

На правах рукописи



Васильков Олег Олегович

**Получение и исследование
кристаллических порошков
хромоникелевой шпинели для
терморегулирующих покрытий с
высокой излучательной способностью**

Специальность 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре общей технологии силикатов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Барина Ольга Павловна, доцент кафедры общей технологии силикатов Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Шаяхметов Ульфат Шайхизаманович, заведующий кафедрой инженерной физики и физики материалов Инженерного факультета Башкирского государственного университета

кандидат технических наук,
Лысенков Антон Сергеевич, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа керамических материалов (№33) Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

Ведущая организация: Общество с ограниченной ответственностью
"Научно-технический центр "Бакор"

Защита состоится «28» августа 2019 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.12 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте РХТУ им Д. И. Менделеева (<http://diss.muctr.ru/author/1107/>). Автореферат диссертации размещен на официальном сайте РХТУ им Д.И. Менделеева и на официальном сайте ВАК.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.204.12

Н.А. Макаров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Современное развитие науки и техники требует создания материалов с различными функциональными свойствами. Техническая привлекательность хромита никеля обусловлена возможностью его применения в качестве полупроводниковых, ферромагнитных, магнитострикционных каталитических и керамических пигментных материалов. Особый интерес представляет кубическая полиморфная модификация NiCr_2O_4 , имеющая кристаллическую структуру шпинели (хромоникелевая шпинель), благодаря использованию в качестве материала для покрытия радиаторов космических аппаратов, холодильников-излучателей и отражателей ядерных электрогенераторов, работающих в высоком вакууме. Хромит никеля служит основой штатного покрытия термонагруженных деталей космических аппаратов, например, разгонных маршевых двигателей. Его использование обусловлено уникальным сочетанием высокой излучательной способности (не менее 0,87 в интервале температур 538-1150 °С), высокой термостойкости (температура плавления 2300 °С) и достаточно высокой микротвердости. Нанесение покрытий на основе хромоникелевой шпинели обеспечивается плазменным напылением, для которого необходимы кристаллические порошки определенного гранулометрического и морфологического состава. В настоящее время хромит никеля NiCr_2O_4 получают традиционным твердофазным синтезом, однако высокая температура (1720 °С) и длительность синтеза ограничивает возможности данного метода. Возрастает интерес к химическим методам: золь-гель метод и осаждение из водных растворов, но получаемые порошки имеют малые размеры (менее 10 мкм) и не могут быть эффективно использованы при напылении. Хромит никеля спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве ранее не получали, однако данный метод может обеспечить синтез кристаллических порошков с воспроизводимой морфологией и размером частиц при снижении энергетических и временных затрат. Поэтому исследование получения кристаллических порошков хромоникелевой шпинели определенного гранулометрического и морфологического состава спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве является **актуальным**.

Работа выполнялась в рамках Федеральной целевой программы «Развитие оборонно-промышленного комплекса Российской Федерации на 2011-2020 годы» и по рекомендации ПАО РКК «Энергия» и АО «Композит».

Цель диссертационной работы получение спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- исследование синтеза хромита никеля NiCr_2O_4 спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве: установление влияния химической природы расплава растворителя и его содержания, температуры и времени синтеза, введения затравок;
- исследование влияния условий спонтанной кристаллизации на зерновой, фазовый и морфологический состав кристаллических порошков хромита никеля NiCr_2O_4 ;
- исследование спектральных характеристик в видимой, инфракрасной области, коэффициентов излучения (ϵ) и поглощения (A_s) солнечного излучения синтезированного хромита никеля NiCr_2O_4 ;
- синтез опытных партий кристаллических порошков NiCr_2O_4 для получения черных терморегулирующих покрытий типа «истинный поглотитель»;
- исследование возможности получения черных терморегулирующих покрытий методом плазменного напыления, по лакокрасочной технологии и стекловидных покрытий на основе синтезированных кристаллических порошков NiCr_2O_4 ;
- проведение на предприятиях ПАО РКК «Энергия» и АО «Композит» испытаний функциональных характеристик черных терморегулирующих покрытий на основе синтезированных кристаллических порошков NiCr_2O_4 .

Объекты и методики исследования

Объектами исследования являются синтез спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве и функциональные свойства кристаллических порошков хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 с высокой излучательной способностью. Для исследований хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 были использованы современные методы: сканирующая электронная микроскопия (Jeol JSM-6480LV), элементный анализ (INCA-Energy фирмы OXFORD Instruments X-Max), конфокальная микроскопия (Olympus Lext 4100), компьютерное моделирование гранных форм (программное обеспечение SHAPE V 6.0), измерение инфракрасных спектров (ИК-Фурье спектрофотометре Nicole 380), измерение спектров диффузного отражения для расчета коэффициентов A_s и ϵ (спектрофотометр MPS-2000 с многоцелевой приставкой RTA-2000 и интегрирующей сферы), измерение спектров диффузного отражения (спектрофотометрический комплекс Ocean Optics (UV/VIS)), измерение истинной плотности кри-

сталлических порошков (автоматический гелиевый пикнометр AccuPyc 1340), рентгенофазовый анализ (дифрактометр ДРОН-3), измерение гранулометрического состава порошков (лазерный анализатор размера частиц Mastersizer micro фирмы Malvern Instruments), измерение воздействия факторов космического пространства (специализированная экспериментальной установке УВ-1/2, АО «Композит»).

Научная новизна работы

- Впервые способом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве (NaCl , CaCl_2 , Li_2MoO_4) в диапазоне температур от 900 до 1050 °С и продолжительности выдержки 1-2 ч. синтезированы кристаллические порошки хромита никеля NiCr_2O_4 со структурой шпинели, установлены основные закономерности влияния природы расплавленного растворителя, его содержания, температурно-временного режима на рентгенофазовый, зерновой состав получаемых кристаллических порошков;

- Установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования, что при синтезе хромита никеля спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве преимущественно формируются грани октаэдра, куба, ромбододекаэдра и тетрагонтриоктаэдра, что подтверждено данными электронной микроскопии и соответствует пространственной группе шпинели $\text{Fd}\bar{3}m$;

- Показано, что кристаллические порошки хромита никеля NiCr_2O_4 , синтезированные методом спонтанной кристаллизации, имеют низкий коэффициент диффузного отражения (2,65 - 4,81%), что определяет высокую степень черноты. Определен коэффициент излучения NiCr_2O_4 ($\epsilon = 0,94$) и его температурная зависимость.

Практическая значимость работы

- Разработана методика низкотемпературного синтеза кристаллических порошков NiCr_2O_4 спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве, которая позволяет существенно снизить температуру (от 1720 до 950 °С) и время синтеза (от 100 до 8 час.). Разработаны технические условия (ТУ 2610-018-02066492-2016) «Хромоникелевая шпинель для терморегулирующих покрытий»;

- Изготовлены опытные партии кристаллических порошков NiCr_2O_4 (зерновой состав 40-100 мкм); на ПАО РКК «Энергия» проведено плазменное напыление и получены адгезионно-прочные равномерные терморегулирующие покрытия типа «истинный поглотитель» (акт № 084-1/219-18);

- Изготовлены опытные партии кристаллических порошков NiCr_2O_4 (зерновой состав менее 40 мкм); на АО «Композит» получены терморегулирующие покрытия по

лакокрасочной технологии с коэффициентом излучения $\varepsilon = 0,93$, устойчивые к воздействию факторов космического пространства (акт № 0603-31);

- Полученные данные используются в учебном процессе на кафедре общей технологии силикатов.

На защиту выносятся

- Методика ресурсосберегающего, эффективного синтеза хромита никеля состава NiCr_2O_4 методом спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве с обеспечением требуемого зернового состава.

- Результаты исследования влияния условий спонтанной кристаллизации хромита никеля на фазовый, зерновой, морфологический состав.

- Результаты исследования спектральных характеристик хромита никеля со структурой шпинели.

- Результаты испытаний пригодности кристаллических порошков хромита никеля для получения терморегулирующих покрытий типа «истинный поглотитель» методом плазменного напыления (ПАО РКК «Энергия») и по лакокрасочной технологии (АО «Композит»).

Достоверность результатов

Включенные в диссертационную работу результаты получены при исследовании с использованием современных и взаимодополняющих инструментальных методов анализа, таких как: сканирующая электронная микроскопия, элементный анализ, конфокальная микроскопия, компьютерное моделирование морфологии, измерение инфракрасных спектров, измерение спектров диффузного отражения для расчета коэффициентов A_s и ε , измерение спектров диффузного отражения, измерение истинной плотности кристаллических порошков, рентгенофазовый анализ, измерение гранулометрического состава порошков, измерение воздействия факторов космического пространства. Научные положения и выводы сформулированы автором и теоретически обоснованы.

Личный вклад

Основные результаты работы получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Автором лично проведены исследования синтеза кристаллических порошков NiCr_2O_4 спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве и разработана ее методика; проведено изучение влияния факторов спонтанной кристаллизации на фазовый, зерновой, морфологический состав кристаллических порошков, а также определены спектральные характеристики

синтезированного хромита никеля. Автором разработаны ТУ и изготовлены опытные партии хромоникелевой шпинели для получения покрытий с высоким коэффициентом излучения методом плазменного напыления и по лакокрасочной технологии. Систематизация, обработка и анализ полученных результатов проведены автором лично.

Апробация результатов

Основные результаты были доложены и обсуждались на конференциях: Десятом Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», Москва, 21-24 октября 2014 г.; II Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении», Москва, 1-4 июня 2015 г.; Двенадцатом Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», Москва, 18-21 октября 2016 г.; Тринадцатом Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017», Москва, 16-20 октября 2017 г.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, библиографического списка и приложений. Диссертационная работа изложена на 197 страницах машинописного текста, включая 108 рисунков, 44 таблицы и библиография, содержащая 134 наименования, трех приложений на 6 страницах.

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 2 статьи в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цели и задачи работы, проведена оценка научной и практической значимости полученных результатов, указаны положения, выносимые на защиты, обоснованы надежность и достоверность результатов, обосновано соответствие содержания диссертации паспорту специальности 05.17.11, приведены сведения об апробации работы.

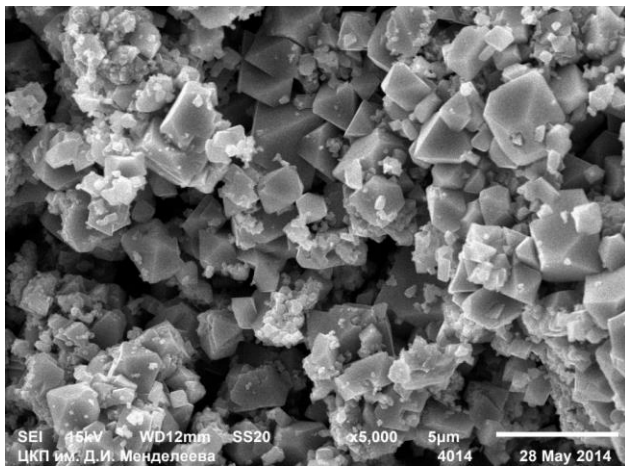
Первая глава - обзор литературы, посвященный проблемам синтеза хромоникелевой шпинели со структурой шпинели, сведения о ее кристаллической структуре и фазообразовании в системе NiO-Cr₂O₃, результаты исследования его

основных физико-химических свойств, а также возможные области применения функциональных материалов на основе хромоникелевой шпинели. Рассмотрены аспекты спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве различных соединений как возможного метода синтеза NiCr_2O_4 . Приведены сведения о традиционных и современных способах получения и областях применения, а также свойствах хромоникелевой шпинели; о системах расплавных растворителей, используемых для получения тугоплавких соединений. Отмечена возможность использования хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 в качестве магнитных, каталитических материалов, пигментов высокой термостойкости и материала с высокой излучательной способностью для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель».

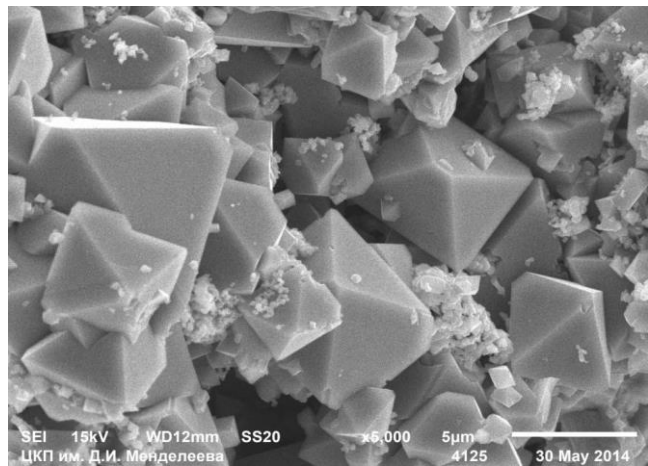
Вторая глава - методическая часть, в которой описаны используемые реактивы и материалы, оборудование, методы синтеза кристаллических порошков и формирования покрытий на основе NiCr_2O_4 , физико-химические методы анализа и исследований.

Третья глава – исследование синтеза хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 методом спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве. Рассмотрены особенности синтеза хромоникелевой шпинели, охарактеризованы размерные, морфологические, структурные и физико-химические свойства хромита никеля NiCr_2O_4 . Синтез тугоплавких соединений из раствора в расплаве позволяет существенно снизить температуру и время процесса за счет предварительного растворения исходных компонентов и протекания химической реакции образования соединения в расплаве. При образовании хромита никеля можно выделить следующие этапы: растворение исходных оксидов (NiO , Cr_2O_3) в расплаве растворителя; их перевод в ионное состояние с последующим образованием хромита никеля. Основными технологическими факторами, влияющими на процесс синтеза, являются природа расплавного растворителя и его концентрация, температура и время синтеза.

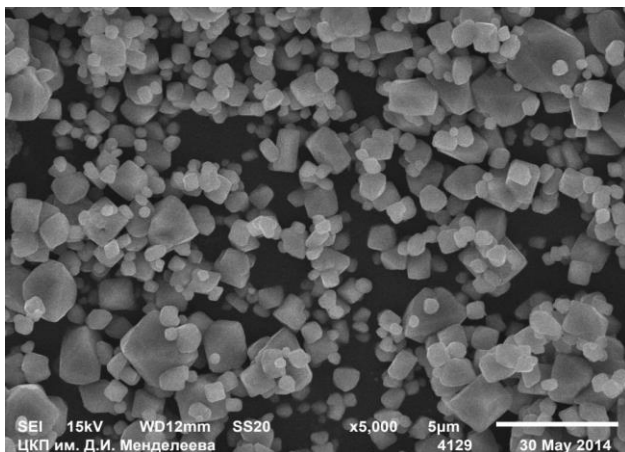
Для выбора расплавного растворителя проводили спонтанную кристаллизацию из расплавов NaCl , NaHCO_3 , CaCl_2 , Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, имеющих различную температуру плавления, при соотношении 70 мас. % NiCr_2O_4 - 30 мас. % расплавного растворителя. Установлено, что $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ не эффективен в качестве расплавного растворителя, так как не образуется кубический хромит никеля. В расплавных растворителях NaCl , NaHCO_3 , CaCl_2 , Li_2MoO_4 успешно формируется хромит никеля черного цвета с характерным октаэдрическим габитусом (рис. 1).



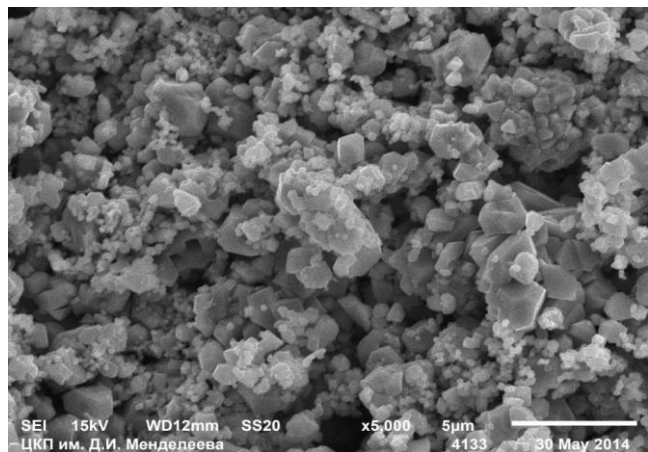
1



2



3



4

Рис. 1. СЭМ изображения образцов NiCr_2O_4 , синтезированных при спонтанной кристаллизации из различных расплавных растворителей: NaHCO_3 (1), NaCl (2), Li_2MoO_4 (3), CaCl_2 (4) при 950°C

По данным РФА при спонтанной кристаллизации образуется NiCr_2O_4 с кристаллической структурой шпинели (хромоникелевая шпинель); пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. Химический состав хромита никеля по данным рентгенофлуоресцентного анализа соответствует формуле NiCr_2O_4 , а компоненты расплавных растворителей (NaCl , NaHCO_3 , CaCl_2 , Li_2MoO_4) не входят в химический состав кристаллов (рис. 2). Для дальнейших исследований в качестве эффективного расплавного растворителя выбран хлорид натрия NaCl .

Для определения оптимального содержания расплавного растворителя проведено исследование влияния содержания растворителя NaCl на процесс синтеза при $T = 950^\circ\text{C}$. Установлено, что при спонтанной кристаллизации во всем диапазоне составов, содержащих 10%, 30%, 40%, 60%, 70 мас. % расплавного растворителя NaCl , образуется хромоникелевая шпинель NiCr_2O_4 октаэдрического габитуса (рис. 3) с основными рентгеновскими рефлексами $1,598\text{\AA}$, $2,502\text{\AA}$, $2,936\text{\AA}$, соответствующим

структурному типу шпинели (Fd3m), по данным рентгенофлюоресцентного анализа NaCl не входит в состав кристаллов.

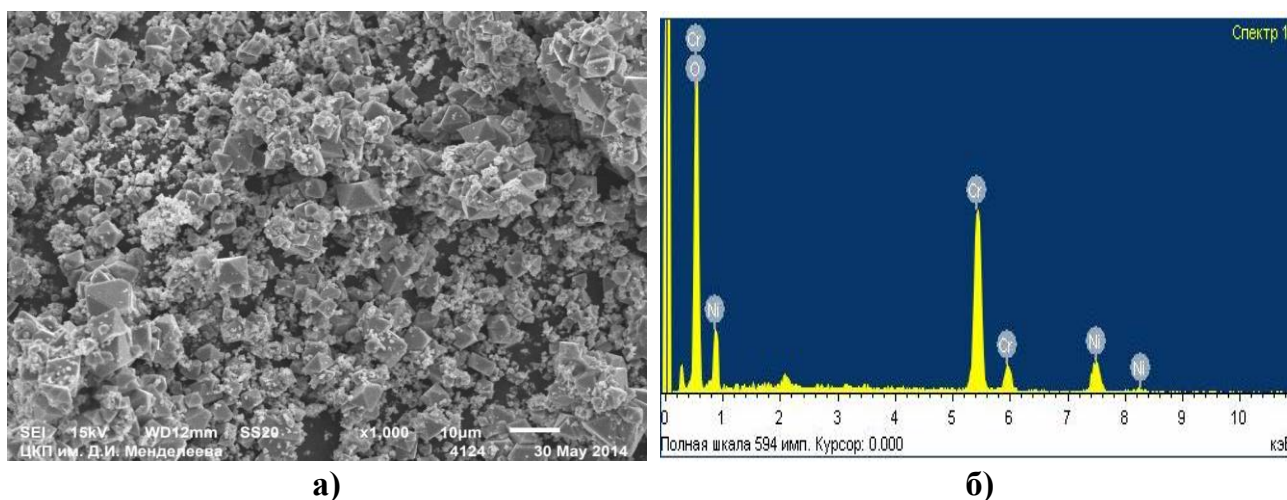


Рис. 2. а) СЭМ изображение NiCr_2O_4 , синтезированного спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве NaCl, б) элементный состав NiCr_2O_4 , синтезированного спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве NaCl

Сопоставление данных РФА в концентрационном ряду 10-70 мас. % расплавного растворителя NaCl показало (рис. 4), что максимальная интенсивность рентгеновских рефлексов наблюдается при содержании расплавного растворителя 30 мас. %, данная концентрация выбрана оптимальной.

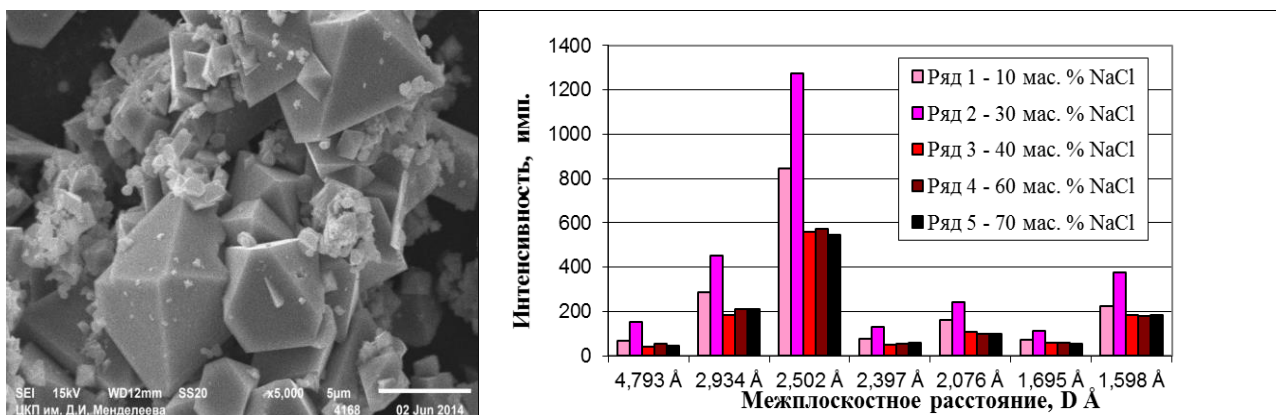


Рис. 3. СЭМ изображение NiCr_2O_4 , синтезированного при 950 °С, 30% масс. NaCl

Рис. 4. Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов NiCr_2O_4 от содержания расплавного растворителя NaCl

Температура спонтанной кристаллизации при синтезе хромита никеля имеет существенное влияние и может служить одним из факторов управления размером частиц. Изучение процесса спонтанной кристаллизации проводили на составе 70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl в диапазоне температур от 900 °С до 1225 °С. Во всем диапазоне 900 °С до 1225 °С образуется хромит никеля с кристаллической структурой шпинели (хромоникелевая шпинель), имеющую кубическую сингонию, простран-

ственную группу $Fd3m$, основные рентгеновские рефлексы $1,597\text{\AA}$, $2,498\text{\AA}$, $2,930\text{\AA}$ (табл. 1), которые по интенсивности отличаются незначительно.

Таблица 1. Индексы (hkl), интенсивность (I) и межплоскостные расстояния (D, Å), параметр элементарной ячейки (a) и рентгеновская плотность (ρ) NiCr_2O_4 в зависимости от температуры спонтанной кристаллизации

№	hkl	900 °C		1050 °C		1150 °C		1225 °C	
		I, имп.	D, Å	I, имп.	D, Å	I, имп.	D, Å	I, имп.	D, Å
1	111	32,3	4,803	38,6	4,806	38,0	4,677	35,7	4,663
2	220	159,5	2,940	158,7	2,941	10,2	2,893	144,9	2,887
3	311	462,4	2,506	528,7	2,506	443,2	2,471	425,1	2,467
4	222	47,2	2,404	47,0	2,401	31,3	2,369	35,2	2,366
5	400	102,9	2,079	21,5	2,078	16,8	2,054	79,9	2,052
6	422	42,6	1,697	49,7	1,696	41,3	1,682	52,8	1,680
7	511	152,1	1,600	161,3	1,599	155,9	1,587	148,6	1,585

При оценке параметров элементарной ячейки и плотности хромита никеля, синтезированного при различных температурах (табл. 2), установлено, что с возрастанием температуры параметр элементарной ячейки уменьшается от $8,316\text{\AA}$ (900 °C) до $8,185\text{\AA}$ (1225 °C), а плотность возрастает от $5,233\text{ г/см}^3$ (900 °C) до $5,490\text{ г/см}^3$ (1225 °C). Экспериментальная плотность синтезированного NiCr_2O_4 составила $\rho = 5,2659 \pm 0,0027\text{ г/см}^3$.

Таблица 2. Параметр элементарной ячейки (a) и рентгеновская плотность (ρ) NiCr_2O_4 в зависимости от температуры спонтанной кристаллизации (T)

T, °C	900	1050	1150	1225
a, Å	8,316	8,314	8,198	8,185
ρ, г/см ³	5,233	5,238	5,463	5,490

При исследовании влияния температуры на формирование хромита никеля при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве проведена оценка гранулометрического состава кристаллических порошков. В исследуемом диапазоне температур формируются конгломераты частиц, средний размер которых меняется незначительно и составляет $107,86\text{ мкм}$ (900 °C), $102,23\text{ мкм}$ (950 °C), $83,95\text{ мкм}$ (1000 °C), $101,99\text{ мкм}$ (1050 °C). Анализ зернового состава порошков показал, что выход фракции 40-100 мкм, которая необходима для газопламенного напыления, возрастает с увеличением температуры от 22,50 мас. % до 32,80 мас. % (табл. 3).

**Таблица 3. Выход фракции 40-100 мкм NiCr₂O₄
в зависимости от температуры синтеза**

Температура синтеза, °С	900	950	1000	1050
Выход фракции 40-100 мкм, мас. %	22,5	24,75	32,8	31,36

Для увеличения выхода фракции 40-100 мкм предложено введение затравок. В качестве затравочных кристаллов использовали мелкую фракцию NiCr₂O₄ (менее 40 мкм). Для определения оптимального количества затравок проведено исследование синтеза (температура 950 °С, содержание растворителя 30% NaCl) при различном содержании затравок (10, 15, 20, 25, 30 мас. %). Данные ситового анализа кристаллических порошков хромита никеля показали (табл. 4), что выход фракции 40-100 мкм возрастает до 59 мас. % при содержании затравок 20 мас. % (рис. 5а).

**Таблица 4. Распределение частиц NiCr₂O₄ по фракциям при
различном содержании затравок**

	10%		15%		20%		25%		30%	
	м, г	%	м, г	%	м, г	%	м, г	%	м, г	%
затравки	6,66		10,58		15,00		20,00		25,71	
< 40	27,00	46,07	26,30	50,77	19,70	33,08	36,10	54,53	29,70	41,65
40-100	27,60	47,09	23,10	44,59	35,30	59,27	26,80	40,48	36,60	50,91
100-160	1,30	2,21	0,90	1,73	1,05	1,76	1,10	1,66	1,60	2,24
> 160	2,70	4,60	1,50	2,90	3,50	5,87	2,20	3,32	3,40	4,77

При дальнейшем увеличении затравок до 30% происходит снижение до 50%, поэтому оптимальным является концентрация затравок 20 мас. %. Анализ соотношения введенных затравок и количества фракции менее 40 мкм показывает, что существенно на мелкую фракцию введение затравок влияние не оказывает (рис. 5б).

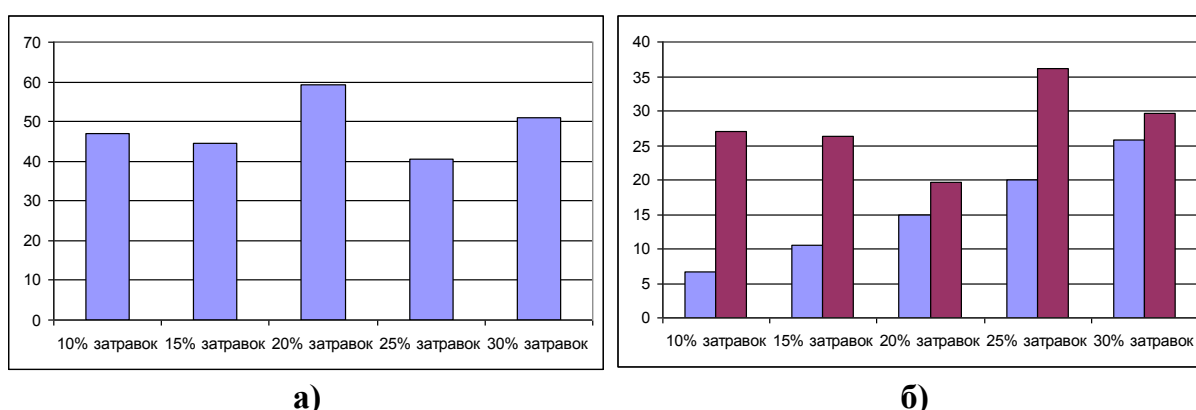


Рис. 5. а) Зависимость выхода фракции 40-100 мкм от концентрации затравок, б) сравнение массы добавляемых затравок с массой мелкой фракции в зависимости от концентрации затравок

На основании исследований предложена эффективная методика получения кристаллических порошков хромоникелевой шпинели спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве (табл. 5), позволяющая снизить температуру синтеза с 1720 °С

до 950 °С, уменьшить продолжительность синтеза со 100 часов до 6 часов по сравнению с высокотемпературным синтезом по ТУ-14-207-60-91 (УкрНИИО, г. Харьков).

Таблица 5. Сравнение технологических характеристик получения хромита никеля по высокотемпературному синтезу (ТУ-14-207-60-91) и низкотемпературному синтезу спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве

	Высокотемпературный синтез (ТУ-14-207-60-91)	Низкотемпературный синтез
Оборудование	Газовая печь	Муфельная печь
Температура процесса, °С	1720	950
Выход на режим, час	46	2
Выдержка, час	10	2
Охлаждение, час	44	4
Время синтеза, час	100	8
Дополнительные операции	Помол	-
	Отмывка в HCl от примесей железа	Отмывка в H ₂ O для удаления NaCl
В разработанной методике синтеза спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве предусмотрено использование фракции менее 40 мкм в качестве затравок, а также для получения покрытий по лакокрасочной технологии		

По разработанной низкотемпературной технологии получены и испытаны опытные партии кристаллических порошков NiCr₂O₄ для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель», получаемых плазменным методом (ПАО РКК «Энергия») и по лакокрасочной технологии (АО «Композит»).

Четвертая глава – исследование морфологии хромоникелевой шпинели NiCr₂O₄ синтезированной методом спонтанной кристаллизации. Для кристаллических порошков существенное значение имеет их морфология, которая зависит от способа получения и определяется пространственной группой симметрии. Хромоникелевая шпинель принадлежит к кубической сингонии и имеет группу Fd3m. Визуализация морфологии кристаллов хромита никеля, синтезированного из раствора в расплаве NaCl, проведена с использованием компьютерного моделирования форм ограничения на основе данных рентгенофазового анализа и кристаллохимических характеристик соединения (табл.6). При построении установлено (табл. 6), что для хромита никеля NiCr₂O₄ со структурным типом шпинели при кристаллизации из расплава хлорида натрия наиболее характерны гранные формы: октаэдры с индексами (111, 222), куб (400), ромбододекаэдр (220), тетрагонтриоктаэдры (311, 511, 422), а также возможны их комбинации.

Сопоставление компьютерного моделирования морфологии с данными электронной микроскопии показало, что при спонтанной кристаллизации хромита никеля из расплава NaCl основной простой формой ограничения являются октаэдры, присутствуют также тетрагонтриоктаэдр и комбинированные формы октаэдр + куб (рис. 6), что соответствует пространственной группе шпинели $Fd\bar{3}m$ и определяет изометрическую форму частиц.

Таблица 6. Межплоскостные расстояния (D, Å), индексы Миллера (hkl), интенсивность (I) и формы ограничения $NiCr_2O_4$

№	hkl	D, Å	I	Форма ограничения
1	111	4,797	126	октаэдр
2	220	2,943	331	ромбододекаэдр
3	311	2,509	999	тетрагонтриоктаэдр
4	222	2,404	68	октаэдр
5	400	2,080	192	Куб
6	422	1,698	82	тетрагонтриоктаэдр
7	511	1,601	273	тетрагонтриоктаэдр

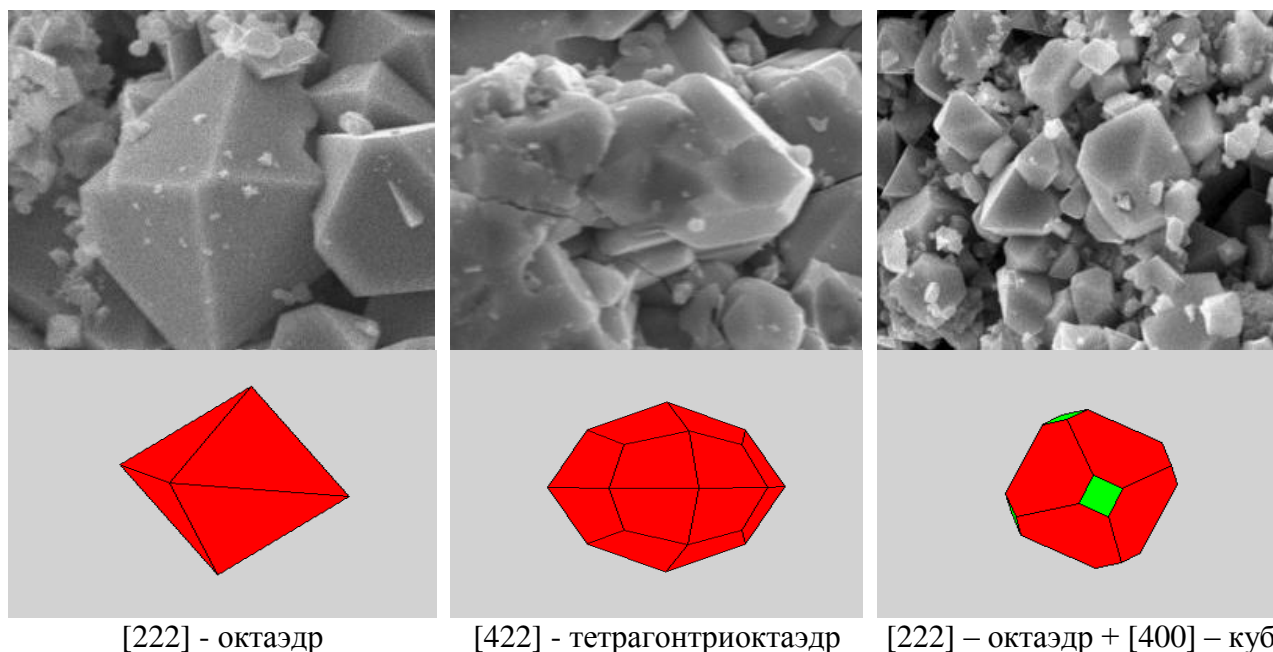


Рис. 6. СЭМ изображения и моделированные формы ограничения $NiCr_2O_4$

Пятая глава – исследование спектральных характеристик кристаллических порошков $NiCr_2O_4$, синтезированных методом спонтанной кристаллизации. Приведены результаты исследования спектральных характеристик хромоникелевой шпинели $NiCr_2O_4$: инфракрасные спектры и спектры диффузного отражения.

Исследование инфракрасных спектров хромоникелевой шпинели $NiCr_2O_4$ в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} позволило установить 14 характеристических полос поглощения, которые определяются наличием группировок $[NiO_4]^{6-}$ и $[CrO_6]^{9-}$ в

кристаллической структуре NiCr_2O_4 , наиболее интенсивными полосами являются $493,09\text{ см}^{-1}$ (0,375) и $617,07\text{ см}^{-1}$ (0,404).

Существенное значение для функциональных свойств хромоникелевой шпинели как материала с высокой излучательной способностью имеют спектры диффузного отражения, которые исследовали в диапазоне 320-1080 нм. Установлено, что синтезированная спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве хромоникелевая шпинель имеет низкий коэффициент диффузного отражения (КДО), который составляет от 2,65 до 4,81%, что и определяет ее высокую степень черноты, обеспечивая возможность использования для покрытий класса «истинный поглотитель».

Шестая глава – получение, свойства и применение покрытий на основе кристаллических порошков хромита NiCr_2O_4 . Исследовано получение покрытий на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 , синтезированных спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве NaCl , методом плазменного напыления, по лакокрасочной технологии и стекловидных покрытий (глазури).

Методом плазменного напыления на ПАО РКК «Энергия» на основе синтезированного хромита никеля с размером частиц 40-100 мкм получены равномерные и адгезионно-прочные покрытия (рис.7), пригодные для терморегулирующих покрытий типа «истинный поглотитель». При исследовании микроструктуры поверхности покрытия установлено, что при напылении кристаллы NiCr_2O_4 формируют сплошное покрытие, частицы хромита никеля подвергаются оплавлению (рис.8).



Рис. 7. Внешний вид покрытия на основе синтезированного хромита никеля (плазменное напыление)

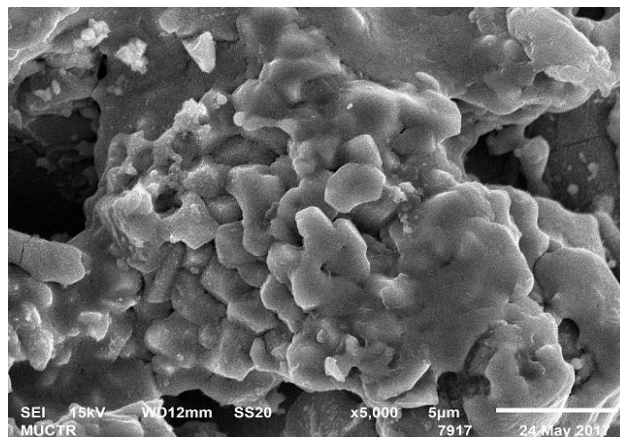


Рис. 8. СЭМ изображение поверхности покрытия на основе синтезированного хромита никеля NiCr_2O_4 (плазменное напыление)

Покрытие имеет высокую степень равномерности, что подтверждено результатами исследования рельефа поверхности с помощью конфокальной микроскопии (рис.9).

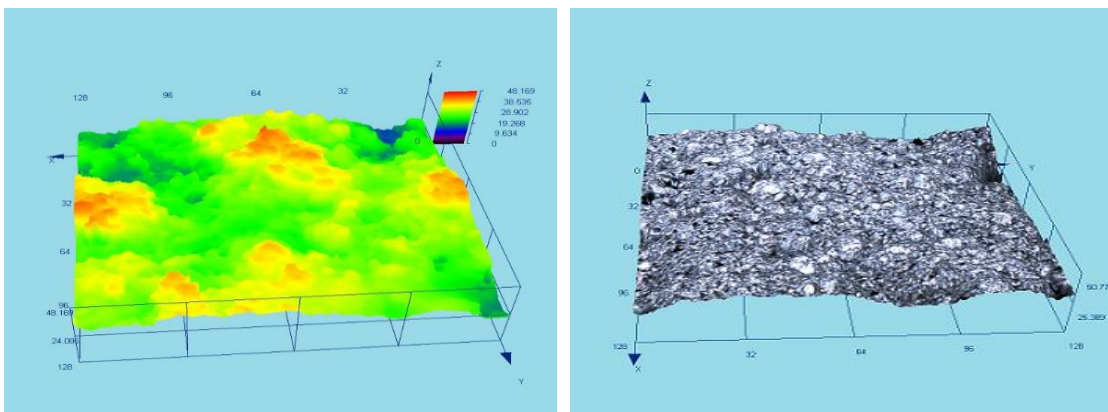


Рис. 9. Морфология поверхности покрытия (плазменное напыление) на основе NiCr_2O_4 (конфокальная микроскопия)

На предприятии ПАО РКК «Энергия» проведены испытания по определению основных характеристик покрытия на основе NiCr_2O_4 . Установлено, что покрытия имеют характеристики: толщина от 80 до 160 мкм, коэффициент излучения от $\varepsilon = 0,87$ при температуре 800 °С до $\varepsilon = 0,82$ при температуре 1500 °С, соответствуют по физико-химическим свойствам требованиям ОСТ 92-0929-89 «Покрытие с высокой излучательной способностью. Марки и технические требования». Выпущена нормативно-техническая документация на порошок хромоникелевой шпинели ТУ 2610-018-02066492-2016 «Хромоникелевая шпинель для терморегулирующих покрытий».

На АО «Композит» на основе синтезированного NiCr_2O_4 изготовлена эмаль черного цвета, которой присвоена марка ЭКОМ-14. Методом лакокрасочной технологии получены равномерные покрытия черного цвета, которые имеют воспроизводимый, высокий коэффициент излучения ($\varepsilon = 0,929-0,931$) и коэффициент поглощения ($A_s = 0,948-0,949$). Исследование воздействия протонного и электронного облучения на покрытия показали высокую сохранность значений коэффициентов: после облучения изменение A_s составило 0,4%, изменение ε составило 0,9%, что позволяет использовать их в качестве терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель».

Исследование возможности применения, синтезированного NiCr_2O_4 в качестве термостойкого керамического пигмента черного цвета, показало, что на фарфоровой массе S-6110 и глазурях S-2145, S-2128 могут быть получены черные стекловидные покрытия (глазури) с коэффициентом диффузного отражения от 2,65 до 4,81% в диапазоне 320-1080 нм. Определена оптимальная концентрация в композиции для формирования черного цвета, которая составила 6 мас. % хромита никеля.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве формируется хромит никеля NiCr_2O_4 со структурой шпинели. Основными тех-

нологическими факторами, влияющими на процесс, являются: природа расплавленного растворителя (NaCl , NaHCO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CaCl_2 , Li_2MoO_4) и его концентрация (10%-70%), температура (950-1250 °С) и время синтеза (6-8) час.

2. Установлено, что разработанная эффективная методика получения кристаллических порошков хромита никеля для терморегулирующих покрытий спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве позволяет снизить температуру синтеза с 1720 °С до 950 °С, уменьшить продолжительность синтеза со 100 часов до 6 часов при сохранении функциональных характеристик: высокой степени черноты $\epsilon = 0,94$; зернового состава порошка 40-100 мкм - для плазменного напыления; зернового состава менее 40 мкм - для лакокрасочных технологий.

3. Установлено, что при синтезе из раствора в расплаве в диапазоне от 950 до 1250 °С образуется хромит никеля с кристаллической структурой шпинели (хромоникелевая шпинель), пространственная группа $Fd3m$, параметр ячейки $a = 8,296 \text{ \AA}$, плотность $\rho = 5,27 \text{ г/см}^3$.

4. Установлено на основании данных рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования, что при синтезе хромита никеля спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве преимущественно формируются гранные формы: октаэдр (111, 222), куб (400), ромбододекаэдр (220), тетрагонтриоктаэдр (311, 511, 422), что подтверждено данными электронной микроскопии и соответствует пространственной группе шпинели $Fd3m$.

5. Исследования спектров диффузного отражения показало: хромит никеля со структурой шпинели имеет низкий коэффициент диффузного отражения (КДО) от 2,65 % до 4,81 %, что определяет его высокую степень черноты. Получены стекловидные покрытия черного цвета (КДО от 4,02 до 6,46 %); определена оптимальная концентрация в композиции для его формирования, которая составляет 6 масс. % хромита никеля. Исследование спектральных характеристик показало, что синтезированный хромит никеля обладает высоким коэффициентом излучения и сохраняет его при высоких температурах: $\epsilon = 0,87$ при температуре 800 °С; $\epsilon = 0,82$ при температуре 1500 °С, что позволяет обеспечить эффективный лучистый теплообмен.

6. Разработаны технические условия на кристаллические порошки (ТУ 2610-018-02066492-2016) «Хромоникелевая шпинель NiCr_2O_4 для терморегулирующих покрытий», предназначенные для применения в качестве функционального материала покрытий специального назначения с высокой степенью черноты.

7. По разработанной технологии изготовлены кристаллические порошки хромита никеля и получены покрытия: методом плазменного напыления толщиной от 80 до 160 мкм и коэффициентом излучения $\varepsilon = 0,87$ на предприятии ПАО РКК «Энергия»; по лакокрасочной технологии толщиной от 80 до 150 мкм и коэффициентом поглощения солнечного излучения $A_s = 0,948$, коэффициентом излучения $\varepsilon = 0,93$ на предприятии АО «Композит», устойчивые к воздействию факторов космического пространства. Показана их эффективность в качестве терморегулирующих покрытий типа «истинный поглотитель».

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ РАБОТЫ

1. **Васильков О.О.**, Баринаова О.П., Кирсанова С.В., Марнаутов Н.А., Елфимов А.Б. Керамические пигменты черного цвета на основе хромоникелевой шпинели $NiCr_2O_4$ // Стекло и керамика. 2017. №7. июль С.14-18.
Vasil'kov O.O., Barinova O.P., Kirsanova S.V., Marnautov N.A., Elfimov A.B. Ceramic black pigments based on chromium-nickel spinel $NiCr_2O_4$ // Glass and Ceramics. 2017. Vol. 74. Nos. 7-8. November. P.236-239. (WoS, Scopus)
2. **Васильков О.О.**, Баринаова О.П., Кирсанова С.В., Елфимов А.Б., Марнаутов Н.А. Влияние температуры на синтез спонтанной кристаллизацией хромита никеля $NiCr_2O_4$ // Техника и технология силикатов. 2018. Т. 25. № 4. С.118-123. (CAS)
3. **Васильков О.О.**, Баринаова О.П., Силакова Е.Л., Харлова Е.В. Кристаллические порошки хромоникелевой шпинели для покрытий с высокой излучательной способностью // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2014. Т. XXVIII. №5. С.18-20.
4. **Васильков О.О.**, Баринаова О.П. Морфологические и гранулометрические особенности порошков хромита никеля $NiCr_2O_4$ при спонтанной кристаллизации // Вторая Всероссийская молодежная научно-техническая конференция с международным участием «Инновации в материаловедении» - 2015. – С.20-22.
5. **Васильков О.О.**, Баринаова О.П., Просвириков В.М., Токарь С.В. Исследование спектральных характеристик терморегулирующих покрытий на основе хромоникелевой шпинели $NiCr_2O_4$ // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2016. Т. XXX. № 7. С.19-20.
6. **Васильков О.О.**, Баринаова О.П., Елфимов А.Б., Марнаутов Н.А. Особенности инфракрасных спектров хромита никеля состава $NiCr_2O_4$ // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. 2017. Т. XXXI. №3. С.22-24.

Заказ №62

Объем 1,0 п.л.

Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева