) или в слое продуктов реакции (твердофазная диффузия).

Кинетический анализ экспериментальных данных на основе модели Аврами–Ерофеева (рис. 27) дает параметр реакции n=1.2±0.3, который указывает на диффузионно-контролируемый рост трехмерных зародышей новой фазы при мгновенной скорости зародышеобразования.

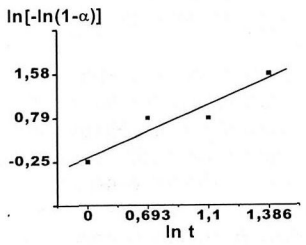



Рис. 27. Кинетика реакции образования $BaTiO_3$ в координатах Аврами–Ерофеева.
Синтез с использованием гидратированных частиц $TiO_2$, T=900°C, j = 3

Полученные материалы $BaTiO_3$ обладают выраженными сегнетоэлектрическими свойствами – наличие диэлектрического гистерезиса, диэлектрическая проницаемость ε≈4000, tgδ≈0,031. Синтезированные материалы $(Bi_{0.8}La_{0.2})_4Ti_3O_{12}$ имеют более высокие значения диэлектрической проницаемости

ε=220–240 по сравнению с порошковыми материалами $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$, полученными другими методами (рис. 28). Таким образом, электрофизические исследования показали перспективность разработанного метода синтеза титанатов для получения новых сегнетоэлектрических материалов.

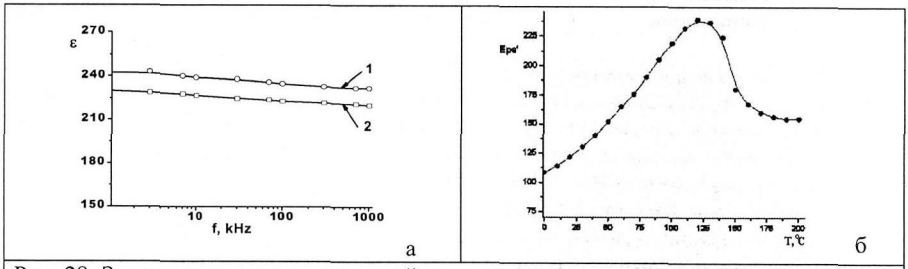



Рис. 28. Зависимость диэлектрической проницаемости материалов $(Bi_{0,8}La_{0,2})_4Ti_3O_{12}$ (а) от частоты при температуре 20°С (результаты измерения двух образцов 1, 2); (б) от температуры на частоте 1,2 кГц

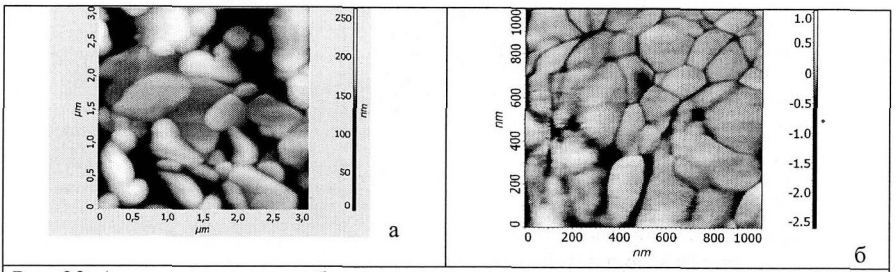



Рис. 29. Атомно-силовые изображения поверхности материалов $(Bi_{0.8}La_{0.2})_4Ti_3O_{12}$: (а) керамика – укрупнение частиц до 1 мкм в результате отжига 1000°С, 15 мин; б) золь-гель покрытие на основе нанодисперсных нанопорошков

Преимуществом разработанного метода синтеза является возможность получения порошковых материалов в широком диапазоне дисперсности, а также технологическая простота и управляемость химического процесса. Покрытия на основе полученных сегнетоэлектрических порошков (рис.29) перспективны для новых технологий электронных устройств энергонезависимой памяти. Разработанный метод химического синтеза может быть использован для получения высокодисперсных порошковых оксидных материалов широкого спектра составов и функционального назначения.

## Глава 4. РЕАЛИЗАЦИЯ БАЗОВОГО МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКОГО ПРИНЦИПА ВЗАИМОСВЯЗИ СОСТАВА, СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ В ЭКСПЕРТНОЙ СИСТЕМЕ ПО ТЕМПЕРАТУРОУСТОЙЧИВЫМ ПОКРЫТИЯМ CoatingExpert.

На основе базового материаловедческого принципа взаимосвязи состава, структуры, свойств разработаны физико-химические принципы, позволяющие провести многокритериальный анализ большого массива информации и дать прогноз по перспективным направлениям развития методов синтеза покрытий нового функционального назначения.

В настоящий момент в области покрытий наиболее развитыми информационными системами являются системы правительственных организаций (Coatings Guide, США; Solvent Alternatives Guide, США; National Center for Excellence in Metalworking Technology), международных сообществ производителей и фирм (European Coating Net; SurfaceWeb; AMERON Coatings IDS) и другие. Однако практически все системы ограничены областью низкотемпературных лакокрасочных покрытий. Основным недостатком данных систем является отсутствие возможности проводить экспертный анализ информации с целью синтеза материала нового функционального назначения.

В рамках данной работы разработаны основы информационной системы CoatingExpert, преимуществами которой являются: (1) широкий охват информации по защищаемым материалам, методам синтеза, структуре и физико-химическим свойствам нового высокотемпературного материала; (2) встроенные функции экспертного анализа, позволяющие провести многокритериальный анализ информации по выбору покрытия требуемого качества.

На современном этапе отсутствует единая точка зрения на классификацию покрытий, методы их нанесения, эксплуатационные характеристики нового композитного материала и т.д. В данной работе проведена систематизация знаний по температуроустойчивым покрытиям и разработана физико-химическая модель предметной области, позволяющая охватить практически все многообразие функционально-значимых признаков покрытий и описать физико-химические свойства композиционного материала на основе единой логической схемы.

Определены основные функционально-значимые признаки покрытий: Характеристика защищаемого материала, Технология формирования, Структура, Эксплуатационные свойства материала с покрытием, Информация о разработчике. Признаки покрытий разбиты на две большие группы – классифицируемые и неклассифицируемые. Показано, что большинство функционально–значимых признаков является расширением других. Объединение таких признаков по типу предоставляемых данных позволило создать систему классификаторов иерархической структуры (например, рис. 30), что обеспечивает точность и высокую скорость обработки разнородной многокритериальной информации.

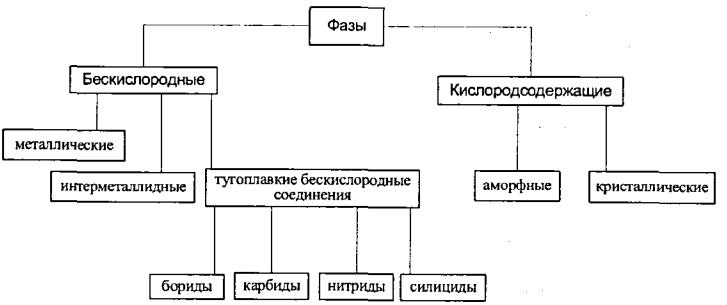



Рис. 30. Классификация фазовых составляющих неорганического покрытия .

Структура покрытий дается с точки зрения гомогенности или гетерогенности системы (матрица+наполнители разной физико-химической природы). В основу классификации фазовых составляющих неорганического покрытия положено наличие (или отсутствие) кислорода в химическом составе фазы (рис. 30). Классификатор материала подложки разбивает все материалы на несколько основных групп: металлы и сплавы (на основе Fe, Ni, Ti и других металлов), керамические материалы (оксидная, бескислородная керамика и т.д.), стекломатериалы, углеродные материалы, композиционные материалы.

Разработана регистрационная карта покрытия, позволяющая охватить практически все многообразие базовых физико-химических свойств данного материаловедческого объекта. Предусмотрена поддержка более 60 классифицируемых и неклассифицируемых признаков покрытий.

При синтезе новых материалов требуется многокритериальный анализ сложных объектов, обладающих широким спектром физико-химических свойств. Однако в области информационных технологий отсутствуют развитые методы анализа разнородных данных и знаний, не имеющих четко выраженной структуры. В рамках работы разработан комплекс нечетко-логических алгоритмов, позволяющих провести анализ многокритериальной информации и предоставить *пользователю рекомендации по выбору покрытия.*

Все неклассифицируемые признаки покрытий разбиты на три типа: числовой, интервальный, табличный. Предложен подход для нечеткого сравнения неклассифицируемых признаков на основе единой модифицированной функции нормального распределения случайной величины. Функция принадлежности $\mu^{=}(a, b, r)$, оценивающая соответствие рассматриваемого покрытия числовому признаку, определяется функцией (рис. 31):

$$\mu^{=}(a,b,r) = 1 - \frac{1}{0{,}162\sqrt{2\pi}\cdot r\cdot s}\int_{0}^{|a-b|} e^{\frac{-\left(t-r/2\right)^2}{2(0{,}162r)^2}}\,dt \qquad (18)$$

где $a$ и $b$ – сравниваемые действительные числа, $s$ – параметр, позволяющий варьировать строгость оценки; $r$ – параметр, определяющий интервал применимости

покрытия, $\mu=0,5$ при $|a-b|=r/2$. Параметр $r$ определяется экспертом предметной области для каждого вида признака покрытия.

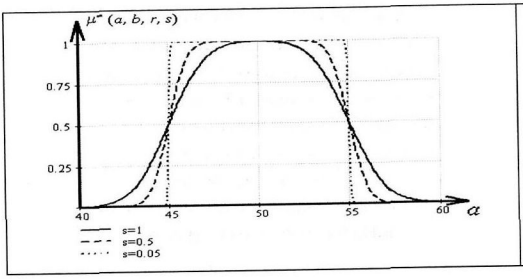



Рис. 31. Графики функции принадлежности $\mu^{=}$ $(a, b, r, s)$ при $b$=50, $r$=10 и разных значениях параметра $s$

Аналогичным образом определены нечеткие отношения сравнения двух чисел $\mu^{\neq},\mu^{>},\mu^{\geq},\mu^{<},\mu^{\leq}$.

В настоящее время в области информационных технологий начат поиск подходов к сравнению нечетких интервалов. В рамках данной работы разработан подход, позволяющий оценить степень перекрытия интервальных величин с нечетко заданными границами (рис. 32)

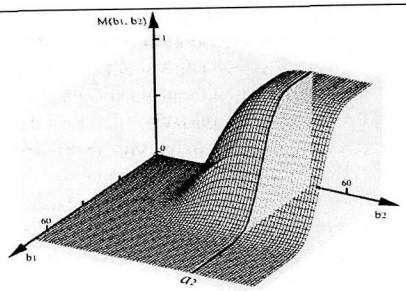



Рис. 32. Степень перекрытия интервалов $a=[a_1,a_2]$ и $b=[b_1,b_2]$ при $a_1$=10; $a_2$=50. Показано пересечение поверхности $M(b_1,b_2)$ плоскостью $b_2=a_2$ (совпадение правых границ интервалов).

Разработанные алгоритмы формирования нечетких множеств покрытий позволяют охватить практически все многообразие функционально-значимых признаков покрытий и дать рекомендации по выбору покрытия требуемого качества. Преимуществом подхода является возможность анализа объектов практически любой материаловедческой области путем варьирования параметров функции сравнения.

## ВЫВОДЫ

1. По результатам комплексного экспериментального исследования гетерогенных реакций в стеклометаллических, стеклокерамических, металлокерамических, металлических системах на основе 3d- и 4d-переходных металлов предложен метод кинетического анализа, позволяющий описать кинетику многостадийной гетерогенной реакции на основе классического уравнения Аврами–Ерофеева, модифицированного выделением степенных параметров первого–третьего порядка. Обоснован физико-химический смысл кинетических параметров модели, характеризующих процесс развития сложной многостадийной реакции во времени. Преимуществом предложенного подхода является более высокая точность кинетического анализа, так как обработка экспериментальных данных требует только одного логарифмирования.

2. Проведены систематические экспериментальные исследования физико-химических процессов, протекающих при формировании жаростойких покрытий на основе бескислородных тугоплавких соединений ($ZrB_2$, $CrB_2$, $TiB_2$ и др.) с добавками кремнийсодержащих веществ ($MoSi_2$, SiC, Si, $SiO_2$, силициды, борокремнеземное стекло и др.) и установлены физико-химические факторы, определяющие скорость образования на воздухе при температурах 1000-1400°C газонепроницаемого стеклокристаллического слоя, предотвращающего доступ кислорода к объему защищаемого углеродного материала (дисперсность реагентов, соотношение твердой и жидкой фаз, вязкость стеклообразующего расплава). Оптимизированы составы исходных композиций – прекурсоров термостабильных газонепроницаемых покрытий. На примере системы $ZrB_2$–$MoSi_2$–$SiO_2$ установлено влияние размера частиц кремнезема на скорость формирования поверхностного защитного окисленного слоя толщиной 30–50 мкм. Показано, что применение наноразмерных частиц $SiO_2$ дает возможность снизить температуру формирования покрытий с 1400 до 1100°C (в случае использования микроразмерных частиц $SiO_2$ защитного слоя при температуре 1100°C не образуется). Полученные жаростойкие стеклокерамические покрытия обеспечивают длительную защиту углеродных материалов от выгорания при температурах выше 1400°C и обладают свойством самозалечивания.

3. Теоретически предсказано и экспериментально подтверждено установление в системе «металлическая подложка – тонкий слой расплава» состояния квазиравновесия по компонентам твердого металла. Показано, что при характерной толщине слоя покрытия 100-200 мкм после 2 мин термообработки в тонком слое расплава достигается концентрация насыщения компонентами подложки. Полученные результаты позволяют использовать диаграмму состояния системы «покрытие–подложка» для определения оптимального состава композиции и режима формирования защитного слоя. Предложен термодинамический метод оценки влияния компонентного состава расплава на растворимость твердого металла. На основе теории регулярных растворов показана возможность использовать для анализа многокомпонентных систем первые парциальные энтальпии растворения бинарных расплавов.

4. Установлены закономерности образования покрытий на металлических подложках из расслаивающихся стеклопалладиевых и стекломедных композиций, содержащих восстановитель (Al или B). Введение восстановителя в количестве 1–2 мас.% позволяет снизить температуру расслоения стеклометаллических композиций от 1200°C до 1050–1100°C. Процесс расслоения вызван стремлением системы уменьшить свободную поверхностную энергию и решающим фактором в снижении температуры расслоения является наличие металлического расплава низкой вязкости, изменение вязкости стеклорасплава играет вторичную роль. Показано, что после расслоения стеклометаллической композиции процесс формирования покрытий подчиняется общим закономерностям взаимодействия в системе «твердый металл–тонкий слой расплава», определяемых состоянием квазиравновесия.

5. Систематически исследована реакционная диффузия на гетерогенной границе «твердый–жидкий металл» в бинарных и тройных системах, имеющих на диаграмме состояния несколько соединений и эвтектических превращений. Впервые получены кинетические характеристики роста интерметаллидов и твердых растворов (константы роста, коэффициенты взаимной диффузии) в системах Ti–Ni, Ti–Fe, Ni–Zr, Ti–Ni–Fe, Ti–Ni–Co, Fe–Ni–B и других при температурах 1000–1250°C, превышающих эвтектические.

6. Предложена «нуклеационная» концепция контактного эвтектического плавления, основанная на термодинамическом рассмотрении этого явления как фазового перехода первого рода. Появление жидкой фазы объяснено флуктуационым возникновением зародышей в объеме контактирующих материалов, при этом показано, что термодинамически и кинетически стабильными являются только зародыши эвтектического состава. Представления «неклеационной концепции» позволили объяснить: (1) механизм появления жидкой фазы в системах с ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии (в том числе, в системах с несколькими эвтектиками); (2) высокую скорость и стабильность появления жидкой фазы, равновесной с твердым металлом, в системах, имеющих на диаграмме состояния несколько эвтектических превращений.

7. Разработан метод синтеза порошков титанатов бария $BaTiO_3$ и висмута $Bi_4Ti_3O_{12}$, $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$ разной дисперсности в многокомпонентных солевых расплавах с использованием в качестве реагентов легкоплавких соединений $Ba(NO_3)_2$, $Bi_2O_3$, $LaCl_3$. Проведение химической реакции в расплаве нитрата калия позволило снизить температуру синтеза и использовать бескислородную соль $LaCl_3$ в качестве реагента. Выявлено влияние химического и физического состояния частиц диоксида титана (размерности, кристаллографической модификации, гидратированности) на скорость образования продуктов реакции.

8. Разработаны основы информационной системы по температуроустойчивым функциональным покрытиям CoatingExpert, созданной на базе опыта ИХС РАН и обобщающей результаты систематических исследований в данной области материаловедения, в том числе: модель предметной области, обеспечивающая широкий охват информации по защищаемым материалам, методам синтеза, структуре и физико-химическим свойствам нового композиционного материала; система классификаторов основных функционально-значимых признаков покрытий иерархической структуры; комплекс нечетко-логических алгоритмов, основанный

на единой функции нормального распределения и позволяющий оценить степень соответствия покрытия требуемым физико-химическим свойствам.

**Список основных публикаций**


1. Петрова Л.П., Антонова Е.А., Ефименко Л.П., Атланова А.Ф. Сплав на основе палладия. Авторское свидетельство № 1524521 с приоритетом от 30.06.1987;
2. Антонова Е.А., Петрова Л.П., Ефименко Л.П. К вопросу защиты никелевого сплава ЭП-202 палладиевыми покрытиями Pd-Si // ФХММ. 1991. № 3. С. 18-21;
3. Филипович В.Н., Ефименко Л.П., Антонова Е.А. О закономерностях растворения подложки при формировании защитного покрытия Ni-Cr-Si-B на железе и стали // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 5. С. 827-830;
4. Ефименко Л.П. Влияние жаростойких покрытий на структуру сплавов ЖС6К // Металловедение и термическая обработка металлов. 1991. № 9. С. 24-25;
5. Ефименко Л.П. Растворение железа в расплаве Ni-B // Изв. РАН. Металлы. 1992. № 2. С. 216-219;
6. Ефименко Л.П., Филипович В.Н. К вопросу регулирования растворения паяемых металлов (Fe, сталь) в припоях (Ni-Cr-Si-B) // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1993. Вып. 29. С. 85-86;
7. Ефименко Л.П., Филипович В.Н., Полякова И.Г. Контактное плавление в системе Ni-Si // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1993. Вып. 30. С. 59-61;
8. Антонова Е.А., Ефименко Л.П. Коррозия железа в расплаве Ni-Cr-Si-B при формировании покрытия // Защита металлов. 1992. Т. 28. С. 514-516;
9. Ефименко Л.П., Филипович В.Н., Антонова Е.А., Петрова Л.П. Растворение никеля в тонком слое расплава Pd-Si // Изв. РАН. Металлы. 1994. № 2. С. 11-15;
10. Ефименко Л.П., Полякова И.Г. Влияние температуры на скорость гомогенизации порошковой смеси Ni-Si при контактном плавлении // Изв. РАН. Металлы. 1994. № 3. С. 40-44;
11. Ефименко Л.П. Растворение железа в тонких слоях расплавов Fe-B и Ni-B // Изв. РАН. Металлы. 1994. № 4. С. 13-17;
12. Ефименко Л.П., Петрова Л.П., Антонова Е.А. Растворение ферроникеля в тонком слое расплава Pd-Si // Изв. РАН. Металлы. 1994. № 4. С. 18-21;
13. Петрова Л.П., Ефименко Л.П. Состав композиции на основе палладия // Авторское свидетельство № 95113631 с приоритетом от 22.08.95. Решение о выдаче патента от 11.01.1999 г.;
14. Каялова С.С., Байкова Г.В., Ефименко Л.П., Атланова А.Ф. Влияние малых добавок алюминия на формирование жаростойких покрытий на основе палладия // Защита металлов. 1993. С. 802-806;
15. Петрова Л.П., Антонова Е.А., Ефименко Л.П. Устойчивость карбида хрома в жаростойких покрытиях $Cr_3C_2$-Ni-Cr-Si-B // Защита металлов. 1995. Т.31. № 2. С. 222-224;
16. Петрова Л.П., Ефименко Л.П. Влияние иридия на коррозионную стойкость в $HNO_3$ покрытий Pd-Ir-Si, сформированных на никеле // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 6. С. 601-603;

17. Карпиченко Е.А., Ефименко Л.П. Получение и термостабильность композиционного материала Si + алюмоборосиликатное стекло // Неорганические материалы. 1996. Т. 32. № 5. С. 620-623;
18. Efimenko L.P. Formation of Intermetallic Phase at the Solid-Liquid Interface // Elevated Temperature Coatings: Science and Technology. TMS. 1996. P. 389-398;
19. Antonova E.A., Petrova L.P., Efimenko L.P. Corrosion Resistant Pd-Si Coatings // Elevated Temperature Coatings: Science and Technology. TMS. 1996. P. 311-322;
20. Ефименко Л.П., Петрова Л.П., Полякова И.Г. Кинетика взаимодействия в системе Fe-Ti при температурах 1050-1250°С // Изв. РАН. Металлы. 1997. № 1. С. 168-173;
21. Dahotre N.B., Efimenko L.P., Poljakova I.G. Laser Surface Alloying of Aluminum with Refractory Materials // Сб. Температуроустойчивые функциональные покрытия. СПб: ООП НИИХ СПбГУ. 1997. Ч. 1. С. 135-143;
22. Ефименко Л.П., Петрова Л.П. Кинетика взаимодействия в системе Ni (базовый металл)–Zr (тонкий слой) при 1150°С // Изв. РАН. Металлы. 1997. № 3. С. 158-163;
23. Ефименко Л.П., Петрова Л.П. Кинетика взаимодействия в системе Ni-Ti при температурах 1050-1250°С // Изв. РАН. Металлы. 1998. № 5. С. 123-127;
24. Ефименко Л.П. «Нуклеационная» концепция появления жидкой фазы при контактном плавлении // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 8. С.1014-1017;
25. Ефименко Л.П., Петрова Л.П., Свиридов С.И. Закономерности взаимодействия в системе TiFe-Ni при 1200°С // Металлы. 1999. № 4. С. 135-138;
26. Ефименко Л.П., Петрова Л.П., Свиридов С.И. Закономерности взаимодействия между расплавом эвтектического состава $Ti_2Ni$-Ti и железной подложкой при 1000-1250°С // Металлы. 2000. № 3. С. 41-44;
27. Давыдов С.Ю., Ефименко Л.П., Мамыкин А.И., Мошников В.А. Диффузия и адсорбция в гетерогенных системах // Уч. пособие. СПб: СПбГЭТУ "ЛЭТИ". 2001. 48 с.;
28. Логинов Р.Ю., Ефименко Л.П., Жабрев В.А. Основные принципы создания информационной системы по температуроустойчивым функциональным покрытиям // ФХС. 2002. № 5. С. 477-482
29. Сорокин Л.М., Ефименко Л.П., Калмыков А.Е., Смолин Ю.И. Электронно-микроскопическое исследование поверхностного слоя сплава алюминий-кремний после лазерного легирования карбидом вольфрама // ФТТ. 2004. Т. 46. № 5. С. 953-958;
30. Жабрев В.А., Быстров Ю.А., Ефименко Л.П., Комлев А.Е., Барышников В.Г., Коломийцев А.А., Шаповалов В.И. Влияние термообработки на структуру пленок оксида тантала, выращенных на титане // Письма в ЖТФ. 2004. Т.30. Вып.10. С. 1-5;
31. Жабрев В.А., Ефименко Л.П., Логинов Р.Ю. Информационная система по температуроустойчивым покрытиям, как пример внедрения информационных технологий в неорганическое материаловедение // Информационные технологии. 2004. № 8. С. С. 52-56;
32. Жабрев В.А., Ефименко Л.П., Каялова С.С. Механизм формирования покрытий на металлических подложках из расслаивающихся стеклометаллических композиций // ФХС. 2005. Т.31. № 2. С. 309-317;

33. Логинов Р.Ю., Ефименко Л.П., Жабрев В.А. Оценка функционально-значимых признаков покрытий в информационной системе CoatingExpert // Информационные технологии. 2005. № 6. С. 63-68;
34. Жабрев В.А., Ефименко Л.П., Логинов Р.Ю., Кузнецова Л.А. Основы экспертной системы по выбору температуроустойчивых покрытий широкого функционального назначения // ФХС. 2005. Т. 31. № 5. С. 953-961;
35. Жабрев В.А., Каялова С.С., Ефименко Л.П. Влияние оксидов 3d-переходных металлов на поверхностное натяжение натриевосиликатного расплава // ФХС. 2005. Т. 31. № 5. С. 830-836;
36. Жабрев В.А., Сазонова М.В., Ефименко Л.П., Плотникова А.С. Кинетика формирования стеклокерамических термостабильных покрытий $ZrB_2$-$MoSi_2$ на графите // ФХС. 2006. Т. 32. № 1. С. 106-115;
37. Ефименко Л.П., Пугачев К.Э., Голубев К.С. Исследование материалов и покрытий широкого функционального назначения методом атомно-силовой микроскопии // Сб. «Проблемы создания и эксплуатации новых типов электроэнергетического оборудования». Вып. 7. СПб: ОЭЭП РАН – ИХС РАН, 2006. С. 157-165;
38. Ефименко Л.П., Сазонова М.В., Плотникова А.С., Пугачев К.Э. Наноструктурные стеклокристаллические покрытия для защиты углеродных материалов // БЕЛАЯ КНИГА: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации. СПб. 2006. С. 96-97;
39. Отчет о деятельности Российской академии наук в 2006 году. Основные результаты в области естественных, технических, гуманитарных и общественных наук. М.: Наука, 2007. С. 79, 204 с.;
40. Смирнова И .В., Шилова О.А., Ефименко Л.П., Пугачёв К.Э., Мошников В.А., Бубнов Ю.З. Исследование морфологии поверхности наноразмерных силикатных и гибридных пленок методами оптической и атомно–силовой микроскопии // ФХС. 2007. Т. 33. № 4. С. 429-441;
41. Жабрев В.А., Ефименко Л.П., Барышников В.Г., Полякова И.Г., Гуменников А.В. Синтез порошков $BaTiO_3$ разной дисперсности путем обменных реакций в расплавах солей // ФХС. 2008. Т. 34. № 1. С. 116-123;
42. Сазонова М.В., Ефименко Л.П. Термостабильность композитов $MoSi_2$-SiC в воздушной атмосфере при температурах 1100-1400°С // ФХС. 2009. Т.35. № 2 С. 285-292;
43. Жабрев В.А., Кузнецова Л.А., Ефименко Л.П., Пугачев К.Э., Гогаева Н.В. Исследование морфологии пленок на основе силиката натрия методом атомно-силовой микроскопии // ФХС. 2009. Т. 35. № 1. С. 65-73;
44. Сазонова М.В., Ефименко Л.П. Термостабильность композитов MoSi2-SiC в воздушной атмосфере при температурах 1100-1400°С // ФХС. 2009. Т. 35. № 2. С. 285-292ж
45. Шаповалов В.И., Ефименко Л.П., Комлев А.Е., Пугачев К.Э., Барышников В.Г., Полякова И.Г. Изменение оптических свойств аморфных пленок оксидов переходных металлов в результате формирования нанокристаллической фазы // ФХС. 2010. Т.36. № 1. С. 17-28;

46. Ефименко Л.П., Полякова И.Г., Барышников В.Г., Конанчук Е.А., Афанасьев В.П. Возможность синтеза порошков титаната висмута $(Bi_{1-x}La_x)_4Ti_3O_{12}$ в расплавах солей // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 1. С. 3-8;
47. Голикова Е.В., Голубева О.Ю., Гуревич Е.Я., Ефименко Л.П., Пугачев К.Э. Процессы самоорганизации в органо-неорганической дисперсной системе, содержащей наночастицы серебра // ФХС. 2010. Т.36. № 3. С.413-426;
48. Ефименко Л.П., Жабрев В.А., Пугачев К.Э. Исследование материалов и покрытий методом атомно-силовой микроскопии // М.: ООО «Издательство «Спутник+», 2010. – 52 с. Усл.печ.л.3,25;
49. Жабрев В.А., Ефименко Л.П., Барышников В.Г., Афанасьев В.П. Состав композиции для получения сегнетоэлектрического материала. Патент на изобретение РФ № 2374207. Дата приоритета 25.05.2007. Опубл. 27.11.2009, Бюл. № 33.
50. Жабрев В.А., Ефименко Л.П., Барышников В.Г. Состав композиции для получения сегнетоэлектрического материала. Патент на изобретение РФ № 2356838. Дата приоритета 25.05.2007. Опубл. 27.05.2009, Бюл. № 15.
51. Жабрев В.А., Кузнецова Л.А., Ефименко Л.П. Состав композиции для получения отражающего покрытия. Патент на изобретение РФ № 2394055. Дата приоритета 19.12.2008. Опубл. 10.07.2010. Бюл. № 19.

Подписано в печать 01.09.2012г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,2. Тираж 200 экз.
Заказ № 2876.

Отпечатано в ООО «Издательство "ЛЕМА"»
199004, Россия, Санкт-Петербург, В.О., Средний пр., д. 24
тел.: 323-30-50, тел./факс: 323-67-74
e-mail: izd_lema@mail.ru
http://www.lemaprint.ru