

Васильков Олег Олегович

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

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доцент, к.т.н. О.П. Барина

Москва - 2019 год

СОДЕРЖАНИЕ:

ВВЕДЕНИЕ	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Фазообразование в системе NiO-Cr ₂ O ₃	12
1.2. Кристаллическая структура фаз в системе NiO-Cr ₂ O ₃	16
1.3. Синтез хромоникелевой шпинели NiCr ₂ O ₄	18
1.4. Свойства хромоникелевой шпинели NiCr ₂ O ₄	32
1.4.1. Рентгеноструктурные характеристики NiCr ₂ O ₄	32
1.4.2. Спектральные и оптические свойства NiCr ₂ O ₄	34
1.4.3. Термодинамические свойства NiCr ₂ O ₄	37
1.4.4. Магнитные свойства NiCr ₂ O ₄	39
1.5. Функциональные материалы на основе хромоникелевой шпинели	41
1.5.1. Керамические пигменты высокой термостойкости.....	41
1.5.2. Магнитные материалы.....	43
1.5.3. Каталитические материалы.....	43
1.5.4. Материал для чувствительного электрода в потенциометрическом датчике по определению концентрации оксидов азота.....	44
1.5.5. Материалы для покрытий металлических затворов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).....	44
1.6. Терморегулирующие покрытия с высокой излучательной способностью для ракетно-космической техники	46
1.6.1. Классификация пигментов и терморегулирующих покрытий (ТРП) на их основе.....	46
1.6.2. Методы нанесения терморегулирующих покрытий (ТРП)...	50
1.6.3. Применение терморегулирующих покрытий.....	62
1.6.4. Терморегулирующие покрытия на основе хромита никеля..	68
1.7. Заключение по обзору литературы.....	70
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	72

2.1. Исходные реактивы.....	72
2.2. Методы синтеза кристаллических порошков NiCr_2O_4	73
2.3. Методики формирования покрытий на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4	77
2.3.1. Методика формирования покрытий на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 плазменным напылением.....	77
2.3.2. Методика формирования покрытий на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 по лакокрасочной технологии.....	79
2.3.3. Методика получения стекловидных покрытий (глазури) на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4	80
2.4. Физико-химические методы анализа и исследований.....	82
3. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ ШПИНЕЛИ NiCr_2O_4 МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ.....	85
3.1. Исследование влияния химической природы расплава-растворителя на спонтанную кристаллизацию NiCr_2O_4	85
3.2. Исследование влияния содержания растворителя NaCl на спонтанную кристаллизацию NiCr_2O_4	100
3.3. Исследование влияния температуры на спонтанную кристаллизацию NiCr_2O_4	116
3.4. Исследование влияния затравок на спонтанную кристаллизацию NiCr_2O_4	131
3.5. Описание методики получения кристаллических порошков хромита никеля NiCr_2O_4 спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве.....	134
4. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ ШПИНЕЛИ NiCr_2O_4, СИНТЕЗИРОВАННОЙ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.....	139
5. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ NiCr_2O_4, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ	145
5.1. Исследование инфракрасных спектров хромита никеля NiCr_2O_4 ...	145
5.2. Исследование спектров диффузного отражения хромита никеля NiCr_2O_4	150

6. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ХРОМИТА НИКЕЛЯ NiCr₂O₄.....	151
6.1. Получение, свойства и применение покрытий на основе хромита никеля NiCr ₂ O ₄ , нанесенных плазменным напылением.....	151
6.2. Получение, свойства и применение покрытий на основе хромита никеля NiCr ₂ O ₄ , нанесенных по лакокрасочной технологии.....	161
6.3. Получение, свойства и применение стекловидных покрытий (глазури) на основе хромита никеля NiCr ₂ O ₄	165
ВЫВОДЫ.....	177
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	179
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	192
Приложение 1. Технические условия (ТУ 2610-018-02066492-2016) «Хромоникелевая шпинель для терморегулирующих покрытий».....	192
Приложение 2. Акт о практическом использовании результатов диссертационной работы (ПАО РКК «Энергия»).....	193
Приложение 3. Акт о практическом использовании результатов диссертационной работы (АО «Композит»).....	196

ВВЕДЕНИЕ.

Актуальность темы

Современное развитие науки и техники требует создания материалов с различными функциональными свойствами. Техническая привлекательность хромита никеля обусловлена возможностью его применения в качестве полупроводниковых [1], ферромагнитных [1], магнитострикционных [1] каталитических [2] и керамических пигментных материалов [3]. Особый интерес представляет кубическая полиморфная модификация NiCr_2O_4 , имеющая кристаллическую структуру шпинели [4] (хромоникелевая шпинель), благодаря использованию в качестве материала для покрытия радиаторов космических аппаратов, холодильников-излучателей и отражателей ядерных электрогенераторов, работающих в высоком вакууме [5,6]. 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 [1] 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» по импортозамещению инновационноёмких технологий.

Цель 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, фазовой 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 кристаллических 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 экспериментальная установка 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 $Fd\bar{3}m$;

- 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 $\epsilon = 0,93$, устойчивые к воздействию факторов космического пространства (акт № 0603-31).

Положения, выносимые на защиту

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

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

3. Результаты исследования спектральных характеристик хромита никеля со структурой шпинели.

4. 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:

- Десятым 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.;
- Двенадцатым Международном Конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016», Москва, 18-21 октября 2016 г.;
- Тринадцатым 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 образования и науки Российской Федерации.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертационная работа соответствует паспорту специальности научных работников **05.17.11. – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»** охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для разработки и производства тугоплавких и неметаллических материалов, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой физико-химических принципов технологии материалов, научные исследования физико-химических свойств материалов и изделий в диссертационной работе:

- Разработана низкотемпературная методика синтеза спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве кристаллических порошков хромоникелевой шпинели (область исследования п. 1.2.)

- Исследованы спектральные характеристики в видимой, инфракрасной области, коэффициенты излучения и поглощения солнечного излучения хромита никеля NiCr_2O_4 (область исследование п. 1.2.)

- Исследованы функциональные свойства терморегулирующих покрытий на основе хромоникелевой шпинели (область исследования п. 1.4.)

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

1.1. Фазообразование в системе NiO-Cr₂O₃.

Исследования процессов фазообразования в системах Cr-Ni-O проводились с 50-х годов XX века. В известном справочнике Торопова Н.А. указано, что диаграмма состояния NiO-Cr₂O₃ не построена [7]. Однако установлено образование хромоникелевой шпинели состава NiCr₂O₄ [7].

В работе [8] при исследовании процессов, протекающих в результате окисления поверхности Cr-Ni сплава установлено образование двойного окисла никеля и хрома с содержанием хрома до 6 ат. % и шпинели NiCr₂O₄.

Дальнейшие исследования системы Cr-Ni-O [8] позволили построить тройные диаграммы состояния при температурах 1000 °C ($P_{O_2}=1$ атм), 1600 °C и 1727 °C (рис. 1.1 а – рис.1.1 б). Выявлены области существования как чистого NiCr₂O₄, так и его смесей с оксидами хрома и никеля. Исследование бинарной системы Cr₂O₃-NiO рентгеновскими методами анализа также показало существование в этой системе единственного соединения NiCr₂O₄.

На основании диаграмм (O-Ni) и (O-Cr) с использованием термодинамических данных проведено моделирование диаграммы состояния бинарной системы Cr₂O₃-NiO при различных парциальных давлениях кислорода (рис.1.2). Отмечено, что растворимость оксидов хрома и никеля в NiCr₂O₄ мала при температуре 1100 °C.

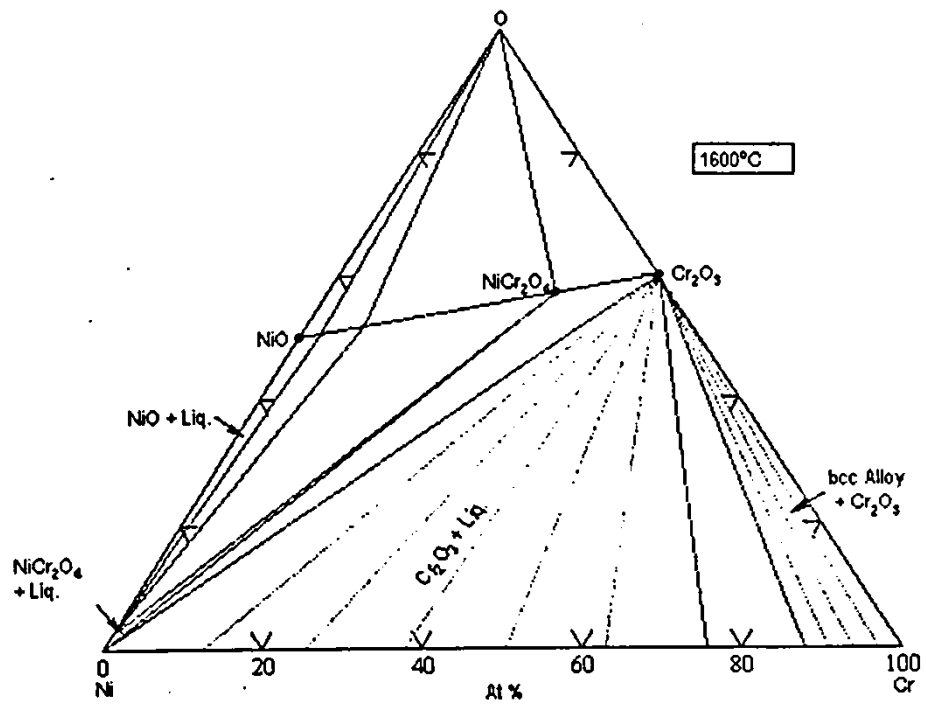


Рис.1.1 а). Тройная диаграмма состояния Ni-Cr-O при температуре 1600 °С.

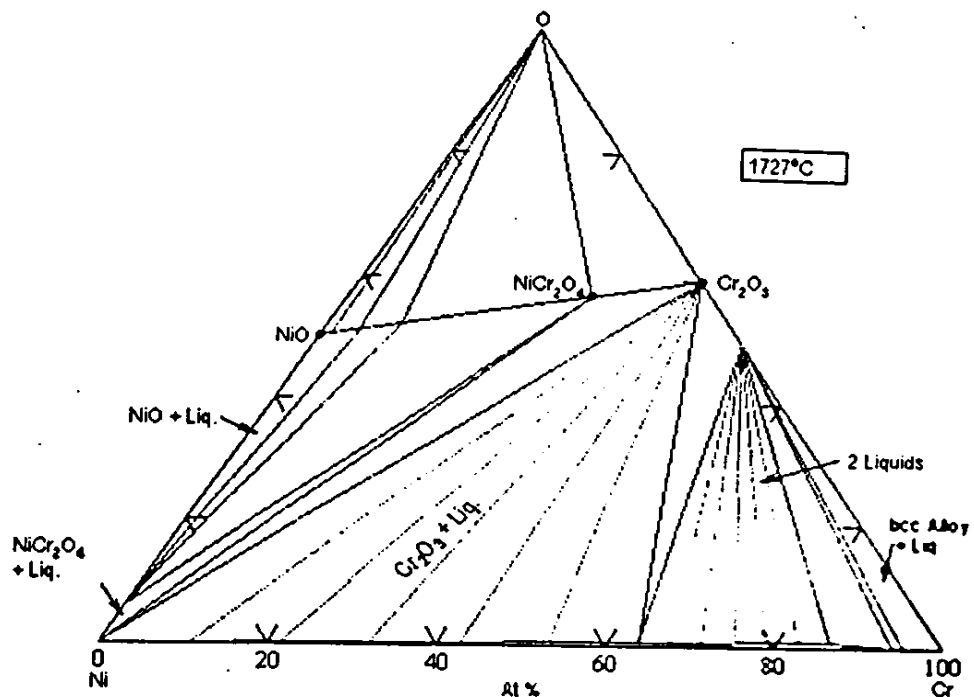


Рис.1.1 б). Тройная диаграмма состояния Ni-Cr-O при температуре 1727 °С.

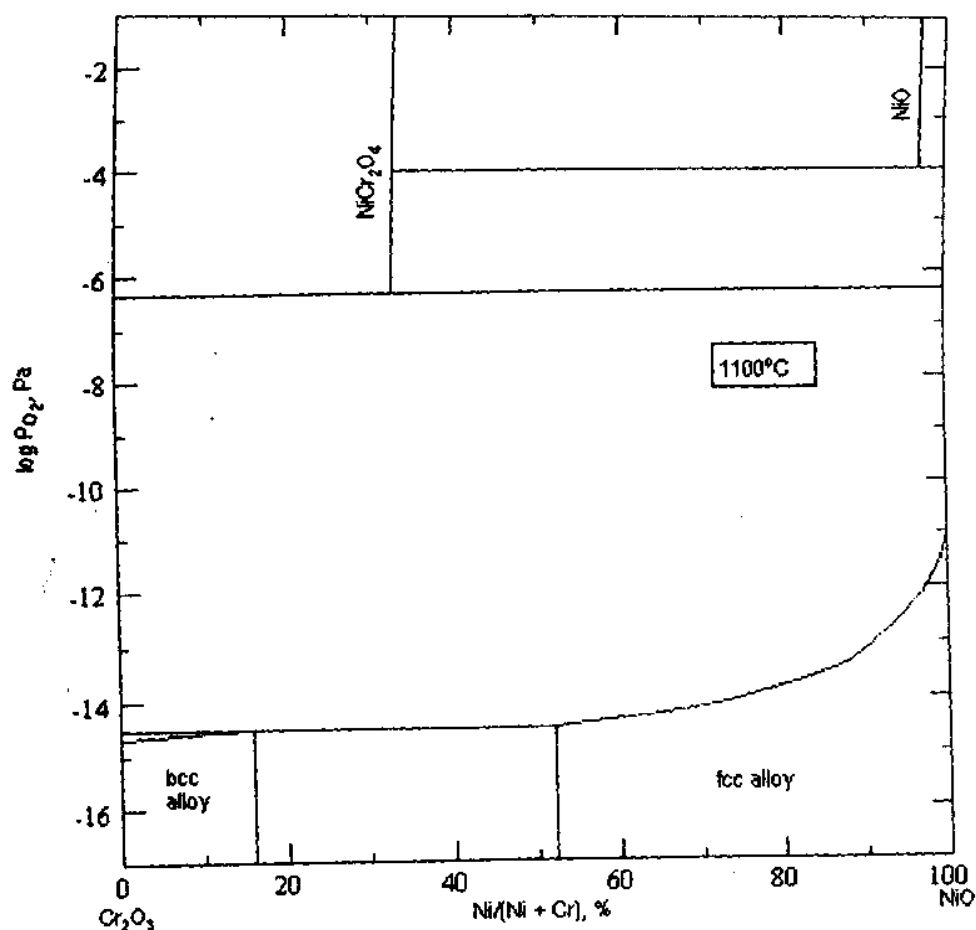


Рис. 1.2. Диаграмма состояния системы Cr_2O_3 – NiO при различных парциальных давления кислорода.

Для хромита никеля была исследована возможность формирования различных сложных оксидных систем с хромитами других элементов. В настоящее время авторами [9,10] были исследованы фазовые равновесия систем (рис. 1.3 - 1.5), содержащих хромит никеля: FeCr_2O_4 - NiCr_2O_4 - CuCr_2O_4 [11,12,13], CuCr_2O_4 - ZnCr_2O_4 - NiCr_2O_4 [14], NiFe_2O_4 - NiCr_2O_4 - CuCr_2O_4 [15,16,17,18]. Данные соединения хромитов и хромито-ферритов обладают уникальным сочетанием свойств, так как являются катализаторами [19,20] в различных процессах синтеза неорганических соединений и вместе с тем обладают магнитными свойствами [1].

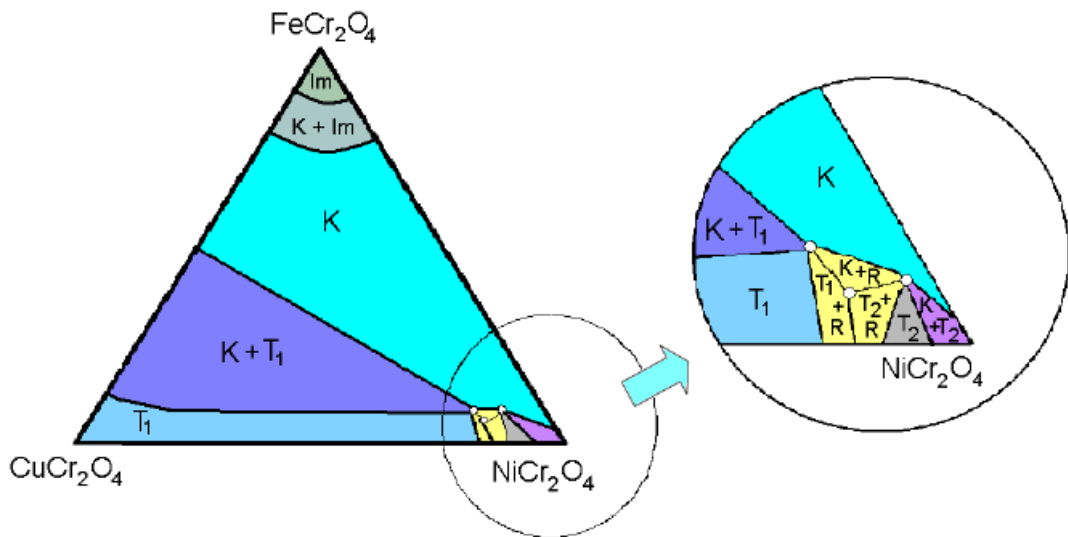


Рис. 1.3. Фазовое равновесие в системе твердых растворов FeCr_2O_4 - NiCr_2O_4 - CuCr_2O_4 .

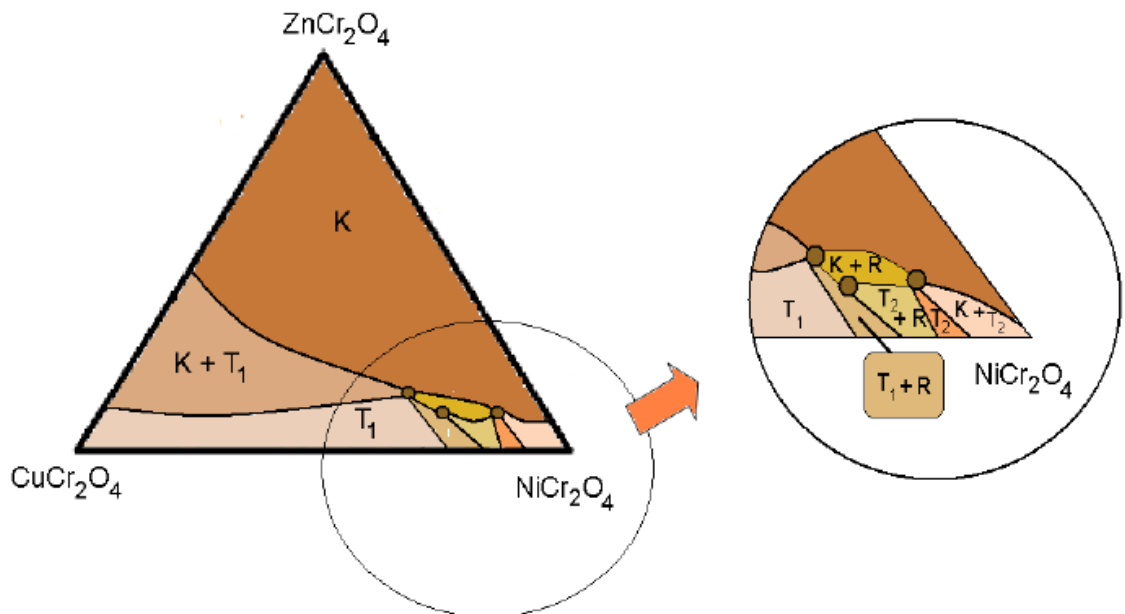


Рис. 1.4. Фазовое равновесие в системе твердых растворов CuCr_2O_4 - ZnCr_2O_4 - NiCr_2O_4 .

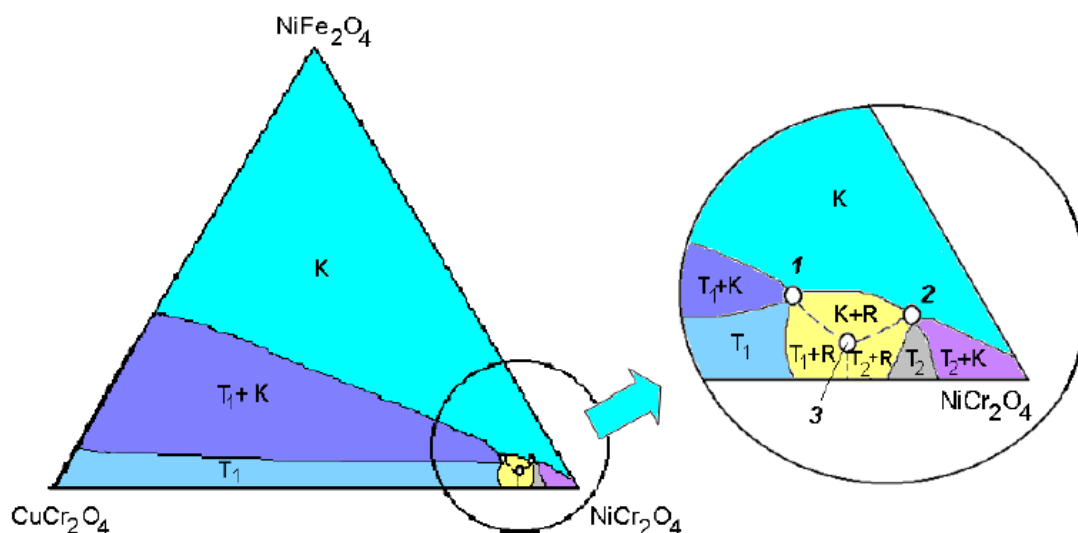


Рис. 1.5. Фазовое равновесие в системе твердых растворов NiFe_2O_4 - NiCr_2O_4 - CuCr_2O_4 .

1.2. Кристаллическая структура фаз в системе NiO - Cr_2O_3 .

Известно, что при атмосферном давлении хромит никеля NiCr_2O_4 имеет 3 полиморфных [21] модификации: ромбическую, тетрагональную и кубическую [22].

Модификация с ромбической структурой (пространственная группа Cmcm , карта № 21-0596) [22] существует при низких температурах (ниже 60 К) и образуется в результате искажения тетрагональной решетки.

Тетрагональная модификация NiCr_2O_4 (пространственная группа $\text{I4}_1/\text{amd}$, карта № 23-0432) [22] существует при атмосферном давлении и температуре 300-320 К (27 - 47 °С). Её образование связано с искажением решетки кубической шпинели вследствие проявления эффекта Яна-Тейллера на катионах Ni^{2+} . Тетрагональная модификация часто образуется в результате твердофазного синтеза хромоникелевой шпинели из оксидов хрома Cr_2O_3 и никеля NiO .

Кубическая модификация имеет кристаллическую структуру шпинели MgAl_2O_4 , структурный тип $\text{H } 1_1$, пространственную группу $\text{Fd}\bar{3}\text{m} (\text{O}^7_{\text{h}})$ [23,24].

Структура относится к кубической сингонии [25]. Элементарная ячейка выделяется по атомам никеля. Элементарная ячейка является гранецентрированной: ионы никеля расположены в узлах решетки, в центре

каждой грани, а также в центрах четырех из восьми малых кубов, на которые разбивается элементарная ячейка. Период повторения для этих ионов равен половине гранной диагонали. Элементарная ячейка шпинели по типу центрирования является гранецентрированной (F). Шпинели могут быть прямыми и обращенными. Для NiCr_2O_4 в приближении к прямой шпинели осуществлён подсчет числа формульных единиц, приходящихся на одну ячейку. Число формульных единиц для NiCr_2O_4 составляет $Z=8$ (табл. 1.1).

Таблица 1.1.
Число формульных единиц хромита никеля NiCr_2O_4 .

Атомы	Число атомов				
	В вершинах	На гранях	На ребрах	В объеме	Всего
Ni	$1/8 \times 8 = 1$	$1/2 \times 6 = 3$	-	4	8
Cr	-	-	-	16	16
O	-	-	-	32	32

Атомы кислорода образуют плотнейшую кубическую упаковку. Ось упаковки совпадает с осью симметрии третьего порядка. Атомы никеля в случае прямой шпинели координированы четырьмя атомами кислорода, располагающимися по вершинам тетраэдра, координационный многогранник – тетраэдр; атомы хрома окружены шестью атомами кислорода. Координационный многогранник – октаэдр (рис. 1.6).

Элементарная ячейка содержит 64 тетраэдрических (А) и 32 октаэдрических пустоты (В) (или междуузлия). Из них занято катионами (R^{+2} , R^{+3} и др.) 8А и 16В, остальные вакантны.

Параметр кубической решетки a равен 8,316 Å, число формульных единиц структуры равно 8, рентгеновская плотность составляет 5,24 г/см³ [22].

Природным минералом хромита никеля кубической модификации является редко встречающийся минерал **нихромит**. Он имеет преимущественно черный цвет, некоторые его участки могут быть окрашены в зеленый цвет, габитус октаэдрический. Минерал обладает металлическим

блеском, несовершенной спайностью и раковистым характером излома. Твердость нихромита составляет 6,0 – 6,5 по шкале Мооса. По данным минералогических баз данных основными рентгеновскими рефлексамии являются: 2,50405 (100 %), 1,46813 (44.60 %), 2,93626 (31.70 %) [22,4].

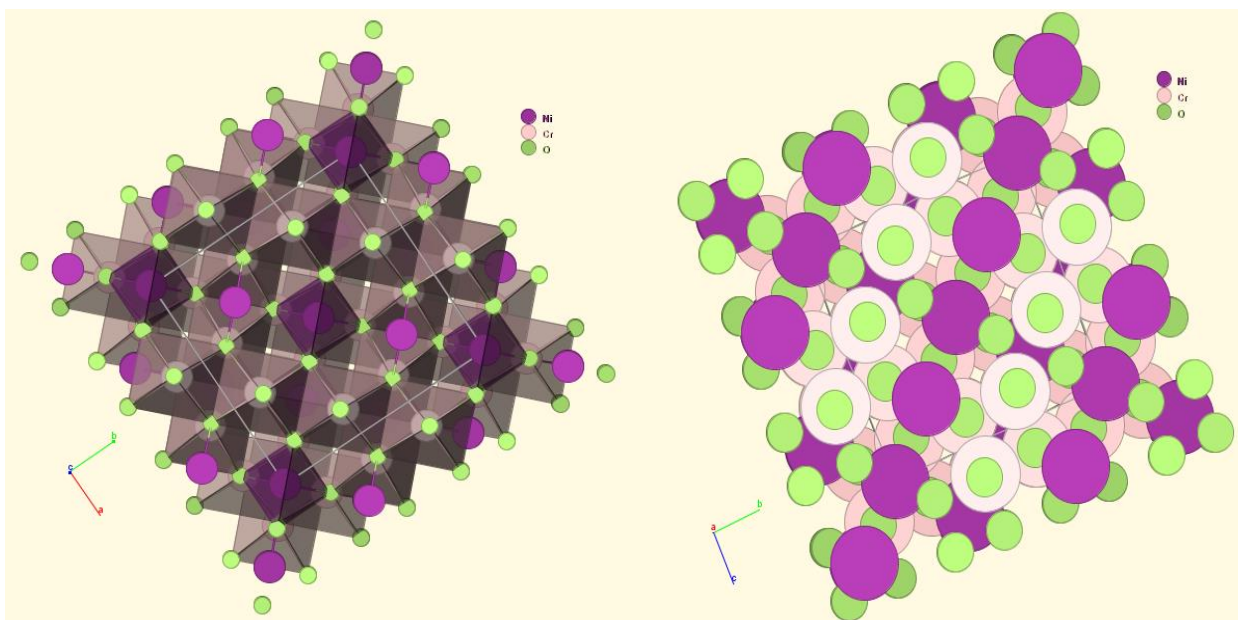


Рис.1.6. Кристаллическая структура NiCr_2O_4 .

1.3. Синтез хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 .

Обзор научно-технической литературы показал, что порошки функциональных соединений могут быть получены различными методами [26,27,28,29,30,31,32]. Методы классифицируют по среде, в которой происходит физико-химический процесс (жидкость, газ, плазма) следующим образом: осаждение в водной и неводной среде, гетерофазный синтез, золь-гель метод, криохимический метод, осаждение при сверхкритических условиях, осаждение из расплавов, осаждение в газовой фазе, осаждение в плазме или лазерном луче, электроэрозионный метод, метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Хромоникелевую шпинель получали следующими методами: методом твердофазных реакций, твердофазных реакций с минерализатором, совместным соосаждением, гидротермальным методом синтеза, по золь-гель

технологии.

Традиционным способом является получение NiCr_2O_4 **методом твердофазного синтеза по реакции:**

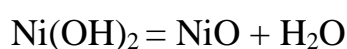


Впервые механизм твердофазного синтеза хромоникелевой шпинели был исследован в работах Будникова [33]. Установлено, что твердофазная реакция проходит только при высоких температурах в результате переноса оксида хрома через газовую фазу на поверхность оксида никеля с последующим взаимодействием.

В работе [1] смесь оксидов Cr_2O_3 и NiO , взятых в стехиометрических соотношениях, прессовали в таблетки методом сухого прессования и обжигали в течение 10 ч. на воздухе при температурах 1200 °С и 1600 °С. Полноту протекания синтеза контролировали рентгеновскими методами анализа. Отмечено присутствие следов NiO в продуктах реакции. Средний размер частиц при температуре синтеза 1600 °С больше, чем при 1200 °С. Следует отметить, что при получении NiCr_2O_4 традиционным методом образуется преимущественно тетрагональная модификация. Например, обжиг смеси оксидов [33], спрессованных в таблетки, при атмосферном давлении и температуре 1200 °С в течение 24 ч. приводит к образованию тетрагонального NiCr_2O_4 ($a=5,8340 \text{ \AA}$, $c=8,4232 \text{ \AA}$) без следов NiO или Cr_2O_3 [4]. Двухкратный обжиг смеси оксидов при температурах 900 °С и 1050 °С на воздухе в течение 60 часов также приводил к образованию тетрагонального хромита никеля NiCr_2O_4 ($a=5,84 \text{ \AA}$ и $c=8,43 \text{ \AA}$) [24]. Температура полиморфного перехода тетрагональной модификации в кубическую ($a=8,31 \text{ \AA}$) составляла 315 К (42 °С).

В работе [34] хромит никеля получали твердофазным методом, который авторы называют керамическим. Исходные оксиды гомогенизировали в агатовой ступке, брикетировали в таблетки диаметром 20 мм и подвергали термообработке циклами по 10 часов в течении 12 дней при температуре 900-1100 °С. Общая продолжительность синтеза составила 120 часов.

Методом соосаждения с последующим высокотемпературным обжигом на воздухе в течение 3-х часов при температурах от 500 °С до 1200 °С получали хромит никеля из хлоридов никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и хрома $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [35]. Растворы хлоридов сливали, контролируя pH полученного раствора на уровне 7-8 с помощью добавления NaOH или HNO_3 . Полученный осадок сушили при температуре 105 °С, перетирали, прессовали в таблетки и обжигали. Механизм образования NiCr_2O_4 можно представить следующими химическими реакциями:



Образование NiCr_2O_4 начиналось при температуре 800 °С, при температуре 900 °С исчезали следы оксида хрома Cr_2O_3 (рис.1.4). Интенсивность основных пиков шпинели на рентгенограмме увеличивалась с увеличением температуры процесса вплоть до 1200 °С. Морфологию синтезированной, хромоникелевой шпинели исследовали методом SEM микроскопии (рис.1.7). Полученная хромоникелевая шпинель имеет характерные для кубической сингонии гранные формы: в основном представлена гранная форма – октаэдр. Авторами также установлено влияние газовой среды на выход хромоникелевой шпинели.

В работе [36] показано получение хромоникелевой шпинели методом **золь-гель технологии** при взаимодействии гидроксидов, содержащих трехвалентные катионы, с растворами солей двухвалентных металлов и последующим термическим разложением при 100-600 °С.

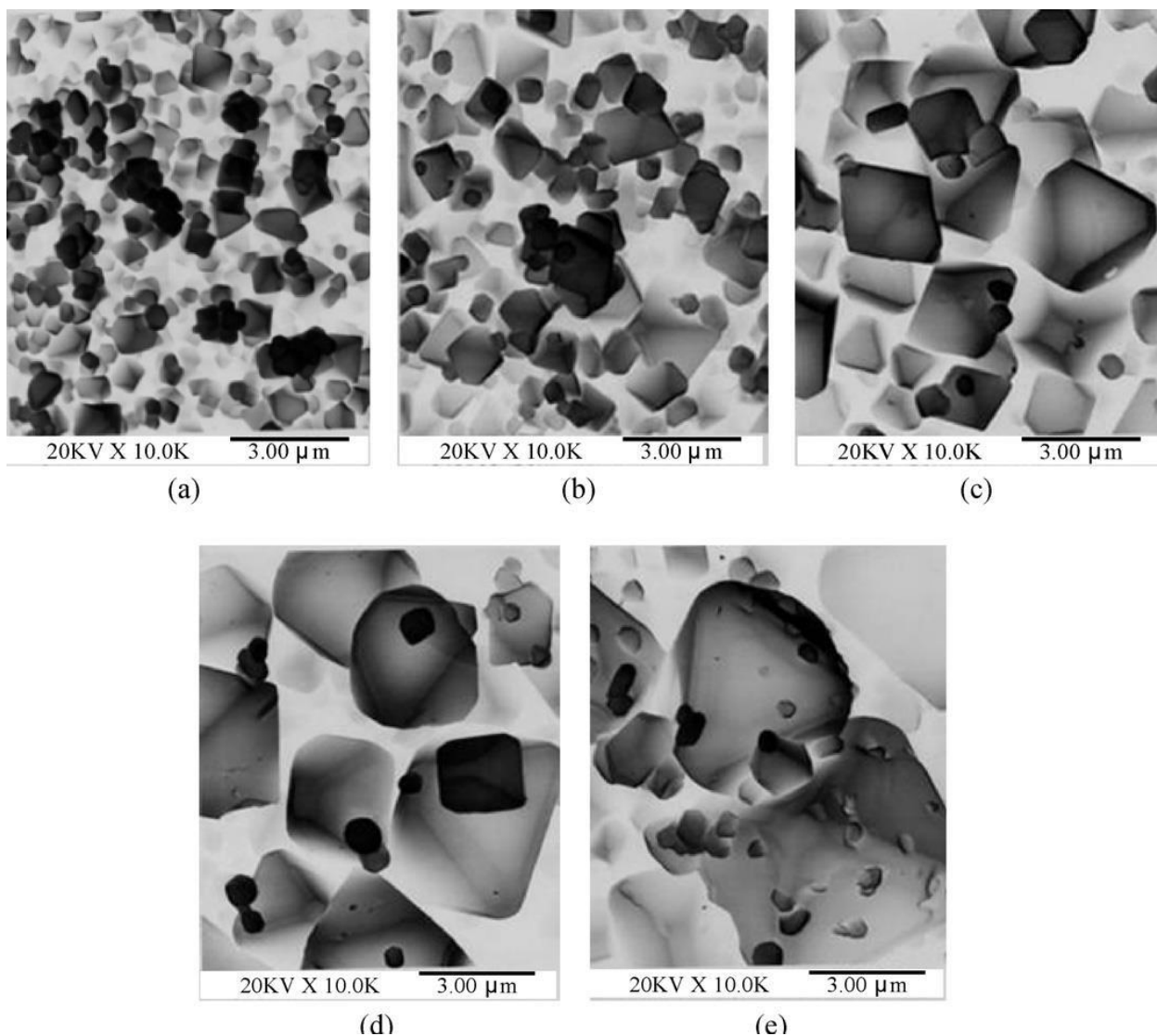


Рис.1.7. Морфология NiCr_2O_4 , полученной низкотемпературным синтезом (совместное соосложение) SEM микрофотография.

В температурном интервале $300\text{ }^\circ\text{C}$ – $350\text{ }^\circ\text{C}$ в аморфном продукте начинается образование кубической фазы хромита никеля (размер кристаллитов 25-40 нм) с пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Увеличение температуры обжига до $500\text{ }^\circ\text{C}$ способствует увеличению размеров формирующихся кристаллитов и уменьшению параметров элементарной ячейки кубических фаз.

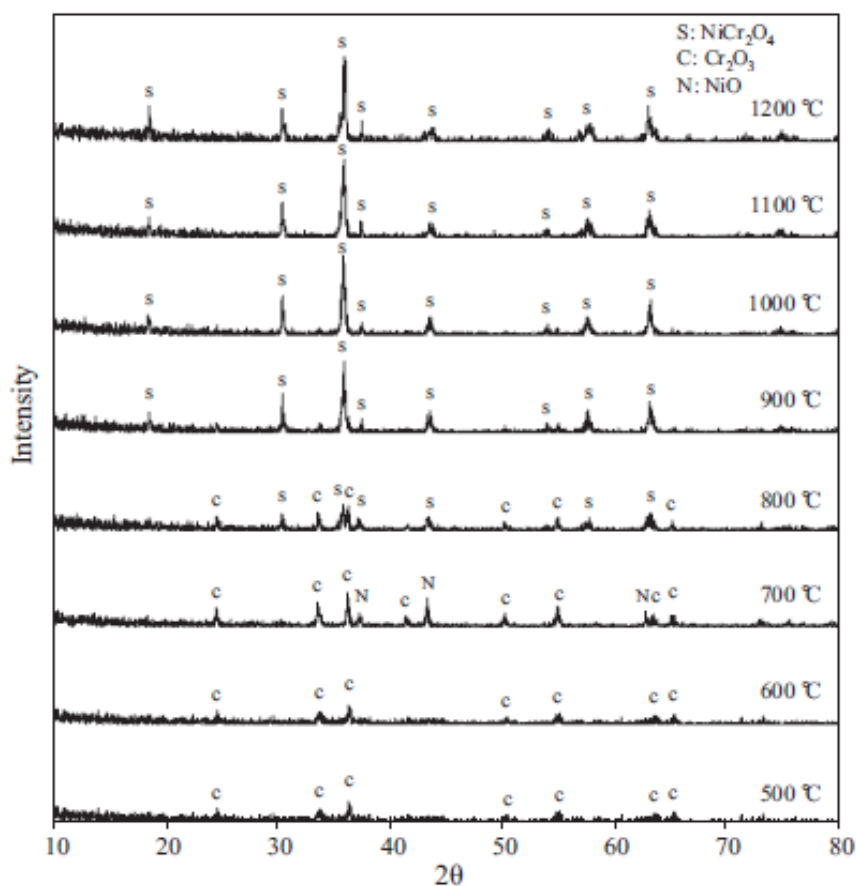


Рис. 1.8. Дифрактограммы образцов NiCr_2O_4 , спеченных при разных температурах.

Дальнейшее влияние температуры на кристаллическое строение фаз зависит от парциального давления кислорода в системе. На воздухе при температуре 600 °C кубическая фаза трансформируется в тетрагональную с увеличением массы образца на 1,8-2,5 масс. %, что может свидетельствовать об окислении части ионов Cr^{3+} . Следует отметить, что при термообработке в атмосфере азота подобный структурный переход не наблюдается вплоть до температуры обжига 1100 – 1200 °C.

Получен также хромит никеля **гидротермальным синтезом** [37]. В качестве исходных реактивов были использованы кристаллогидраты нитрат никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и кристаллогидрат нитрата хрома $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в присутствии NaOH при температуре 180-200 °C в течении 11-13 часов. Кубическая симметрия, параметр элементарной ячейки, $a = 8,297\text{Å}$, размер кристаллов 123 нм, карта 75-1728 JCPDS.

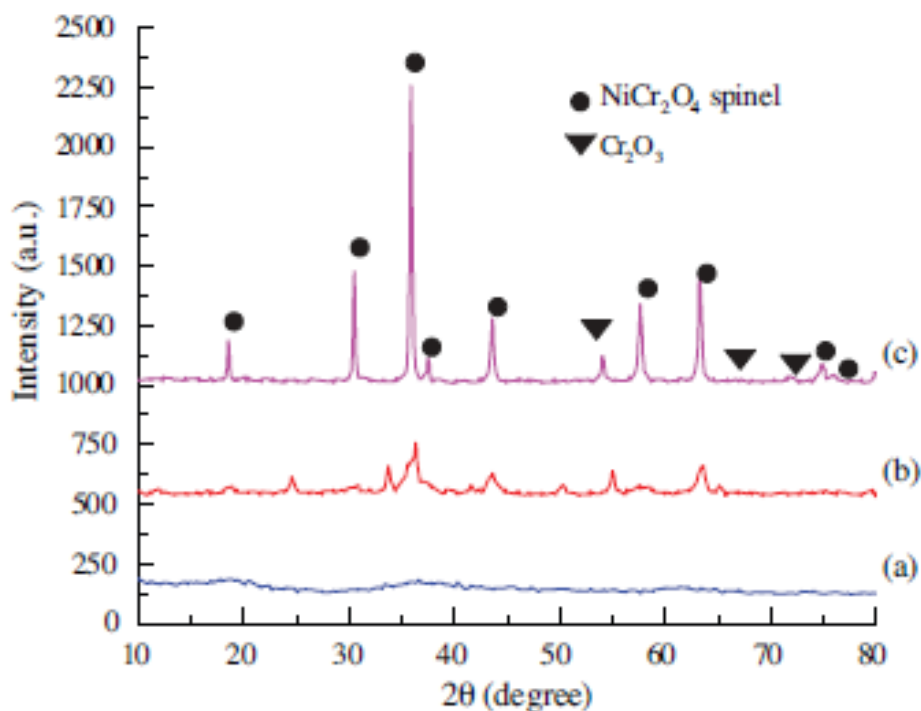


Рис. 1.9. Дифрактограмма полученного хромита никеля NiCr₂O₄: а) сушка при 110 °С, б) прокаливание при 550 °С на воздухе в течении 4 часов, с) прокаливание при 750 °С на воздухе в течении 4 часов.

Современным является метод получения NiCr₂O₄ самораспространяющимся высокотемпературным синтезом [38]. Шихту готовили из смеси порошков оксида хрома (VI) CrO₃, оксида никеля (NiO) и хрома в стехиометрическом соотношении по химической реакции:



Смесь помещали в реактор, инициировали реакцию горения методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и получали продукт черного цвета. В процессе реакции развивалась температура 2500-3000 °С. Время синтеза сокращалось значительно по сравнению с традиционным твердофазным методом до нескольких минут. Достоинством метода является его быстрота; а также возможность осуществлять синтез без подвода тепловой энергии извне. При реакции формируется NiCr₂O₄ и оксид хрома в количестве менее 3 масс. %. Многофазность продукта является недостатком метода.

Известен также способ получения никель-медных хромитов с участием минерализатора хлорида калия [2,39,40,41,42,43]. Исходные оксиды никеля меди и хрома гомогенизировали введением в смесь минерализатора хлорида калия. Полученную смесь брикетировали в таблетки диаметром 20 мм при давлении 12 мПа. Синтез проводили 800-1000 °С в течении 4-5 часов. Данный способ позволяет снизить температуру синтеза до 1000 °С градусов.

Используется также твердофазный синтез хромоникелевой шпинели, который включает в себя твердофазный синтез [44] из оксидов, взятых в следующих соотношениях оксид никеля (NiO) – 29-36 вес. %, оксид хрома (Cr₂O₃) – 62-70 вес. %, в присутствии минерализатора LiCl – 1-2 вес. %. Смешение оксидов мокрым способом проводят в течении 8 часов, полученный шликер высушивают при 60-80 °С, растирают, прессуют брикеты под давлением 1000 кг/см², обжиг брикета проводят при 1400-1750 °С в течении 10 часов, в результате которого образуется хромоникелевая шпинель. Для получения заданной фракции кристаллических порошков шпинели брикеты измельчают с использованием стальных мелющих тел. Для удаления намола железа необходимо проведение отмывки в HCl.

Авторами [45] был синтезирован хромит никеля путем твердофазной реакции двух оксидов. Все порошки оксидов просеивали через сито 45 мкм. Оксиды металлов были тщательно взвешены в соответствующей стехиометрией смеси для шпинели. Взвешенные порошки предварительно смешивали в шаровой мельнице в полимерной таре в течение 12 часов с использованием шаров из оксида циркония и этанола для обеспечения помола среднего качества. Полученную суспензию сушили в сушильном шкафу при 70-80 °С в течение 10 ч. Предварительно смешанные порошки были спрессованы насухо в бруски и гранулы, которые затем спекали на воздухе при 1200 и 1600 °С, соответственно, в течение 10 часов со скоростью нагрева от 3 °С/мин. Спеченные образцы после печи охлаждали до комнатной температуры приблизительно 10 ч.

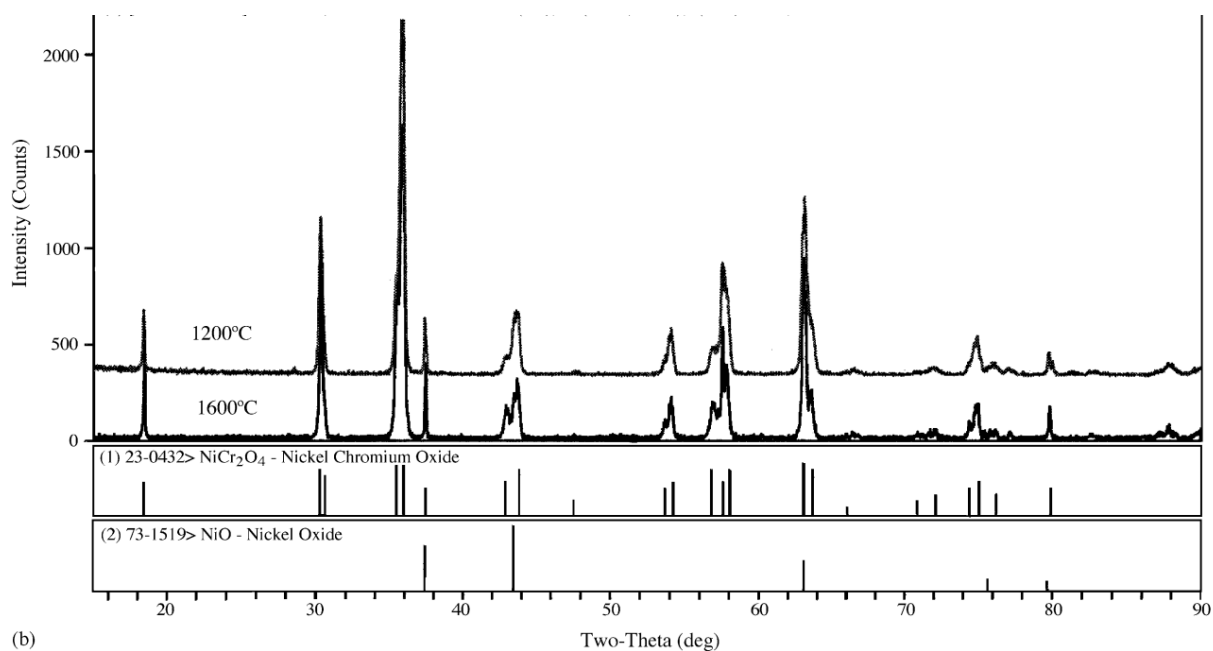


Рис. 1.10. Дифрактограммы порошков NiCr_2O_4 синтезированного при температурах 1200 и 1600 °С.

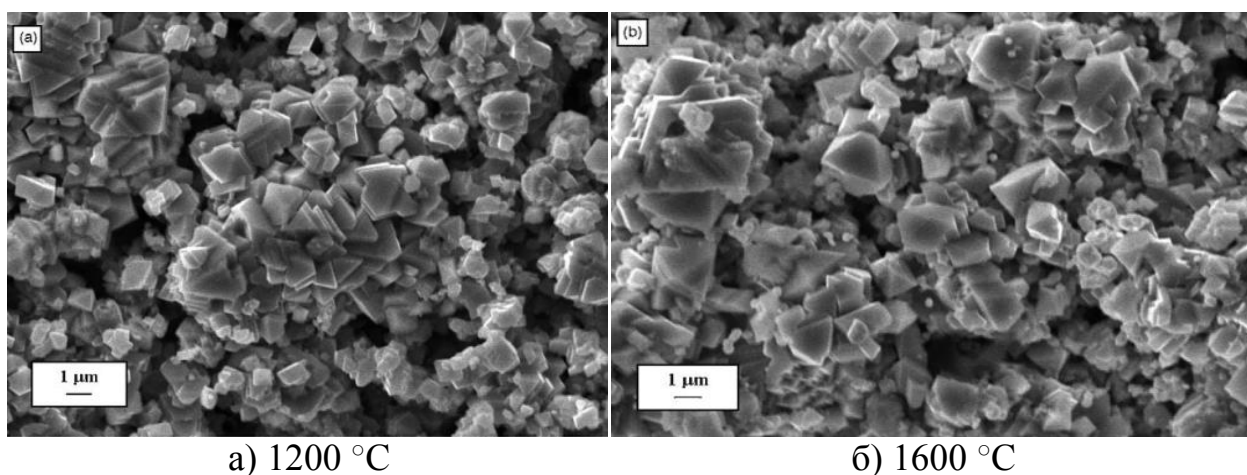


Рис. 1.11. Морфология NiCr_2O_4 полученного твердофазным методом синтеза (SEM микрофотография): а) 1200 °С, б) 1600 °С.

Интерес представляет возможность синтеза кристаллических порошков путем спонтанной кристаллизации из растворов в расплаве, однако ранее для синтеза NiCr_2O_4 данный метод не применялся. Этот метод особенно интересен для синтеза тугоплавких соединений. Основы спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве исследованы в процессах получения монокристаллов [46].

В качестве расплавленного растворителя используют различные соединения, имеющие невысокую температуру плавления [38,47]. Однако к настоящему времени подробно процессы синтеза спонтанной кристаллизации хромита никеля не исследованы и расплавленные растворители для хромита никеля не определены.

Данные научно-исследовательских работ по выращиванию кристаллов из расплавленных растворителей представляют интерес как теоретические и практические основы спонтанной кристаллизации в расплавах. Спонтанная кристаллизация из растворов-расплавов представляет собой многофакторный процесс кристаллообразования в многокомпонентной системе. При оценке протекания процесса следует учитывать пределы растворимости компонентов в расплавленном растворителе, температурные границы при формировании кристаллических фаз и возможность формирования синтезируемых соединений [46]. В качестве раствора при спонтанной кристаллизации используются расплавы различных соединений. Особенности расплавленных растворителей рассмотрены в работе [38]. В настоящее время исследованы расплавленные растворители для целого ряда тугоплавких сложнооксидных соединений [46,48], таких как: In_2O_3 [49,50], BeO [51], ZrO_2 [52], Al_2O_3 [53], YVO_4 [54]. Анализ полученных неорганических соединений из расплавленных растворителей показал, что опробованного решения для синтеза NiCr_2O_4 нет.

Важным фактором является выбор расплавленного растворителя. Расплавленный растворитель должен отвечать определенным требованиям:

- 1) расплавленный растворитель не должен взаимодействовать или образовывать соединения, с соединением которое требуется получить;
- 2) иметь низкую температуру плавления;
- 3) легко удаляться от синтезируемого соединения.

В настоящее время в качестве расплавленных растворителей используют различные соединения [46,38]: оксиды металлов, хлориды металлов, фториды металлов, бораты, фосфаты, молибдаты, вольфраматы и др.

Расплавленные растворители различаются по своей растворяющей

способности. К наиболее сильным относятся окислы свинца, висмута и бария. Средними являются галогениды щелочных металлов, самой низкой растворяющей способностью обладают молибдаты и вольфраматы.

В раствор-расплавной кристаллизации [66] наиболее полно рассмотрены вопросы, связанные со спонтанной кристаллизацией многочисленных составов высокотемпературных солей и окислов. Такие технически важные кристаллы, как ферриты, выращиваются в крупногабаритных печах. Но один масштабный фактор не может решить всех проблем кристаллизации [63]. Поэтому необходимо интенсифицировать физико-химические исследования среды, из которой растет кристалл, изучать кинетику взаимодействия растущего кристалла с раствором, выявлять морфологические преимущества роста кристаллов на затравках разных кристаллографических ориентаций [64].

Получение кристаллических порошков при спонтанной кристаллизации невозможно без понимания механизма элементарных процессов роста, связанных с законами структурной упаковки микрочастиц - атомов, ионов, молекул - в кристаллы [65,48].

Следует отметить, что несмотря на низкую растворяющую способность, молибдаты и вольфраматы щелочных металлов используются достаточно широко при раствор-расплавном выращивании кристаллов.

Наиболее близким к хромиту никеля является выращивание ферритов, исследованные расплавные растворители для которых приведены в табл. 1.2:

Таблица 1.2. Расплавные растворители и тугоплавкие ферриты, выращенные из них.

№	Соединение	Расплавный растворитель	Температура °С
1	$Y_3Fe_5O_{12}$ [55,56]	BaO-B ₂ O ₃	1050-1300
2	$NiFe_2O_4$ [57]	BaO-B ₂ O ₃	1230
3	Yb_3FeO_3 [58,59]	PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃	1350-1160
4	$LiFe_2O_4$ [60]	PbO-PbF ₂	1250-900
5	$CuFe_2O_4$ [61,62]	PbO-B ₂ O ₃	1000-500

Единых основ выбора расплавного растворителя в настоящее время не разработано. Расплавные растворители подбирают индивидуально для каждого соединения. Расплавный растворитель может быть однофазным или одинарным (примеры полученных соединений для одинарных расплавных растворителей приведены в табл. 1.3.); могут двойными (табл. 1.4.); тройными и более (табл. 1.5.).

Анализируя приведенные выше данные можно предположить, что для спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве хромита никеля целесообразно использовать следующие расплавные растворители: молибдаты, хлориды и их смеси.

Таким образом, синтез порошков хромита никеля спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве к настоящему времени не исследован, но представляет интерес, так как позволит получить хромит никеля при существенно более низких температурах.

Таблица. 1.3.
Одинарные расплавы – растворители.

№	Состав расплава-растворителя	Тпл.	Кристаллы, полученные из раствора-расплава
1	LiF	840	RLiF ₄
2	Li ₂ CO ₃	618	CaCO ₃
3	Li ₂ Mo ₂ O ₇	600	MBi(MoO ₄) (M=Li,K,Na,Rb,Cs)
4	Li ₂ MoO ₄	705	LiLn(MoO ₄) ₂ (Ln=P3Э Или Y), Li ₂ MgSiO ₄ , Li ₂ ZnSiO ₄
5	Li ₂ WO ₄	-	LiY(WO ₄) ₂ , LiLn(WO ₄) ₂
6	Li ₂ W ₂ O ₇	740	ThO ₂ , LiR(WO ₄) ₂ (R=Ga, In, Se, Fe), MBi(WO ₄) ₂ (M=K, Li, Na, Rb, Cs), LiY(WO ₄) ₂
7	LiCl	614	LiBO ₂ , BaCrO ₄ , CaCrO ₄ , CaWO ₄ , SrCrO ₄
8	Li ₃ VO ₄	-	LiFe ₅ O ₈
9	Na ₂ B ₄ O ₇	741	Fe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ -Mn ₂ O ₃
10	NaF	-	NaMF ₃ (M=Mg, Co, Ni, Zn)
11	NaCl	-	TiO ₂ , NiO
12	Na ₂ SO ₄	884	BaSO ₄ , CaSO ₄
13	CdCl ₂	568	CdS
14	NaVO ₃	-	RVO ₄
15	Na ₂ WO ₄	698	NaLa(WO ₄) ₂ , NaY(WO ₄) ₂ , NaLn(WO ₄) ₂ , Ln ₂ WO ₆
16	Na ₂ Mo ₂ O ₇	612	NaLn(MoO ₄) ₂ (Ln=La, Ce, Pr, Nd), M+Bi(MoO ₄) (M=Li, K, Na)
17	Na ₂ W ₂ O ₇	-	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
18	Na ₂ Sx	-	NaCrS ₂ , FeS ₂ , NiS ₂ ,
19	KF	856	CdTiO ₃ , CeAlO ₃ , Bi ₂ Sn ₂ O ₇ , Y ₄ Si ₃ O ₁₂ , Yb ₂ Si ₂ O ₇ , Y ₂ SiO ₅ , BaTiO ₃ , SrTiO ₃ , PbTiO ₃ ,
20	KBO ₂	-	CdTiO ₃ -LiNbO ₃ , CdTiO ₃ - LiTaO ₂
21	KVO ₃	-	CaFe ₂ Ge ₃ O ₁₂
22	K ₂ MoO ₄	919	KIn(MoO ₄) ₂ , KLn(MoO ₄)
23	K ₂ Mo ₂ O ₇	500	KY(MoO ₄) ₂ , KLn(MoO ₄) ₂

Таблица. 1.4.
Двойные расплавы – растворители.

№	Состав расплава-растворителя	Тпл.	Кристаллы, полученные из раствора-расплава
1	LiF-KF	492	CdTiO ₃
2	Li ₂ O-B ₂ O ₃	849	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , α-Fe ₂ O ₃
3	Li ₂ O-MoO ₃		M(MoO ₄) ₂ (M=Al, Sc, Ga, Y), Li ₂ M ₂ (MoO ₄) ₃ (M=Co, Ni, Cu), NaZr(MoO ₄) ₃ , NaHf(MoO ₄) ₃ , TiO ₂ , ZrSiO ₄ , Be ₂ SiO ₄ , BeO, MgSiO ₄ , Zr ₂ SiO ₄ , Ni ₂ SiO ₄ , WO ₃ , GeO ₃ , ThO ₂ , Ln ₂ MoO ₆ , ZrTiO ₄
4	Li ₂ O-WO ₃	730	α-Al ₂ O ₃ , Ln ₂ WO ₆ , GeO ₂
5	LiCl-KCl	-	M(WO ₄), M(MoO ₄) (M=Ca, Ba, Sr)
6	LiCl-NaCl	-	CaWO ₄
7	LiCl-CaCl ₂	-	CaMoO ₄ , CaSO ₄
8	LiCl-SrCl ₂	-	SrSO ₄ , SrWO ₄ , SrMoO ₄
9	LiF-AlF ₃	-	LiAlSiO ₄
10	Na ₂ O-B ₂ O ₃	966	NiO, BeO, 7ZnO*Sb ₂ O ₅ , TiO ₂
11	NaBO ₂ -NaCl	-	Co ₂ TiO ₄ , Mg ₂ TiO ₄ , MgTiO ₃ , CoTiO ₃ , NiTiO ₃ , xNiTiO ₃ (1- x), Fe ₂ O ₃
12	Na ₂ CO ₃ -K ₂ CO ₃	-	BaTiO ₃
13	Na ₂ O-V ₂ O ₅	-	Na ₃ Sc ₂ V ₃ O ₁₂ , NaCa ₂ Mg ₂ V ₃ O ₁₂ , NaCa ₂ Co ₂ V ₃ O ₁₂ , NaCa ₂ Mn ₂ V ₃ O ₁₂
14	Na ₂ O-WO ₃	690	Al ₂ (WO ₄) ₃ , NaIn(WO ₄) ₂ , Al ₂ O ₃ , FeNbO ₄ , NaNbO ₃ , NaLa(WO ₄) ₂ , NaY(WO ₄) ₂
15	Na ₂ O-MoO ₃	-	SrMoO ₄
16	KF-NH ₄ HF ₂	-	KCoF ₃ , KV ₂ F ₆ , KFeF ₃ , CoF ₂

Таблица 1.5.
Тройные и более расплавы – растворители.

№	Состав расплава-растворителя	Т пл.	Кристаллы, полученные из раствора-расплава
1	Na ₂ O-P ₂ O ₅ -WO ₃	-	MgO
2	NH ₄ HF ₂ -PbCl ₂ -FeF ₂ -RbF	-	RbFeF ₃
3	KF-FeF ₂ -PbCl ₂ -NH ₄ HF ₂	-	KFeF ₃
4	KF-PbCl ₂ -NH ₄ HF ₂ -VF ₃ -V	-	KVF ₄
5	VF ₃ -V-PbCl ₂	-	VF ₂
6	KCl-KF-TiF ₄ -Ti	-	KTiF ₄
7	KF-VF ₃ -V-PbCl ₂	-	K ₅ V ₃ F ₁₄
8	PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃	600	Yb ₃ FeO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (La,Pr)AlO ₃ , RCrO ₃ , La ₂ Ti ₂ O ₇ , (Y,Ho) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , (Tb,Y) ₃ Fe ₅ O ₁₂ , PbO*PbF ₂ , YOF, Y ₃ Ga ₅ O ₁₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂
9	PbO-PbF ₂ -PbO ₂ -B ₂ O ₃	-	YbFeO ₃ , YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
10	PbO-Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	-	RFeO ₃ (Bi)
11	BaO-B ₂ O ₃ -BaF ₂	-	RFeO ₃ , R ₃ (Fe,Ga) ₅ O ₁₂ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , Y ₃ Al ₅ O ₁₂
12	BaO-Bi ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	-	NiFe ₂ O ₄
13	PbF ₂ -Pb ₃ (PO ₄) ₂ -KF	-	Pb(Zr,Ti)O ₃
14	P ₂ O ₅ -WO ₃ -Na ₂ O	-	Mg
15	CaO-GeO ₂ -B ₂ O ₃	-	CaY ₂ Mg ₂ Ge ₃ O ₁₂ , Y ₂ Ti ₂ O ₇
16	PbO-PbF ₂ -MoO ₃	-	Dy ₂ MoSi ₂ Al ₄ O ₁₆ , R ₂ SiO ₅ (R=Dy, Tb, Gd)
17	PbO-PbF ₂ -B ₂ O ₃ -BaO	-	YFeO ₃ , Y ₃ Fe ₅ O ₁₂
18	NaF-NaCl-Ga ₂ O ₃	-	Na ₂ O*xGa ₂ O ₃
19	BaO-B ₂ O ₃ -PbO	-	BaFe ₁₂ O ₁₉

1.4. Свойства хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 .

В разделе рассмотрены основные физико-химические свойства хромита никеля как кубической, так и тетрагональной модификации.

1.4.1. Рентгеноструктурные характеристики NiCr_2O_4 .

В базе данных JCPDS [22] известно к настоящему времени 15 идентификационных карт хромита никеля: 6 карт (№ 02-1046, 04-0763, 23-1271, 75-0198, 75-1728, 77-008) описывают кубическую модификацию хромита никеля, 5 карт (85-0935, 85-0936, 23-0432, 23-1272, 76-2184) описывают тетрагональную модификацию хромита, 3 карты (25-0596, 72-1605, 73-1046) описывают орторомбическую модификацию хромита никеля, 1 карта (22-0748) описывает ромбоэдрическую модификацию хромита никеля. Основные данные по идентификационным карточкам приведены в таблице 1.6.

Таблица 1.6.
Идентификационные карты хромита никеля NiCr₂O₄ (база данных JCPDS).

№	№ карты JPS	Сингония	Химическая формула	Пространственная группа	Класс симметрии	Основные рефлексы, Å	Параметры, Å	Плотность рентгеновская D _x , г/см ³	Плотность реальная D _m , г/см ³
1	02-1046	кубическая	Cr ₂ O ₃ *NiO	Fd3m	227	2.51,1.60,1.47	8.32	5.229	5.160
2	04-0763	кубическая	NiCr ₂ O ₄	Fd3m	227	2.50,1.60,1.47	8.32	5.229	
3	23-1271	кубическая	NiCr ₂ O ₄	Fd3m	227	2.95,2.51,1.47	8.316	5.236	
4	75-0198	кубическая	NiCr ₂ O ₄	Fd3m	227	2.9281,2.4971,1.464	8.283(3)	5.301	
5	75-1728	кубическая	NiCr ₂ O ₄	Fd3m	227	2.9407,2.5079,1.4703	8.3178(1)	5.233	
6	77-008	кубическая	NiCr ₂ O ₄	Fd3m	227	2.9341,2.5022,1.467	8.299	5.269	
7	85-0935	тетрагональная	NiCr ₂ O ₄	I4 ₁ /amd	141	4.8005,2.4941,1.475	5.83823(),8.4349()	5.237	
8	85-0936	тетрагональная	NiCr ₂ O ₄	I4 ₁ /amd	141	4.7905,2.4745,1.478	5.78003(),8.5618()	5.264	
9	23-0432	тетрагональная	NiCr ₂ O ₄	I4 ₁ /amd	141	2.527,2.492,1.472	5.835,8412(c)	5.257	
10	23-1272	тетрагональная	NiCr ₂ O ₄			2.97,2.55,2.51	8.253, 8.441(c)		
11	76-2184	тетрагональная	NiCr ₂ O ₄	I4 ₁ /amd	141	2.9406,2.5424,2.4652	5.76, 8.5(c)	5.339	
12	21-0596	орторомбическая	NiCrO ₄	Cmcm	63	3.66,2.548,2.455	5.482,8.237,6.147	4.180	
13	72-1605	орторомбическая	NiCrO ₄	Cmcm	63	3.6642,3.4215,2.5492	5.482,8.237,6.147	4.180	
14	73-1046	орторомбическая	NiCrO ₄	Cmcm	63	3.6590,3.4132,2.5432	5.484,8.22,6.127	4.201	
15	22-0748	ромбоэдрическая	NiCrO ₃	R $\bar{3}$ c	167	2.648,2.463,1.661	4.925(a), 13.504(c)		

1.4.2. Спектральные и оптические свойства NiCr_2O_4 .

Кристаллы хромита никеля кубической сингонии относятся к оптически изотропной группе. К настоящему времени для хромита никеля исследованы спектры в инфракрасной области, рамановские спектры, спектры диффузного отражения, а также установлено наличие высокого коэффициента поглощения.

В работах [67,68] исследованы рамановские спектры хромита никеля NiCr_2O_4 (рис. 1.12). Установлены основные спектральные линии рамановского спектра хромита никеля, которые приведены в таблице 1.7.

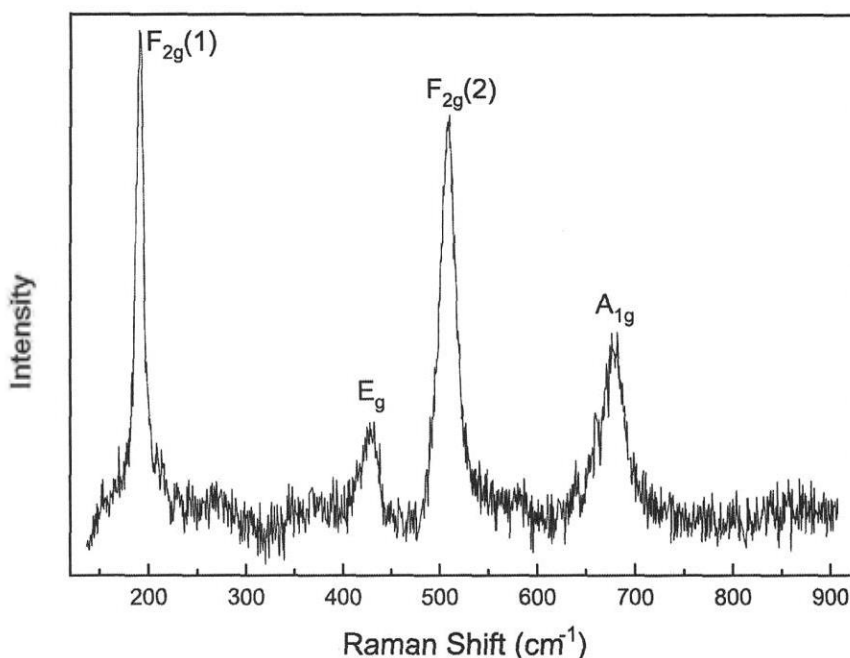


Рис. 1.12. Рамановский спектр NiCr_2O_4 .

Таблица 1.7.
Основные линии рамановского спектра хромита никеля NiCr_2O_4 .

NiCr_2O_4	This work (nm)	Wang et al. (nm)
$F_{2g}(1)$	191(1)	181
E_g	429(1)	425
$F_{2g}(2)$	508(1)	511
$F_{2g}(3)$	-	580
A_{1g}	676(2)	686

Положение полос и параметры поля лигандов в тетрагональной (Т) и кубической (К) сингонии хромита никеля приведены в таблице 1.8 [67,68].

Таблица 1.8.
Положение полос и параметры поля лигандов.

Формула соединения	NiCr ₂ O ₄ (Т)	NiCr ₂ O ₄ (К)
Пространственная группа	I41/amdQ1	Fd3m
Параметр эл. ячейки	a = 8,24 c = 8,44	a = 8,30
Оптические переходы (см ⁻¹)		
a ³ T ₁ → ³ T ₂ (ν ₁)	4500	4750
a ³ T ₁ → ³ A ₂ (ν ₂)	8440	8400
a ³ T ₁ →b ³ T ₁ (ν ₃)	15230	15380
Dq	400	360
B	750	790

Исследованы также рамановские спектры легированного магнием хромита никеля, например, Mg_x Ni_(1-x)Cr₂O₄ (рис. 1.13).

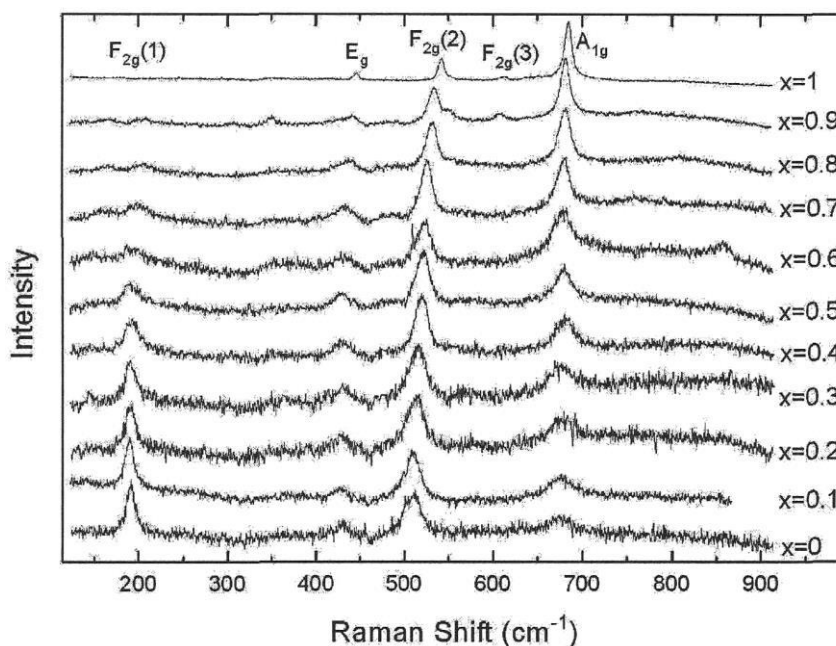


Рис. 1.13. Рамановские спектры легированного хромита никеля Mg_x Ni_(1-x)Cr₂O₄.

В работе [69] исследованы спектры диффузного отражения хромита никеля, измеренные при температуре 293 и 393 К (рис.1.14). Установлено, что хромит никеля обладает низким коэффициентом диффузного отражения.

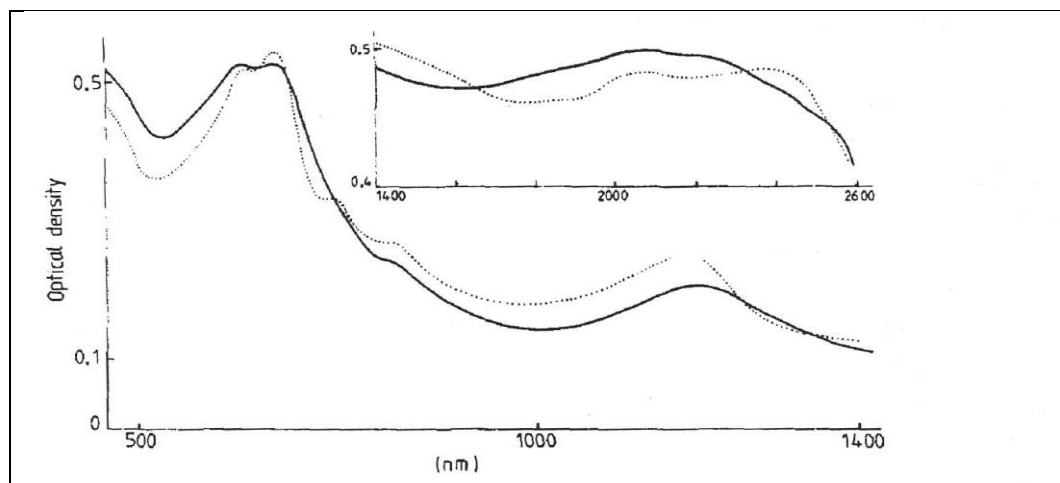


Рис. 1.14. Спектры диффузного отражения хромита никеля.

Для хромита никеля исследована спектральная зависимость излучательной способности в температурном диапазоне 200-1000 °С (рис.1.15) [6]. Авторами установлено, что хромит никеля имеет высокую излучательную способность 0,94 – 0,85. Это обуславливает широкое использование хромита никеля в качестве функционального материала.



Рис. 1.15. Зависимость излучательной способности хромита никеля от температуры.

1.4.3. Термодинамические свойства NiCr_2O_4 .

Термодинамические свойства хромита никеля исследованы в широком диапазоне температур [70,71,72,73]. Исследование термодинамических свойств представляет интерес в связи с наличием нескольких полиморфных модификаций NiCr_2O_4 .

Измерения теплоемкости были выполнены на поликристаллическом синтетическом образце хромита никеля. Оксид никеля NiO (чистота 99.99%) и оксид хрома Cr_2O_3 (чистота 99.99%) были смешаны в соответствующих пропорциях вместе ацетоном. Затем смесь была спрессована в шарики (диаметром 1 см), которые спекали в муфельной печи при атмосферном давлении и температуре 1200 °С в течение 24 ч.

Экспериментальные значения для низкотемпературного нагревания хромита никеля [74] приведены на рис. 1.16 и рис.1.17. Для вычисления $S_{\text{абс}}$ и $H_{(\text{T})} - H_{(0)}$ экспериментальные данные были интерполированы. Значения для энтропии и энтальпии были вычислены, начиная с 10 К в соответствии с законом Дебая ($C_p = \alpha T^3$).

На рис. 1.18 б дано графическое изображение теплоемкости NiCr_2O_4 как функции температуры. В пределах 310 К наблюдается значительное отклонение на кривой теплоемкости. Это обусловлено фазовым переходом от кубической ячейки к тетрагональной, который вызван эффектом Яна-Тейллера [75,76].

Детальные изучения перехода подтверждают два дискретных пика, как и ожидалось для перехода первого порядка (рис.1.18 б). При более низких показателях температуры наблюдается другой скачок теплоемкости приблизительно при 70 К (рис.1.18 а). Эта аномалия связана с переходом из ферромагнитного в ферримагнитное состояние, что было ранее отмечено во многих исследованиях.

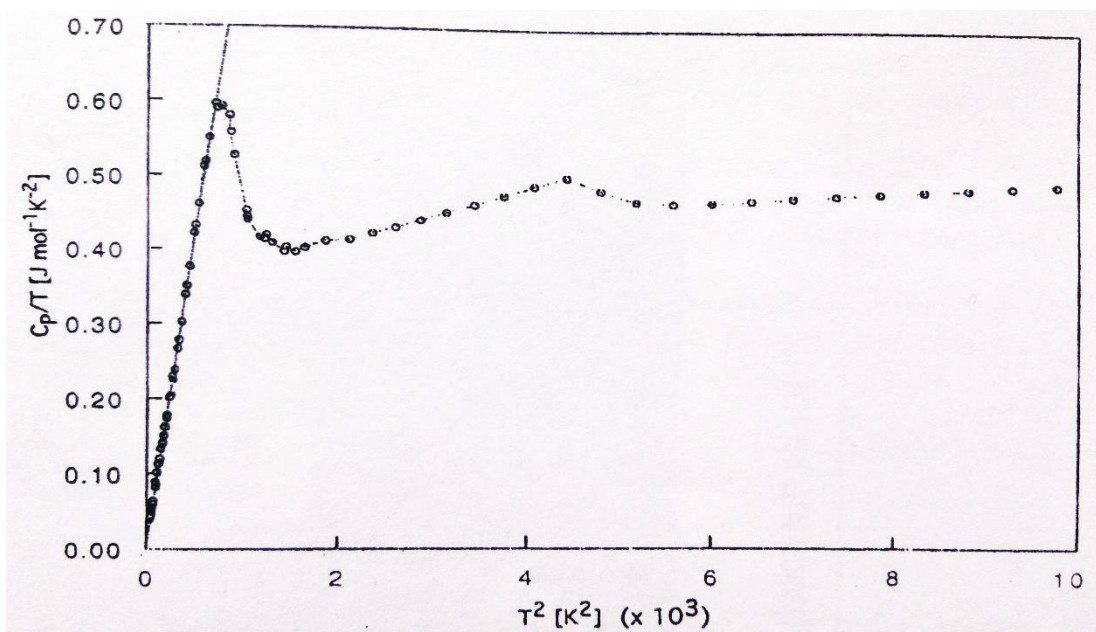


Рис.1.16. Низкотемпературный участок зависимости C_p/T от T^2 подчиняющийся закону Дебая ($C_p = \alpha T^3$) в интервале от 0 до 27К.

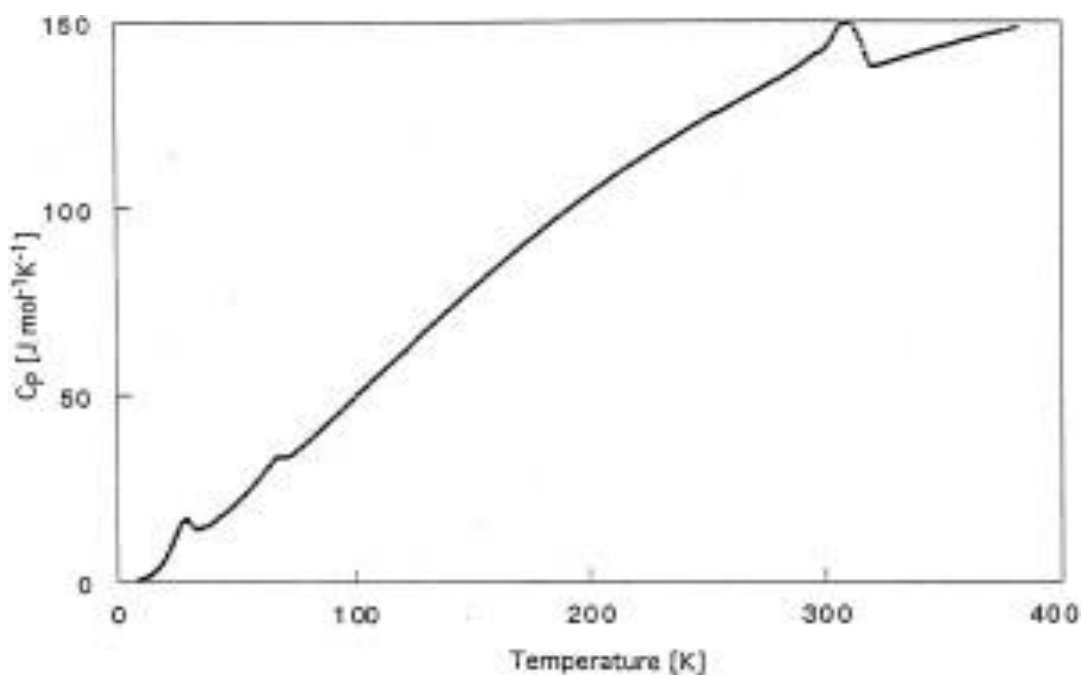
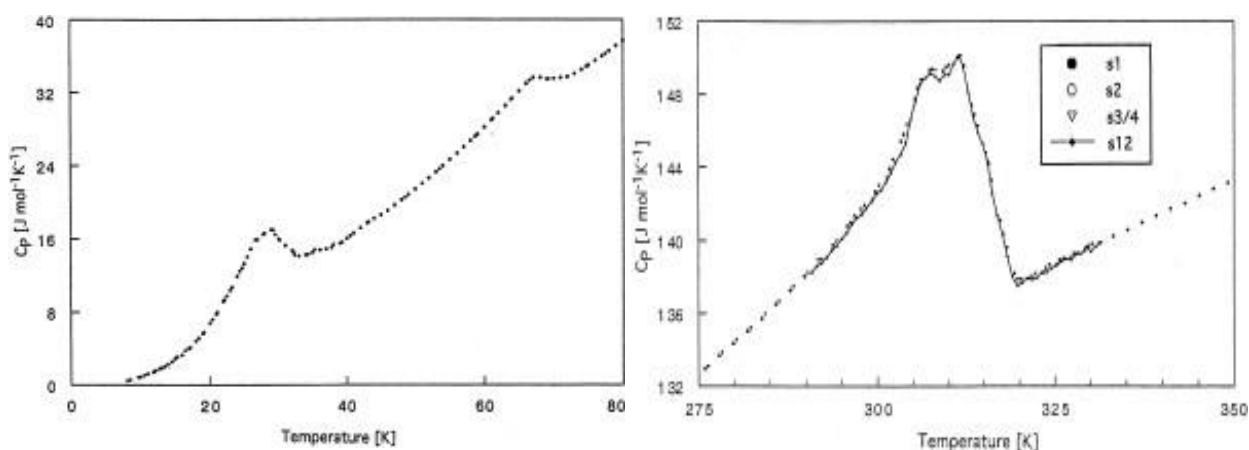


Рис.1.17. Зависимость теплоемкости (C_p) NiCr_2O_4 от температуры (T).

При еще более низких температурах наблюдается еще один незначительный сдвиг теплоемкости в районе 29 К (рис.1.18 а). На (рис. 1.18 а) приведены данные о теплоемкости, которые, отвечают закону Дебая в интервале приблизительно от 0 до 27 К, куда попадает вышеупомянутая аномалия теплоемкости.



а) Низкотемпературный участок

б) Высокотемпературный участок

Рис.1.18 (а, б). Увеличенное изображение кривой зависимости теплоемкости от температуры: а) низкотемпературный участок, б) высокотемпературный участок.

1.4.4. Магнитные свойства NiCr_2O_4 .

Магнитные свойства хромита никеля NiCr_2O_4 исследуются длительное время [77,78,79,80], однако их природа при низких температурах до конца не нашла своего объяснения. К настоящему времени не определено, какая из подрешеток, анионная или катионная, определяет магнитный момент $n_{0 \text{ exp}}$ при 0 К и почему $n_{0 \text{ exp}} \ll n_{0 \text{ теор}}$. Авторы сделали предположение, что в случае если за магнитный момент отвечает октаэдрическая подрешетка, то сниженное значение $n_{0 \text{ exp}}$ обусловлено спиновой неколлинеарностью в этой подрешетке из-за существенно отрицательного обменного взаимодействия между катионами Cr^{3+} .

Известно, что при комнатной температуре у хромита никеля кристаллическая решетка является тетрагонально-искаженной с отношением параметров решетки $c/a = 1.04$. Предположено, что данное искажение структуры хромита никеля вызвано находящимися в тетраэдрических узлах ян-тейллеровскими ионами Ni^{2+} . Это позволяет ожидать, что указанные искажения хромита никеля приводят к формированию значительной магнитной анизотропии. Причем температура Кюри T_C хромита никеля находится в области температуры жидкого азота.

По керамической технологии синтезирован для изучения магнитной структуры образец хромита никеля NiCr_2O_4 . Его исследования с помощью рентгенофазового анализа показали, что при 293 К образец обладает тетрагонально-искаженной структурой с величиной отношения $c/a = 1.025$.

Измерения магнитных свойств хромита никеля были проведены при 4.2 К в полях до 50 кОе. Результаты измерений намагниченности σ и магнитострикций хромита никеля NiCr_2O_4 при температуре 4,2 К приведены на рисунке 1.19. Как видно, данные измерения позволяют получить наиболее достоверные значения его спонтанной намагниченности σ_s . На основании полученных данных возможно достаточно правильно рассчитать магнитный момент $n_{0\text{exp}}$. Авторы установили, что на изотерме $\sigma(H)$ насыщение отсутствует в больших полях.

Данное поведение намагниченности может быть не связано с недостаточностью магнитных полей для преодоления сил магнитной анизотропии хромита никеля.

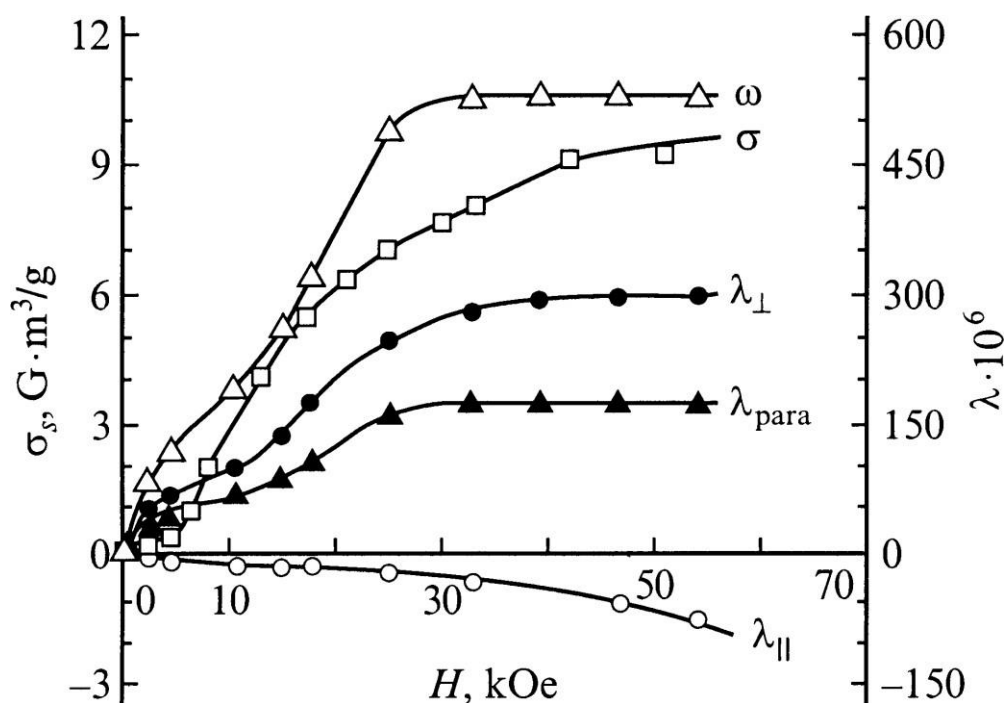


Рис. 1.19. Изотерма намагниченности и магнитострикций NiCr_2O_4 .

1.5. Функциональные материалы на основе хромоникелевой шпинели.

Хромит никеля NiCr_2O_4 нашел применение в качестве следующих функциональных материалов: керамических пигментов высокой термостойкости, материалов с высокой излучательной способностью, магнитных и каталитических материалов и др.

1.5.1. Керамические пигменты высокой термостойкости.

Авторами [120] получен хромит никеля, который является керамическим пигментом черного цвета. Он используется для нанесения на керамические изделия. Его отличительной особенностью является устойчивость цвета при высоких температурах обжига изделий, а также улучшения качества глазурованной поверхности керамики. Пигмент на основе хромоникелевой шпинели сохраняет устойчивость цвета при температуре обжига $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Он отличается кислотостойкостью к 1н HCl , которая составляет $99,2\%$. Пигмент отличается высокой водостойкостью, которая составляет $99,9\%$. Для нанесения хромит никеля в количестве 3% масс. вводят в глазурную массу, которую наносят на керамическое изделие. Высокая температурная стабильность пигмента, а также отсутствие фаз, разлагающихся при низких температурах приводит к высокому качеству глазурованных поверхностей, так как не образуется дефектов таких как накол и не происходит вскипание глазури при обжиге [120].

На основе легированного кобальтом хромита никеля получены керамические пигменты черно-коричневого ряда [3], которые имеют широкий спектр коричневой окраски с длинами волн от $608\text{-}670\text{ нм}$ и чистоты цвета $2\text{-}22\%$. Зависимость цветового тона и чистоты цвета в глазурных покрытиях от содержания оксидов переходных металлов приведено на рисунке 1.20. Результаты определения оптико-цветовых показателей показали, что формируется стеклослой от коричневой с различными оттенками до горчично-серой окраски.

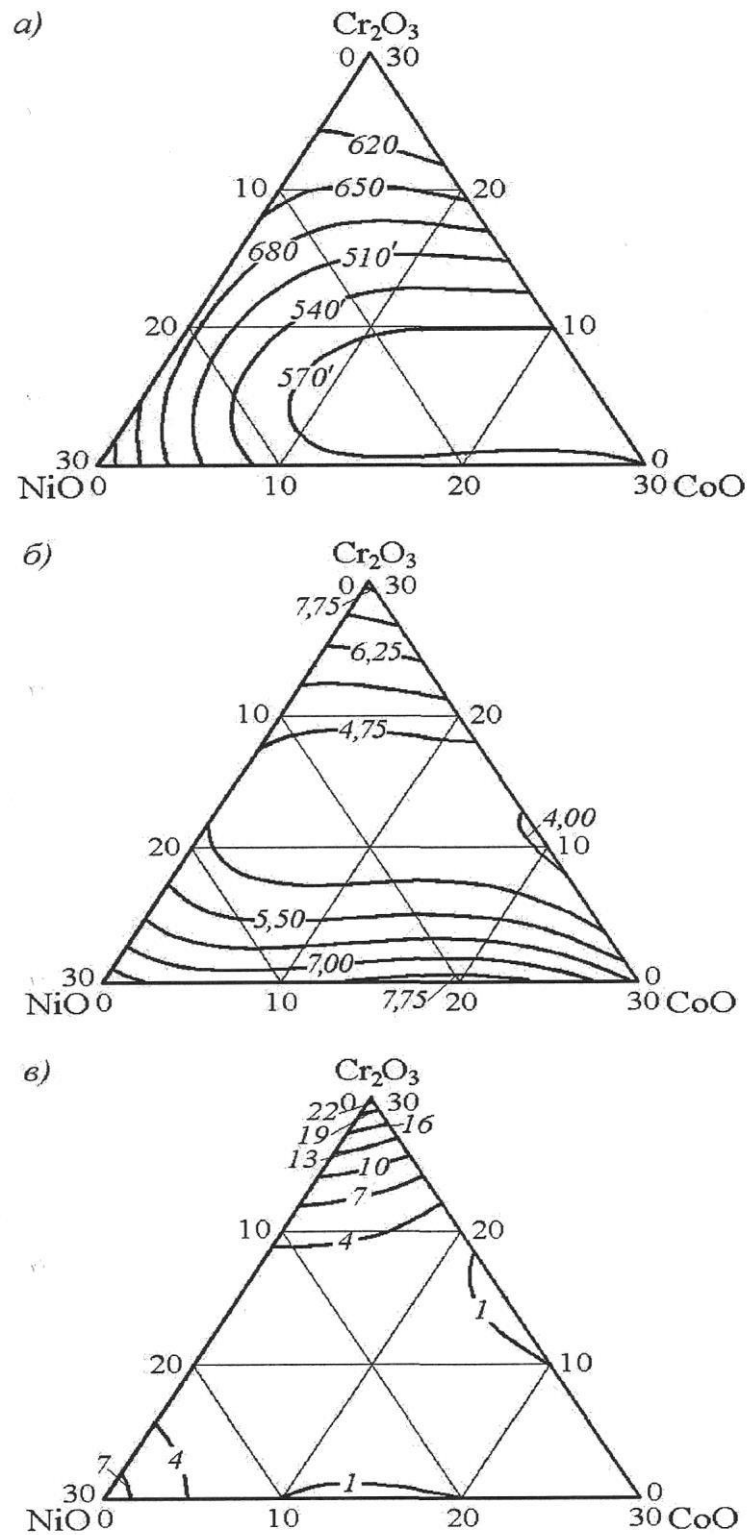


Рис. 1.20. Зависимость цветового тона (а), КДО (б) и чистоты цвета (в) глазурных покрытий от содержания оксидов переходных металлов в составе пигментов.

При увеличении концентрации никеля цвет переходит в красную область спектра, повышение содержания оксида кобальта в составе пигментов вызывает постепенное увеличение доли синей составляющей цвета глазурных покрытий.

1.5.2. Магнитные материалы.

Магнитные материалы на основе хромита никеля [81,82,83,84] обладают аномально большой магнитострикцией парапроцесса $200 \cdot 10^{-6}$ и объёмной магнитострикцией $500 \cdot 10^{-6}$. Причем данное явление обусловлено высокой степенью неколлинеарности магнитных моментов в октаэдрической подрешетке хромита никеля под действием внешнего магнитного поля. Магнитные свойства хромита никеля NiCr_2O_4 были исследованы в сравнении с аналогичными свойствами ферритахромита $\text{NiFe}_{1.1}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_4$. Сопоставление магнитных свойств показало, что у хромита никеля за суммарный магнитный момент отвечает тетраэдрическая (A) подрешетка.

1.5.3. Каталитические материалы.

К настоящему времени в качестве каталитических материалов эффективно используются хромиты меди и хромиты никеля, а также их твердые растворы. Данные катализаторы позволяют заменять каталитические системы на основе палладия, которые относятся к группе благородных металлов, и являются дорогостоящим материалом. Так, например, по поглощению водорода никель имеет сравнимую с палладием активность.

Хромит никеля является перспективным катализатором в реакции непредельных спиртов [2]. Каталитическое гидрирование включает большую группу реакций присоединения водорода по ненасыщенным связям, число промышленных процессов гидрирования велико, однако большинство этих процессов малотоннажные. Также хромит никеля является перспективным катализатором и в других химических реакциях, как в чистом виде, так и в твердых растворах с другими шпинелями [85,86].

В работе [87] исследована каталитическая активность восстановления оксида азота до аммиака, установлено, что хромит никеля является перспективным каталитическим материалом.

1.5.4. Материал для чувствительного электрода в потенциометрическом датчике по определению концентрации оксидов азота.

Концентрация оксидов азота в выхлопных газах, выделяемых двигателями машин, котлов и другими установками, должна отслеживаться и контролироваться с высоким уровнем точности, поскольку оксиды азота являются типичными загрязнителями воздуха, вызывающими кислотные дожди и фотохимические смоги. С целью определения концентрации созданы компактные твердотельные датчики способные работать при высокой температуре, в частности в автомобильной промышленности. До сих пор для этой цели использовались потенциометрические и амперометрические датчики оксидов азота, основанные на твердом электролите стабилизированного оксида циркония. Однако большинство из этих сенсоров не тестировалось на определении оксидов азота в выхлопных газах автомобиля. Было установлено, что использование оксидного электрода при высоких температурах приводит к значительному улучшению чувствительности и избирательности датчиков. Из всех оксидных электродов шпинельного типа наилучшая чувствительность [88] была обнаружена у NiCr_2O_4 при температуре 550-650 °С. Кроме того, представленный датчик позволяет выборочно определять NO и NO_2 оксиды на чувствительном электроде.

1.5.5. Материалы для покрытий металлических затворов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

Металлические затворы являются важным компонентом в твердом оксидном топливном элементе (ТОТЭ). затворы служат [45] для физического разделения между воздухом и топливом в элементе ТОТЭ и для электронного соединения между анодом из одного элемента с катодом смежного элемента.

Затворы должны быть хорошими электронными проводниками и должны сохранять хороший контакт затворы-электрод в окислительной и восстановительной атмосферах. В последние годы большое внимание было сосредоточено на поиске подходящего металлического материала для затворов из-за низких затрат на их изготовления и хорошую электро- и теплопроводность по отношению к альтернативной керамике. Среди различных металлических кандидатов, ферритная нержавеющая сталь может быть экономичным выбором для плоских конструкций, поддерживающих анод, которые работают при температурах ниже 800 °С. Основным недостатком в использовании ферритных сплавов (или любые сплавы) в ТОТЭ является высокая температура окисления. Окисление приводит не только к изменению размеров и потере опорной нагрузки в сечении компонентов, но также в масштабном формировании оксида на составных поверхностях, которые обычно имеют низкие электронные проводимости. Недавние исследования показали, что основные оксиды, образующиеся на ферритных нержавеющих сталях хрома это (Cr_2O_3) и шпинель MnCr_2O_4 . Другие шпинели [89], содержащие Cr, Mn, Fe, Co и Ni, могут образовывать композиции в зависимости от состава сталей и других материалов, находящихся в контакте с металлическими затворами. У хромосодержащих шпинелей были выявлены полупроводниковые свойства, с уменьшением электрического сопротивления с повышением температуры. Mn_2CrO_4 и NiCr_2O_4 имели более низкое сопротивление, чем Cr_2O_3 во всем температурном диапазоне тестирования (20-900 °С). NiCr_2O_4 имел самое низкое сопротивление.

1.6. Терморегулирующие покрытия с высокой излучательной способностью для ракетно-космической техники.

В разделе приведена информация о классификации пигментов, методов нанесения покрытий и их применения.

1.6.1. Классификация пигментов и терморегулирующих покрытий (ТРП) на их основе.

Терморегулирующие покрытия позволяют поддерживать нужную температуру космических аппаратов (КА). На снижение долговечности при работе с конструкциями может повлиять нарушение температурных режимов эксплуатации. Назначение терморегулирующих покрытия заключается прежде всего в соблюдении расчетных параметров внешних тепловых нагрузок от различных видов излучения и выброс в космическое пространство излишка тепла. Регулировка теплового излучения является важным способом для получения требуемого диапазона температур КА, зависящего практически целиком от оптических свойств на поверхности КА. Для сохранения оптических свойств к ТРП предъявляются высокие требования по стойкости к ионизирующему излучению [90]. Нарушение заданных температурных режимов использования КА способно повлиять на его стабильность в работе и привести к снижению надежности.

Главными характеристиками ТРП являются коэффициент излучения (степень черноты) (ϵ) и коэффициент поглощения солнечного излучения (α_s). Различают следующие виды ТРП: «солнечный отражатель» (СО) ($\alpha_s \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 1$); «истинный отражатель» (ИО) ($\alpha_s \rightarrow 0, \epsilon \rightarrow 0$); «солнечный поглотитель» (СП) ($\alpha_s \rightarrow 1, \epsilon \rightarrow 0$); «истинный поглотитель» (ИП) ($\alpha_s \rightarrow 1, \epsilon \rightarrow 1$).

Принцип действие покрытий классов «ИП» и «СП» основано на конверсии солнечной энергии (черные покрытия), а «ИО» и «СО» – на процессах радиационного излучения (белые покрытия). Основной смысл работы конверсионных покрытий заключается в максимальном поглощении

излучений с длинами волн ниже 3 мкм и минимальному поглощению ИК излучения, обладающего длиной волны 3 мкм и более [91]. Для охлаждения необходимо чтобы покрытие обладало противоположными оптическими свойствами. При эксплуатации космических аппаратов используются различные «черные» покрытия. В таблице 1.9 представлены покрытия Европейского космического агентства ESA PSS-01-701 (изменение 3 от 01.1994г).

Таблица 1.9.
Характеристики покрытий Aacktar Black.

Покрытие	Nano Black	Magic Black	Vacuum Black	Fractal Black	Ultra Black	Metal Velvet
Химический состав	Во всех покрытиях полностью неорганический					
Рабочая температура	От -70 °С до 250 °С	От -269 °С до 350 °С				
Толщина покрытия, мкм	0,1-1	4-7	3-5	5-14	7-14	5-7
Поверхностное сопротивление	$\leq 2 \times 10^6$ Ом					
α_s	0,96	0,985	0,97	0,96	0,96	0,975
Диапазон длин волн, мкм	0,2-2	0,2-1,5	0,2-2,5	0,2-14	3-14	0,2-6

В таблице 1.10 представлены покрытия для пилотируемых аппаратов – нетоксичные краски с очень высокими оптическими свойствами, стойкими к УФ излучению и воспламеняемости фирмы MAP. В США разработкой и получением ТРП «истинный поглотитель» занимается NASA.

Таблица 1.10.
Зарубежные лакокрасочные материалы со специальными свойствами.

Торговая марка	MAP-PUC	MAP-PUC	Electroday501	Chemglaze H 332	Chemglaze L 300	Chemglaze Z 306
Страна производитель	Франция		Нидерланды	США и Великобритания		
α_s	0,94	0,96	0,965	0,95	0,955	0,95
ϵ	0,80	0,89	0,829	0,85	0,85	0,90

В таблице 1.11 представлены терморегулирующие покрытия класса «истинный поглотитель», разработанные в Советском Союзе и России.

Таблица 1.11.
Отечественные ТРП класса «ИП».

Марка покрытия		АК-512	АК-243	ФП-5246	ЭКОМ-2
Оптические характеристики покрытий	α_s	0,92	0,95	0,96	0,95
	ε	0,92	0,92	0,96	0,92

Главная проблема, которую решают при использовании ТРП различных классов – это повышение стойкости к влиянию ионизирующего излучения.

Терморегулирующие покрытия класса «истинный поглотитель» используются на поверхностях оптических устройств, создавая высокий уровень поглощения солнечного излучения на внешней стороне радиаторов нагревателей системы поддержания заданной температуры КА. Для покрытий класса «солнечные отражатели» применяются белые пигменты – соединения оксидов и фторидов щелочноземельных металлов (Ba, Ca, Mg) со стабилизирующими добавками [92, 93].

При взаимодействии излучения с покрытием часть его энергии поглощается, что приводит к разрушению материала ТРП и деградации оптических свойств из-за влияния воздействия заряженных частиц. Данный процесс приводит к созданию слоя с оптически неоднородными свойствами, нарушающими условия стабильного функционирования КА. Покрытия класса «ИП» наиболее инертны к воздействию различных агрессивных факторов внешней среды [94, 95].

К примеру, в 1990-е годы был разработан и применен в составе ТРП пигмент чёрный термостойкий состава FeO-MnO-CuO. Органические черные пигменты для использования в качестве терморегулирующих покрытий непригодны из-за их низкой светостойкости, деградации цвета при воздействии ионизирующего излучения. За рубежом для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель», марки Acktar Black [96] и MAP (Франция), используют углерод.

Для получения терморегулирующих покрытий класса «истинные поглотители» применяются черные пигменты. К черным пигментам могут относиться: шпинели, сажа, графит, черни, синтетические черные железоокисные пигменты [97, 98, 99].

Пигменты смешанных оксидов являются производными двух оксидов [100], таких как, например, Fe_3O_4 , за счет замены одних ионов другими в основной кристаллической решетке, без изменения данной структуры.

Количество и тип добавленных ионов определяют цвет и оптические свойства этих пигментов. При создании пигментов устойчивых к воздействию агрессивных факторов среды базовая решетка также должна быть устойчива к данным факторам. Различные пигменты, состоящие из бинарных оксидов, какими являются черные пигменты на основе шпинелей, обладают высокой устойчивостью к атмосферному старению, воздействию ионизирующего излучения, кислой среде, щелочной среде, различным факторам космического пространства. Данные типы пигментов обладают умеренной термостойкостью выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Красящая способность пигментов для терморегулирующих покрытий на основе различных видов черных шпинелей сопоставима с черным оксидом железа. Покрытия, пигментированные черной шпинелью, в отличие от покрытий, содержащих черные углеродные пигменты, имеют незначительное изменение цвета и не проявляют никаких других изменений, связанных с оптическими свойствами. Данные пигменты с точки зрения токсикологии безвредны, пригодны для эксплуатации в различных видах покрытий, а также отвечают высоким требованиям стойкости к влиянию света и химических факторов.

Нередко создание различных черных пигментов служит процессом по совместной переработке различных отходов производств и снижает стоимость данных процессов [101,102,103,104,105,106,107,108]. Существуют покрытия с отсутствием специальных требования предъявляемым к их оптическим свойствам [109,110,111,112,113,114]. К примеру, в работе [115]

для терморегулирующего покрытия предлагается применять наночастицы Fe_3O_4 со средним диаметром частиц 20 ± 30 нм. Исследования по созданию различных терморегулирующих покрытий ведется в странах, обладающих сильной и стабильной экономикой и являющихся лидерами в освоении космического пространства – такие как Россия, Франция, США и др. Созданием различных видов термостойких пигментов, в том числе черных, занимаются различные страны – такие как Россия, Япония, Корея. Разработанные черные пигменты могут быть использованы не только для формирования терморегулирующих покрытий, но и для решения иных задач [116].

1.6.2. Методы нанесения терморегулирующих покрытий (ТРП).

Существуют различные методы нанесения ТРП на подложку. Выбор метода нанесения покрытия зависит от многих факторов, основными из которых являются: возможные факторы среды, влияющие на покрытие, химические свойства покрытия, физические свойства подложки, размер и конфигурация покрываемого объекта. При выборе метода нанесения покрытия также необходимо учитывать взаимодействие в системе покрытие - основа. Далее приведены наиболее часто используемые методы нанесения ТРП на подложку.

Методы пламенного напыления.

Наиболее широко применяются методы газопламенного и плазменного напыления, особенно в условиях работы агрегатов при высоких температурах. Это объясняется их высокой эффективностью и возможностью нанесения материалов с высокой температурой плавления (более 3500 К) на подложку, температура плавления которой значительно ниже.

При пламенном напылении наносимый материал расплавляется, проходя через пламя кислородно-ацетиленовой горелки или плазменной дуги. Струя газа с высоким давлением подхватывает частицы расплавленного материала, придавая большую кинетическую энергию расплавленному

частицам. Покрытия формируются в результате соударения расплавленных частиц и подложки, образующиеся покрытия при этом имеют высокую степень адгезии.

Следует указать, что подложка при данном способе нанесения нагревается менее чем 473 К. Это, практически, сводит к минимуму опасность снижения прочности свойств конструкций за счет деформации и окисления.

Газопламенный метод.

При газопламенном методе для получения эффективной температуры для нанесения покрытий применяют смеси кислорода с ацетиленом. В настоящее время могут быть использованы другие горючие смеси (пропан - бутановые смеси, нефтяной и природный газы). Распыляемые материалы в горячую зону распылителя подаются в виде стержней или порошка в зависимости от конструкции горелки. Применение газопламенного метода [121] ограничивается температурой в 3600 К, получаемой в кислородно-ацетиленовом пламени.

Качество покрытия определяют скорость подачи распыляемого материала, угол наклона струи к покрываемой поверхности, давление воздуха, расстояние между соплом горелки и покрываемой поверхности.

Исследования покрытий, полученных газопламенным методом на основе двуокиси циркония, окиси алюминия, электроплавленной алюмомагнезиальной шпинели, циркона было выявлено, что наивысшего качества (удовлетворительной адгезии, минимальной пористости) достигают при угле наклона оси струи к поверхности примерно 90°, давлении воздуха 4-5 кгс/см² (ата), расстоянии сопла к покрываемой поверхности в 50-100 мм, скорости подачи 100- 150 мм/мин. На адгезию покрытия к подложке влияет также толщина наносимого слоя: превышение допустимой толщины приводит к разрушению покрытия. На основании литературных данных известно, что толщина покрытия в слое 180-200 мкм позволяет достигнуть оптимальных прочностных и оптических характеристик. Газопламенный способ нанесения интенсивно применялся при получении покрытия типа Roside на основе окиси

алюминия и циркония. При нанесении покрытия на изделия из алюминиевого сплава существенно увеличилась излучательная способность его поверхности. Данные о покрытиях, полученных газопламенным методом приведены в табл. 1.12.

Табл.1.12.
Технологические характеристики покрытий при газопламенном методе.

Покрытие	Толщина, мкм	Коэффициент ε при температуре, К		
		378	1225	1450
Al ₂ O ₃	753	0,85	0,45	-
ZrO ₂	770	0,85-0,90	0,40	-
SiC	255	0,85	0,79	0,68
TiO ₂	375	0,80	0,55	-

Недостатком метода является формирование высокой пористости до 18% покрытий, получаемых по данному методу, а также ограничение выбора материала по температуре плавления.

Плазменный метод.

Преимущества плазменного метода напыления заключаются в следующем:

- 1) более высокая температура рабочего тела до 8000 К;
- 2) повышенная кинетическая энергия расплавленных частиц, обеспечивающая более высокую плотность покрытий и лучшее их сцепление с подложкой;
- 3) широкий интервал регулирования энергетических параметров плазменного потока.

На качество покрытий существенное влияние оказывают состав плазмообразующих газов, сила и напряжение тока, форма, размеры и прочность частиц напыляемого материала. Кроме того, особое значение для получения качественных покрытий имеют надежность работы одного из основных агрегатов плазменной установки – системы питания и правильный выбор энергетического режима.

Плазмообразующий газ выбирают исходя из требуемой температуры

потока, его теплосодержания. Чаще всего останавливаются на смесях аргона с водородом или аргона с азотом. Добавка к аргону водорода или азота делается с целью увеличения теплосодержания потока.

Технологические характеристики потока плазмы определяются прежде всего мощностью, требуемой для плазменной головки, и для каждого отдельного случая индивидуальны. Важно чтобы размер частиц порошка для напыляемого материала позволял проходить ему в область плазменной струи при помощи газового потока. Не должно образовываться тромбов при прохождении порошком путей в трубопроводах установки для системы питания. Используя данные для порошковой металлургии, возможно рассчитать различные технологические параметры порошка, но конечные свойства порошка можно выявить только эмпирическим путем.

Один из важнейших факторов, влияющих на качество конечного покрытия, кроме размера частиц, является фракционный состав порошка: слишком мелкие частицы с трудом подаются в зону головки плазмотрона, а слишком крупные не способны к полному расплавлению.

Затраты газа для транспортировки порошка будут зависеть от мощности исходной плазменной установки, но независимо от этого должно выдерживаться нужное соотношение между затратами транспортирующего и плазмообразующего газов. Азот часто используется как транспортирующий газ в силу своей безопасности и дешевизны. Ниже приведены (табл. 1.13) технологические характеристики плазменного напыления для ряда тугоплавких неметаллических соединений.

Технологические характеристики для плазменного напыления выбираются исходя из данных по температуре плавления, теплопроводности наносимого порошка и улучшаются по результатам многочисленных экспериментов.

Широкое распространение вышеупомянутый метод получил для создания терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью.

Таблица 1.13.

Технические характеристики плазменного напыления для ряда тугоплавких неметаллических материалов.

Режимы напыления	Наносимый материал			
	ZrO ₂	TiC	ZrC	Al ₂ O ₃
Подводимая мощность, кВт	20	19,5	16	15
Расход аргона, м ³ /ч	1,75	0,71	0,85	0,7
Скорость подачи порошка, г/мин	10	12	12	20
Расход транспортирующего газа, м ³ /ч	0,14	0,14	0,18	0,14
Расстояние сопло-деталь, м	0,0102	0,089	0,051	0,015
Скорость передвижения головки, мм/с	29,2	30,5	17,0	-
Размеры частиц, мкм	43-64	12-43	12-43	43-75

На основе оксида алюминия были создано покрытие Рокайд-А [122], использованное для спутника «Эксплорер-1». покрытие при температуре до 390 К лежит в пределах 0,88, увеличение температуры ведет к сильному уменьшению излучательной способности данного покрытия. При температуре до 585 К коэффициент излучения падает до 0,6, а при 980 К до 0,45.

Также известны покрытия разных типов, имеющие высокие показатели излучательной способности в инфракрасном диапазоне спектра при высоких температурах (выше 1000 К). Эти покрытия обладают стабильными радиационными характеристиками в условиях одновременного воздействия вакуума ($133 \cdot 10^{-4}$ Па) и высоких температур (1200 К). К материалам, используемым для создания данных покрытий относятся: хромоникелевая шпинель, титанаты кальция, стронция, железа.

Покрытия, созданные на основе хромита никеля толщиной 90 мкм в интервале температур от 990 до 1370 К, имеют $\epsilon = 0,87$.

Высокой степенью черноты обладает покрытие из титаната кальция, хотя данные по экспериментам двух образцов не совпадают. Коэффициент излучения первого образца составил 0,92 в температурном диапазоне до 1050 К, в то время как второго образца был нестабильным и менялся в процессе увеличения и снижения температуры: при 770 К коэффициент излучения был 0,79, затем увеличился до 0,83 при 970 К и оставался таким же до 1200 К, затем упал до 0,71 при нагреве до 1430 К и оставался равной этой величине после охлаждения.

Такое явление объясняется изменением количественного фазового состава, хотя данные рентгенофазового анализа показали наличие только титаната кальция CaTiO_3 в составе покрытия до и после испытаний. В первых случаях для напыления использовался титанат кальция обычной химической чистоты.

Покрытие с более стабильными оптическими характеристиками удалось получить при использовании титаната кальция с высокой чистотой. В интервале температур от 800 до 1200 К коэффициент излучения составил $\varepsilon = 0,9$, а уменьшения коэффициента излучения до 0,85 произошло из-за нагрева до 1300 К.

При температуре 1100 К покрытия из титаната кальция имеют стабильную излучательную способность в течении 300 ч. Покрытия на основе титаната железа и титаната стронция, созданные с помощью плазменного напыления, имеют близкие к титанату кальция спектральные свойства. Покрытия на основе хромита никеля по плазменной технологии наряду с высокой степенью черноты обладают также высокой адгезией к подложке.

Качество покрытия существенно зависит от правильности выбора метода нанесения и вида материала. Например, напыление кристаллического бора не позволяет получить покрытия с отличной адгезией из-за его маленькой плотности. Имея высокую степень черноты $\varepsilon = 0,84 \pm 0,88$ плазменно напыленное покрытие на основе кристаллического бора претерпевает разрушение уже при температуре 1100 К. При формировании покрытия

плазменным напылением необходимо учитывать особенности протекания процессов: разложении, диссоциации и сублимации материала, используемого для напыления. Данные факторы могут значительно повлиять на химический состав получаемых покрытий и привести к существенному отличию от исходного напыляемого материала.

Таким образом, для покрытий, полученных плазменным способом можно выделить следующие недостатки: пористость, которая приводит к необходимости использования специальных мер для защиты подложки от коррозии.

Покрытия на фосфатных связках, требующих термообработки.

Фосфатные связки имеют широкое распространение. Они обладают рядом важных свойств, наиболее ценное из которых – огнеупорность. Фосфатные связки обеспечивают хорошее сцепление покрытия с металлом за счет пленки, которую образует входящая в состав связки фосфорная кислота. При использовании в качестве связок фосфатов магния и алюминия можно достичь рабочей температуры покрытия в 1000-1300 К.

Необходимые свойства алюмофосфатных связок обеспечиваются строго определенным соотношением гидроокиси алюминия, воды, ортофосфорной кислоты. Для получения композиции имеющей хорошее сцепление с металлом и необходимые оптические свойства очень важно подобрать состав связки нужным образом.

В состав фосфатной связки для обеспечения функциональных оптических свойств вводят различные пигменты. Нанесение фосфатной связки на подложку осуществляется методом покраски: пульверизатором, кистью или погружением. Затем производится тепловая обработка при 450-500 К, в течение 1-2 часов. Для увеличения стабильности свойств связки применяют еще большие температуры обжига 800-1000 К.

Известно применение алюмофосфатных связок в покрытиях, имеющих высокую излучательную способность на тугоплавких металлах для работы при температурах выше 1000 К.

В качестве примера можно привести покрытия [123] на связке алюмофосфат Alkaphos C, а в качестве пигментов были использованы: SiC, SiC (40%) + SiO₂ (60%), NiCr₂O₄ (40%) + SiO₂ (60%). Шликер, в котором на 100 г пигмента приходилось 70 мл связки, наносился на металл, после чего подвергался сушке и последующему обжигу в печи при 480 К в течении 2 часов, и 680 К в течении 10 часов. Толщина полученного покрытия составляла 160-200 мкм.

Коэффициент излучения черных покрытий на различных пигментах и при варьируемых температурах составил: для карбида кремния SiC при 800-1200 К – 0,91-0,93; для смеси SiO₂ (60%) + SiC (40%) при 800 К – 0,86; для смеси состава SiO₂ (60%) + NiCr₂O₄ (40%) при 80-1100 К – 0,86.

Исследование работоспособности терморегулирующих покрытий в условиях воздействия высоких температур в вакууме проводили для установления ресурса их работоспособности. Покрытия из карбида кремния подвергали выдержке при температуре 850 °С в течении 320 часов, изменения степени черноты фиксировались в течении нагрева. В течении 65 часов эксперимента степень черноты снизилась с 0,92 до 0,90, а затем оставалась стабильной. Смачиваемость пигмента к поверхности подложки является важным фактором для создания покрытий на основе алюмофосфатных связок. Недостатками покрытий на алюмофосфатных связующих являются их влагопоглощение и пористость, что ведет к потере адгезии к подложке и разрушению покрытия.

Гальванический метод нанесения покрытий.

Электрофоретический метод уже давно применяется в электро- и радиотехнической промышленности для получения электроизоляционных, эмиссионных покрытий. Данный метод позволяет покрывать изделия сложной формы, малой толщины и размера (менее 0,5 мм). Электрофоретическое осаждение проводится из грубодисперсных систем – суспензий, с размером части от 1 до 10 мкм.

Дисперсионной средой являются органические диэлектрические

жидкости, с добавкой ПАВ и иногда связующих. Для предупреждения разложения дисперсионная среда должна обладать определенной полярностью и минимальной электропроводностью среды при выделении газов на электродах, так как частицы под действием электростатического поля приобретают заряд. Заряд может быть в зависимости от природы суспензии и от свойств дисперсионной среды положительным или отрицательным.

Перемещение и осаждение частиц на каждом из зарядов осуществляется за счет разницы их потенциалов. Подбор напряжения осуществляется эмпирическим путем в зависимости от свойств дисперсионной среды, размера и природы осаждаемых частиц.

Толщина покрытия зависит от длительности осаждения и концентрации суспензии. Для успешного проведения электрофореза нужно правильно выбрать дисперсионную среду и стабилизаторы, для получения устойчивой суспензии. В качестве дисперсионной жидкости применяют ацетон, глицерин, этанол, метанол, и др. В качестве стабилизаторов – ионы, обладающие сферической абсорбционной способностью - Fe^{3+} , Al^{3+} , La^{3+} или ионы жирных кислот. Стабилизаторы выполняют роль адсорбентов для агрегирования частиц суспензии. В состав суспензии также вводят ПАВ для поддержания частиц в взвешенном состоянии – ацетилцеллюлоза и т.д.

При электрофорезе покрываемая деталь включается в электрическую цепь, в качестве противоэлектрода используется корпус ванны.

К настоящему времени известны покрытия [124,125] полученные электрофорезом из окиси алюминия, карбидов, силицидов, двуокиси циркония, некоторых окислов. Степень черноты для покрытий, полученных данным методом остается стабильной до температуры в пределах 1100 К и составляет от 0,85 до 0,92. При увеличении температуры до 1200 К и выше степень черноты незначительно уменьшается. Испытания по определению стабильности оптических свойств данного типа покрытий показали, что при температуре 1100 К в вакууме 133×10^{-5} в течении 300 часов степень черноты сохраняется в диапазоне 0,88 - 0,9. На результат определения степени черноты

влияет форма детали, в зависимости от нее меняется плотность тока в течение электрофореза.

К недостатку данного метода следует отнести невысокую прочность сцепления с подложкой. Поэтому покрытия, полученные данным методом должны быть изолированы от вибраций и ударных нагрузок. Кроме того, недостатками данного метода являются также создание специального оборудования для нанесения покрытий на крупногабаритные изделия, и быстрый выход из строя гальванических ванн из-за наличия в составе электролита агрессивных материалов.

Вакуумное напыление.

Вакуумное напыление в основном используется в оптике для нанесения тонких металлических пленок на поверхность изделий, имеющих низкую температуру. Суть метода состоит в том, что напыляемый материал нагревается в вакуумной камере (давление 133×10^{-4} - 133×10^{-6} Па) до температуры, при которой давление паров металла становится достаточным для их конденсации на холодном образце. Ввиду того, что напыление протекает в вакууме, исключаются многие факторы, влияющие на изменение химического состава подложки и наносимого материала.

Существуют различные разновидности получения пленок в вакууме в зависимости от способа нагрева материала: термическое испарение, испарение электронным лучом, реактивное катодное распыление и др.

Процесс термического испарения обеспечивается за счет нагревателя сопротивления, причем напыляемый материал соприкасается с поверхностью нагретый до температуры выше, чем его температура плавления. Такие температуры в некоторых случаях из-за прохождения процесса в вакууме могут приводить к диссоциации сложного соединения. Это существенно ограничивает применение данного метода для получения покрытий с высокой степенью черноты.

Для удаления данного недостатка используют метод испарения электронным лучом: мишень нагревается за счет бомбардирования потоком

высоковольтных электронов, в данном случае процессы разложения существенно замедляются. Возможно применение вместо электронного луча лазерного луча. В результате были получены пленки с использованием титанатов стронция и бария.

В результате реактивного катодного распыления происходит процесс удаления атомов и частиц металлической мишени под действием ионов высоких энергий в присутствии сильного окислителя - кислорода. Окислы образуются в результате взаимодействия кислорода с частицами металла. Данным способом были получены пленки из SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и из алюмосиликатов.

Для увеличения излучательной способности, с помощью напыления в вакууме, создают многослойные покрытия [126]. Примером могут служить двуслойное покрытие на основе Al и SiO_2 , а также трехслойное покрытие, состоящее из Al, Al_2O_3 и SiO_2 . Стоит отметить, что степень черноты зависит от толщины пленки, но с увеличением толщины пленки ухудшается адгезия.

Недостатками вышеизложенного метода являются: трудность поддержания достаточной концентрации паров наносимого материала вблизи подложки, низкая результативность из-за конденсации материала в результате испарения на стенках вакуумной камеры, при вакуумном напылении создают высоко напряженные покрытия.

Терморегулирующие покрытия на самотвердеющих связующих.

Составы на самотвердеющих связках одни из первых видов покрытий. Данные композиции состоят из двух частей – пигмента и связующего. В качестве связующего применяют как, органические так и неорганические соединения.

Терморегулирующие покрытия на органических связующих.

Для органических связующих применяются различные спиртовые лаки на основе синтетических смол – полидиметилсилоксановой и силиконовой смол, лаки из этилцеллюлозы. Пигменты, используемые для покрытий этого типа, представляют собой мелкодисперсные кристаллические неорганические

вещества.

Оптические свойства покрытий на органических связках зависят от объемной концентрации пигмента, укрывистости и от отношения коэффициентов преломления компонентов. Правильный подбор обеспечивает должную излучательную способность при минимальной толщине покрытия. Иногда для более удобного нанесения лакокрасочного материала на поверхность его состава вводят растворитель, обладающий высоким давлением паров.

Покрытия на органических связках не требуют специальной обработки поверхности и хорошо смачивают металл. Температурный предел их использования не превышает 100 °С, если требуется высокое значение степени черноты ($\epsilon=0,85$), нагрев выше данной температуры приводит к разрушению связки и нарушению целостности покрытия.

Терморегулирующие покрытия на неорганических связках.

В качестве неорганических связующих используется жидкое стекло – водный раствор силикатов натрия ($\text{Na}_2\text{O}\times n\text{SiO}_2$) или калия ($\text{K}_2\text{O}\times m\text{SiO}_2$). Неорганические соединения (окислы, соли металлов, сложно оксидные соединения) широко используются в качестве наполнителей для придания функциональных свойств.

Концентрация пигментов и особенности коэффициентов отражения компонентов определяют спектральные свойства покрытий на неорганических связующих. Наиболее эффективны покрытия, которые имеют максимально возможную величину концентрации функционального пигмента к количеству сухого щелочного силиката. Как правило оптимальное соотношение пигмента и сухого щелочного силиката колеблется от 4,5 до 7. Дальнейшее увеличение соотношения приводит к снижению клеящего воздействия композиции.

Зависимость коэффициента излучения от температуры практически одинаково [127], несмотря на различные наполнители в составе покрытий данного типа. При температуре вплоть до 150 °С коэффициент излучения

лежит в пределах 0,9-0,95, с увеличением температуры излучательная способность резко снижается и при 500 °С становится равной 0,6-0,65. Наивысшая температура эксплуатации покрытий составляет 1000 °С при кратковременной и 800-900 °С при длительной нагрузке.

Существенная простота нанесения покрытий на связках, а именно, отсутствие требования специального оборудования облегчает ее применение для деталей различных форм и размеров.

Пескоструйная или абразивная обработка поверхности материала делает более эффективной и повышает адгезию получаемого покрытия. Однако покрытия имеют низкую влагостойкость и высокую пористость, что приводит к гигроскопичности получаемых покрытий. Для эффективного использования необходимо применять меры по предотвращению коррозии материалов подложки.

1.6.3. Применение терморегулирующих покрытий.

Хромоникелевая шпинель используется в составе терморегулирующих покрытий для повышения эффективности различного оборудования: термоэлектрических преобразователей, турбоэнергетических систем, турбин и магнитогидродинамических преобразователей, печей и топках, систем лучистого отопления и охлаждения помещений, электровакуумных приборов.

Термоэлектрические преобразователи используются в солнечных термоэлектродвигателях. Они бывают двух типов: без солнечных концентраторов и с солнечными концентраторами, последние в свою очередь имеют две разновидности – выпуклые и полостные [128]. В термоэлектродвигателях первого типа используется два вида покрытий: на холодной стороне для теплового сброса - с высоким значением ϵ (эффективно применение хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4); на горячей стороне для эффективного поглощения солнечной радиации – с высоким значением α . В термогенераторах второго типа с полостными приемниками для охлаждения радиаторов применяются покрытия с высокой излучательной способностью;

при использовании приемников выпуклой формы используют оба вида покрытий. Повышение к. п. д. термоэлектродгенератора путем снижения температуры холодных спаев достигается в космических условиях с помощью дополнительных излучающих ребер с нанесенным покрытием ($\varepsilon > 0,85$). Перспективным является применение в солнечных термоэлектродгенераторах концентраторов с покрытием на теневой стороне, обладающих высоким значением степени черноты, что увеличивает температурный перепад и повышает к. п. д.

Для питания аппаратуры искусственных спутников и космических аппаратов при исследовании Луны, межпланетного пространства и ближайших планет применяются радиоизотопные и атомные термоэлектрические генераторы. Для сброса тепла с холодных спаев во всех конструкциях генераторов этого типа на наружные поверхности нанесены покрытия с высокой излучательной способностью (хромоникелевая шпинель NiCr_2O_4).

Космические энергетические устройства генерируют большое количество тепла, которое должно быть отведено в окружающее пространство излучением. Расчеты показывают, что масса радиатора может составлять 30-50% общей массы станции. Использование хромита никеля при рабочих температурах существенно снижает площадь радиационной поверхности радиатора за счет увеличения излучательной способности, что в свою очередь существенно снижает массу космического энергетического устройства.

В турбоэнергетических системах генераторов для космических аппаратов используют покрытия на основе хромоникелевой шпинели для оптимизации температурных режимов агрегатов. Использование солнечной радиации находит применение и в традиционной двух ступенчатой схеме преобразования энергии: тепловая – механическая – электрическая. В частности, NASA разработали солнечные турбоэлектрические генераторы, известные под названием «Санфлауэр» (подсолнечник). Одной из наиболее сложных проблем является создание системы охлаждения [129]. Применение

покрытий на основе хромоникелевой шпинели позволяет поддерживать оптимальные температурные параметры цикла, уменьшать площадь и массу радиатора. Теплота, полученная от выхлопных газов, и скрытая теплота конденсации излучаются с поверхности радиатора. Коэффициент полезного действия установки зависит от температуры котла, которая ограничивается жаропрочностью материалов, и от температуры радиатора. Без применения покрытий достигнуть низкой температуры радиатора практически невозможно.

Применяются покрытия с высокой излучательной способностью и на радиаторах ядерноэнергетических систем. На излучающие поверхности радиатора наносится покрытие обладающее высокой излучательной способностью при высокой температуре. Для этих целей пригодны лишь те покрытия, которые сохраняют высокое значение $\varepsilon = 0,8-0,9$ при температуре около $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, например, хромоникелевая шпинель. Это требуется в тех случаях, когда нужны источники энергии большой мощности и вопросы габарита и массы имеют существенное значение при получении электроэнергии с помощью ядерной энергии.

Покрытия на основе хромоникелевой шпинели применяются в турбинах и в магнитогидродинамических преобразователях. Весь комплекс оборудования газотурбинного агрегата – лопатки турбины, камера сгорания, сопловый аппарат, турбинный диск, выхлопные тракты – работает в тяжелых условиях, характеризующихся наличием ударных и вибрационных нагрузок, коррозионного и эрозионного воздействия газовых струй. Увеличение эффективности агрегата возможно достигнуть за счет увеличения температуры рабочего тела. Однако это ускоряет процессы эрозии и коррозии в узлах. Применение терморегулирующих покрытий позволяет снизить влияние возросшей температуры на работоспособность деталей.

Доля лучистой теплопередачи весьма значительна в общем тепловом балансе камеры сгорания газовой турбины [130]. Существенно влияние на температуру стенки оказывает степень черноты не только внутренней, но и

наружной поверхности камеры. Снизить их температуру возможно путем увеличения степени черноты стенок камеры сгорания. Надежность газотурбинной установки при этом возрастает. Увеличение излучательной способности может быть достигнуто с помощью нанесения покрытий на сплавы и металлы, которые применяются в конструкциях газовых турбин.

Эксплуатация покрытий с высоким коэффициентом излучения на основе хромита никеля позволяет уменьшить температуру стенки на 30%. Кроме того, при этом повышается сопротивляемость металла к воздействию вибраций и высоких температур. Данный фактор особенно важен, так как лопатки турбин в процессе эксплуатации подвергаются ударным и вибрационным нагрузкам.

Покрyтия применяются в печах и топках для повышения эффективности их работы. Использование покрытий с высокой излучательной способностью в интервале температур 1000 – 1500 °С в топках паровых котлов, металлургических печах и в других нагревательных устройствах в настоящее время является еще недостаточно широким [121]. Между тем применение таких покрытий включает в себе резерв для увеличения эффективности, производительности и экономичности в рассматриваемой области. Использование покрытий может вестись в двух направлениях: 1) для повышения термического к. п. д. путем улучшения условий теплообмена в топке и уменьшения потерь тепла в окружающую среду, 2) для увеличения сроков службы узлов и механизмов нагревательных и дутьевых агрегатов за счет снижения температуры стенок и повышения сопротивляемости эрозионному износу. Стоит отметить, что даже незначительное улучшение показателей работы теплового агрегата ведет к значительному экономическому эффекту.

Например, в Германии успешно применили покрытие, нанесенное газопламенным напылением. Оно значительно увеличило теплоотдачу охлаждаемой медной фурмы, что существенно снизило вероятность расплавления рубашки.

Для повышения эффективности топочных камер могут быть

использованы покрытия на основе алюмофосфатных связующих с наполнителями из карбида кремния, а также покрытия, полученные плазменным напылением на основе титаната кальция за счет увеличения степени черноты. Кроме того, при этом существенно снижается эрозия материалов футеровки.

Покрытия применяются в системах лучистого отопления и охлаждения помещений. Для создания комфортной температуры в жилых и общественных зданиях требуются значительные затраты топлива или электроэнергии. Для снижения температуры в помещении в южных районах с жарким климатом необходимо применения мощных систем кондиционирования воздуха, а в зимний период обогрев помещений требует также энергетических затрат. Данные энергетические затраты могут быть уменьшены за счет использования нанесения на элементы здания специальных терморегулирующих покрытий с заданными радиационными коэффициентами [131].

В начале рассмотрим пути снижения теплопритока в помещение извне для разгрузки систем кондиционирования в условиях жаркого климата. Солнечная радиация поступает в помещение через стены и оконное стекло. Создавая на наружной стене селективные поверхности, можно регулировать теплоприток в помещение через стены. Для снижения теплового потока в помещение внешняя поверхность стены должна обладать низким значением коэффициента поглощения солнечного излучения α и высоким значением коэффициента излучения ε . Использование специальных покрытий на стенах позволяет снизить теплоприток в помещение через стену почти в 10 раз. Нанесением покрытий на стекло можно также снизить теплоприток в помещение.

При создании систем лучистого отопления помещений проблема заключается в передаче тепла от теплоносителя (вода) через стенку канала материалу, образующему потолок.

Уже известно создание систем лучистого отопления для

экспериментальных домов. Источником энергии является солнечная радиация. На обоих скатах крыши располагаются гелиоприёмники с двойным остеклением. Лучевоспринимающая поверхность состоит из медных пластин, с покрытием обладающем высокой поглощательной способностью, к внутренней стороне которых приварены трубки. Вода в системе выполняет роль теплоносителя и аккумулятора тепла, которая прокачивается насосом через трубки гелиоприёмника и в нагретом состоянии поступает в бак. В дневное время циркуляция воды происходит непрерывно, так как температура гелиоприёмника всегда выше температуры воды в баке. Ночью или в облачную погоду движение воды прекращается из-за отсутствия разницы температур гелиоприёмника и бака с водой. В случае длительного периода с плохими погодными условиями в системе есть дополнительный электронагреватель.

Доля излучения в теплоотдаче человека очень велика и составляет около 60%. Поэтому охлаждение или обогрев человека, которое и является целью кондиционирования воздуха, можно осуществить без охлаждения или нагрева всего объема воздуха и массы строительных конструкций здания, направляя на человека поверхности, воспринимающие его лучистое тепло или отдающие ему свое тепло излучением.

Система радиационного кондиционирования воздуха, в которой покрытия с заданными радиационными характеристиками играют важное значение, приблизительно в 4 раза менее энергоемкая, чем обычное кондиционирование воздуха.

Покрытия применяются в электровакуумных приборах для повышения работоспособности. Условия службы электровакуумных приборов характеризуются целым рядом особенностей, главной из которых является получение и сохранение высокого вакуума в течении длительного времени. Высокие требования по допускам к номинальным размерам в сочетании с миниатюризацией самих изделий вызывают необходимость разработок специальных технологических процессов нанесения покрытий [132]. Создание

технологии массового выпуска изделий требует учета сложности качества выполненной операции. Поэтому методы получения заданной степени черноты на узлах и деталях электровакуумной аппаратуры значительно отличаются от используемых в других отраслях техники. Увеличение излучательной способности, применяемое в электровакуумной промышленности преследует различные цели. В некоторых случаях, увеличивая степень черноты, добиваются уменьшения температуры деталей, а это в свою очередь приводит к пониженному значению газовой выделению в условиях эксплуатационного вакуума. Часто снижением температуры подавляют эмиссию катода или стабилизируют контактную разность потенциалов.

Покрyтия с высоким значением излучательной способности находят применение и в электронике. Полупроводниковые диоды и подобные им устройства генерируют большое количество тепла в сравнительно малом объеме. Вместе с тем поверхность их мала для того, чтобы эффективно осуществлять передачу выработанного тепла в окружающую среду. Поэтому при разработке полупроводниковых устройств принимают специальные меры для интенсификации теплообмена.

1.6.4. Терморегулирующие покрытия на основе хромита никеля.

Хромит никеля наиболее перспективен как материал для покрытий с высокой излучательной способностью [117,118,6,119,120] и может быть использован для покрытий радиаторов космических аппаратов, холодильников-излучателей и отражателей ядерных электрогенераторов, работающих в высоком вакууме. В работе приведены различные варианты нанесения хромита никеля на металлы и получаемая излучательная способность.

Таким образом, хромоникелевая шпинель является основным компонентом для получения покрытий с высокой излучательной способностью для космической техники.

Таблица 1.14.

Условия нанесения, тип металлической подложки и коэффициент излучательной способности покрытия.

Материал подложки	Размер подложки			T° (C)	Время (час)	ε (%)
	L(мм)	H(мм)	h(мм)			
1	2			3	4	5
Образец 1 Молибден (Mo)	200	10	0,5	1200	10	0,94

Хромоникелевая шпинель [120] нашла применение как материал, обладающий малой пропускной способностью кислорода внешней вакуумной среды. Это свойство используется [117,118] в системах охлаждения энергетических установок (ЭУ), преимущественно космических и ядерно-энергетических. Система охлаждения содержит предназначенный для эксплуатации во внешней вакуумной среде циркуляционный контур с литиевым теплоносителем из трубопроводов, изготовленных из ниобия или ниобиевого сплава. Часть трубопроводов размещена внутри источника тепла и агрегатов контура. Часть трубопроводов, размещенных вне источника тепла, и агрегаты окружены защитным экраном, который выполнен в виде эластичной ленты из геттерно-активного по отношению к кислороду внешней вакуумной среды металла, на наружную поверхность которой нанесен слой материала, обладающего малой пропускной способностью кислорода внешней вакуумной среды.

В качестве геттерно-активного по отношению к кислороду внешней вакуумной среды металла может быть выбран титан или его сплав, или ниобий или его сплав, или тантал или его сплав, а в качестве материала, обладающего малой пропускной способностью кислорода внешней вакуумной среды, используется хромоникелевая шпинель.

Таблица 1.15.

Условия нанесения, тип металлической подложки и коэффициент излучательной способности покрытия.

Материал подложки	Размер подложки			Т° (С)	Время (час)	ε (%)
	L(мм)	H(мм)	h(мм)			
1	2			3	4	5
Образец 1 Медь (Cu)	200	10	0,3	200	900	0,928
Образец 2 Медь (Cu)	200	10	0,3	400	600	0,91
Образец 3 Медь (Cu)	200	10	0,3	600	300	0,895
Образец 4 Медь (Cu)	200	10	0,3	800	100	0,88
Образец 5 Сталь (1X18Н10Т)	200	10	0,7	1000	60	0,868
Образец 6 Молибден (Mo)	200	10	0,5	1200	10	0,85

1.7. Заключение по обзору литературы.

1. Хромоникелевая шпинель (хромит никеля $NiCr_2O_4$) имеет различные области применения: магнитные и каталитические материалы, высокотермостойкие керамические пигменты и др. Наибольшее значение представляет его применение в качестве терморегулирующего покрытия с высокой степенью черноты для маршевых двигателей разгонного ракетного блока выведения космических аппаратов на геостационарную орбиту.

2. К настоящему времени исследовано фазообразование в системе Cr-Ni-O установлены области существования хромита никеля. При атмосферном давлении установлены три полиморфных модификации: кубическая, тетрагональная и ромбическая. Кубическая модификация хромита никеля

имеет структуру шпинели (пространственная группа $Fd3m$), параметр элементарной ячейки, $a = 8,316 \text{ \AA}$.

3. Исследованы различные методы синтеза хромита никеля: твердофазный синтез, синтез по золь-гель технологии, совместным соосаждением, самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, а также гидротермальным синтезом. Хромоникелевую шпинель для терморегулирующих покрытий с высокой степенью черноты получали на предприятиях Украины (г. Харьков) твердофазным синтезом путем спекания в течении длительного времени при температуре $1720 \text{ }^\circ\text{C}$. В настоящее время производство NiCr_2O_4 в России отсутствует.

4. Высокая температура синтеза и длительность процесса при твердофазном синтезе ограничивает получение хромита никеля. Для снижения температуры синтеза может представлять интерес спонтанная кристаллизация из раствора в расплаве, однако, для NiCr_2O_4 данные процессы не исследованы. Опыт синтеза различных тугоплавких соединений показал эффективность данного метода, в качестве расплавов растворителей нашли применение фториды, хлориды, бораты, фосфаты, молибдаты и др.

5. Для хромита никеля изучены некоторые физико-химические свойства. Хромит никеля имеет высокую термостойкость и микротвердость, температуру плавления $2350 \text{ }^\circ\text{C}$. Исследованы спектры диффузного отражения хромита никеля: коэффициент диффузного отражения в видимой области составляет от 4 до 5 %; рамановские спектры: NiCr_2O_4 имеет 4 спектральные линии ($191, 429, 508, 676 \text{ см}^{-1}$); зависимость излучательной способности (ϵ) от температуры: NiCr_2O_4 имеет высокую степень черноты от 0,94 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) до 0,85 ($1200 \text{ }^\circ\text{C}$). Исследование магнитных свойств показало наличие магнитной анизотропии у тетрагональной модификации NiCr_2O_4 . Термодинамические свойства хромита никеля исследованы в широком диапазоне температур, определены энтропия, энтальпия и теплоемкость NiCr_2O_4 .

6. На основе хромита никеля созданы различные функциональные материалы: керамические пигменты высокой термостойкости черно-

коричневого и черного ряда, магнитные материалы, каталитические материалы в реакциях гидрирования непредельных спиртов и др.

7. Наибольшее значение хромит никеля представляет, как материал с высокой излучательной способностью для терморегулирующих покрытий. К настоящему времени известны различные способы нанесения терморегулирующих покрытий на изделия: методы пламенного напыления; на фосфатных связках, требующих термообработки; гальванический метод; вакуумное напыление; покрытия на самотвердеющих органических и неорганических связках. Области применения способа нанесения определяются особенностями изделия и условиями его эксплуатации. Терморегулирующие покрытия используются для покрытий радиаторов космических аппаратов, холодильников-излучателей и отражателей ядерных электрогенераторов, термоэлектрических преобразователей, в турбоэнергетических системах, в турбинах и в магнитогидродинамических преобразователях, в печах и топках, в системах лучистого отопления и охлаждения зданий, в электровакуумных приборах.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В методической части рассмотрены характеристики исходных реактивов; методика синтеза NiCr_2O_4 , основные физико-химические методы анализа и исследований, в частности методы определения свойств хромоникелевой шпинели и методы исследования морфологических и физико-химических свойств хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 .

2.1. Исходные реактивы.

В качестве исходных использовали реактивы, содержащие не менее 98% основного вещества (табл. 2.1).

Таблица 2.1.
Исходные реактивы.

Химическая формула	Квалификация	Техническое условие
NiO	ч	ТУ 6-095095
Cr ₂ O ₃	чда	ТУ-6-09-4272
Na ₂ B ₄ O ₇ *10H ₂ O	ч	ГОСТ 9428-73
CaCl ₂	хч	ТУ-6-09-3751-83
Li ₂ MoO ₄	ч	МРТУ 6-09-328-63
NaHCO ₃	чда	ГОСТ 2156-76
NaCl	ч	ГОСТ 4233-77

2.2. Методы синтеза кристаллических порошков NiCr₂O₄.

Порошки хромоникелевой шпинели получали твердофазным синтезом и спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве.

Твердофазный синтез хромоникелевой шпинели проводили, прокаливая в муфельной печи типа (СНОЛ-1.6, 25.1/11-ИЗ) при температуре 1300 ± 20 °С стехиометрические смеси оксидов никеля NiO и хрома Cr₂O₃, по уравнению реакции: $\text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NiCr}_2\text{O}_4$. Образовавшийся порошок тестировали РФА.

Синтез NiCr₂O₄ спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве осуществляли при использовании в качестве расплавных растворителей (Р) следующих соединений: хлорид натрия (NaCl), молибдат лития (Li₂MoO₄), гидрокарбонат натрия (NaHCO₃), хлорид кальция (CaCl₂), тетраборат натрия (Na₂B₄O₇*10H₂O). Для приготовления шихты использованы оксид никеля (NiO), оксид хрома (Cr₂O₃) и растворитель (Р). Исходные реактивы согласно составу (х) (33% NiO + 67% Cr₂O₃): (у) (растворитель), где х, у – массовое соотношение смеси, взвешивали, затем гомогенизировали в течении 1 часа. Полученную смесь прессовали в таблетки размером 20 x 8мм (рис.2.1). Отпрессованные таблетки помещали в корундовые тигли (рис.2.2) и проводили синтез. Варианты соотношений различных растворителей при

спонтанной кристаллизации, исследованные в работе, приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2.
Варианты соотношений различных растворителей (масс. %) при спонтанной кристаллизации NiCr_2O_4 .

№	NaCl	NaHCO ₃	LiMoO ₄	CaCl ₂	Na ₂ B ₄ O ₇
1	10%	10%	-	-	-
2	20%	20%	-	-	-
3	25%	25%	-	-	-
4	30%	30%	30%	30%	30%
5	40%	40%	-	-	-
6	45%	45%	-	-	-
7	50%	50%	-	-	-
8	55%	-	-	-	-
9	60%	-	-	-	-
10	65%	-	-	-	-
11	70%	-	-	-	-

Спонтанную кристаллизацию проводили в муфельной печи марки SNOL 8,2/1100, в интервале температур 900-1050 °С при времени выдержки 1 час. Температурно-временные условия синтеза NiCr_2O_4 приведены на рис. 2.3.

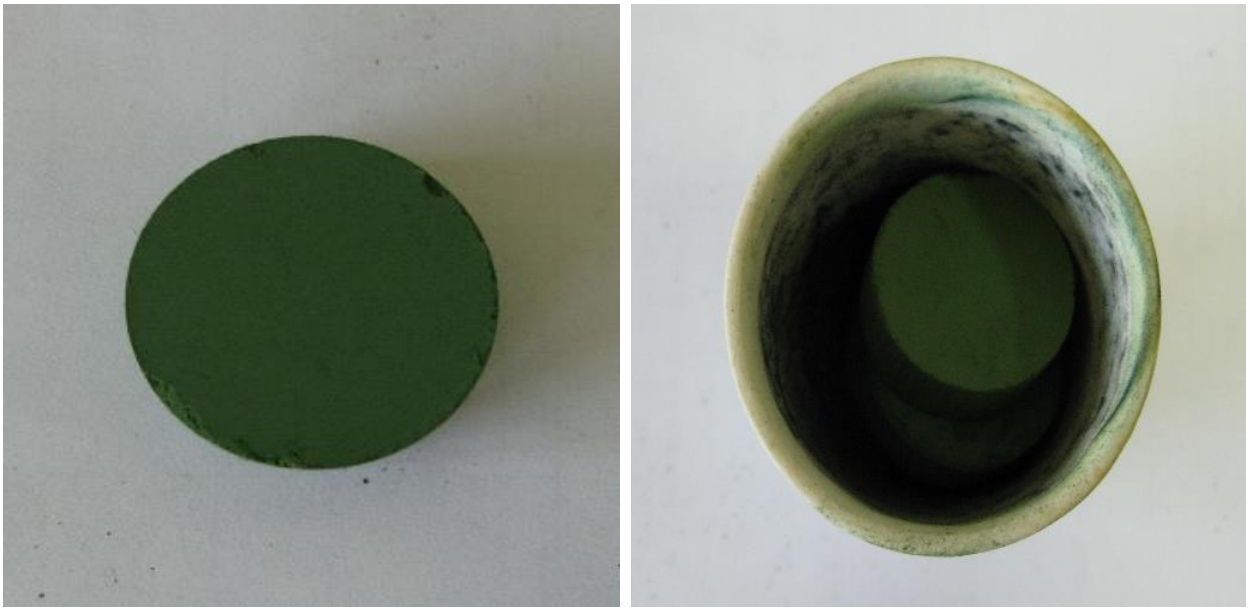


Рис.2.1. Вид спрессованной таблетки. Рис.2.2. Таблетки в корундовом тигле.

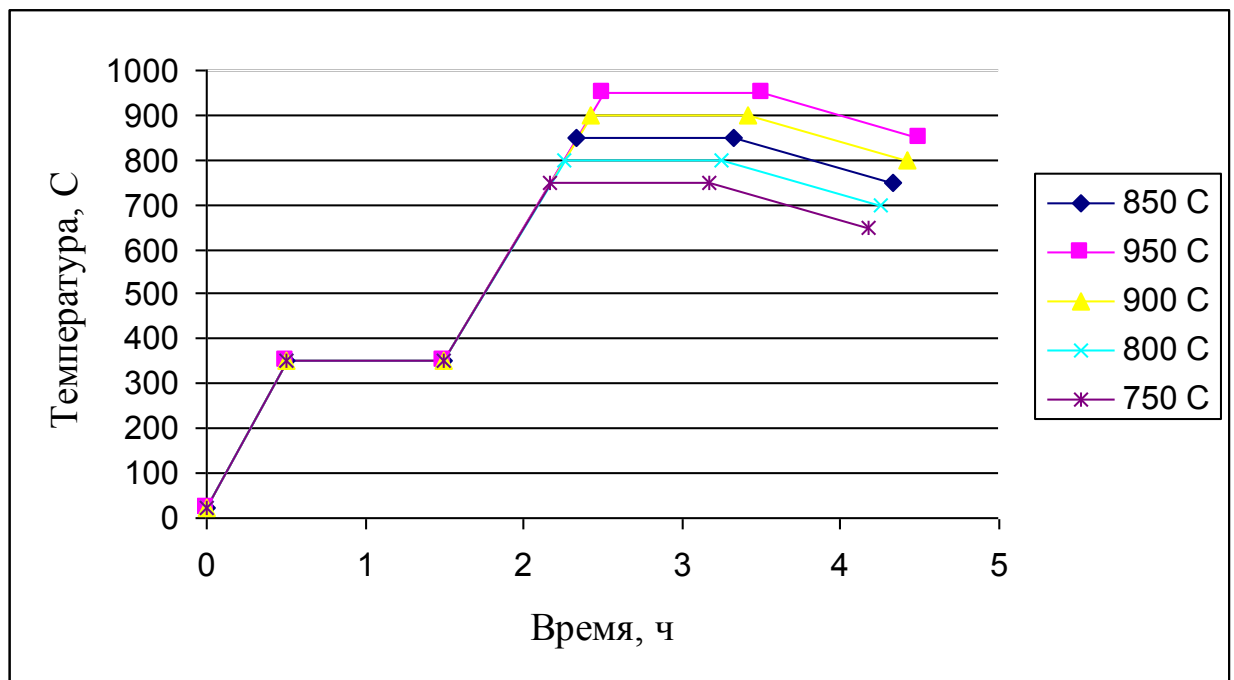


Рис. 2.3. Температурно-временные условия синтеза хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 .

Температурный режим спонтанной кристаллизации включал следующие стадии:

Стадия 1. Нагрев со скоростью 6 °С/мин до $T=350$ °С обеспечивает постепенное удаление присутствующих паров и газов (в основном, паров H_2O) из объема и частично с поверхности смеси.

Стадия 2. Изотермическая выдержка при 350 °С обеспечивает полное удаление парогазовой составляющей из смеси.

Стадия 3. Подъем до требуемой температуры синтеза осуществляется с определенной скоростью. Скорость подъема зависит от температуры синтеза и составляет для температуры синтеза 900 °С – 6 °С/мин, до температуры 950 °С 7 °С/мин, 8 °С/мин до температуры 1000 °С, 9 °С/мин до температуры 1050 °С. Данная стадия занимает в среднем 2-2,5 часа.

Стадия 4. Изотермическая выдержка при температурах 900, 950, 1000, 1050 °С в течение 1 часов. Данная стадия обеспечивает спонтанную кристаллизацию $NiCr_2O_4$ в расплаве растворителя.

Стадия 5. Охлаждение до температуры 20 °С в режиме остывающей печи. Данная стадия предназначена для кристаллизации и охлаждения.

Вид образцов после спонтанной кристаллизации приведен на рис.2.4.

Синтезированный порошок хромоникелевой шпинели $NiCr_2O_4$ отделяли в дистиллированной воде с последующей фильтрацией и сушкой. Для отделения сплавленные образцы помещали в стеклянный стакан $V=800$ мл и растворяли в дистиллированной воде. Для обеспечения полного удаления растворителя операцию растворения повторяли 4 раза при температуре кипения воды. Порошок хромоникелевой шпинели отделяли методом фильтрации на фарфоровых воронках с использованием водоструйного насоса и колбы Бюхнера. Высушенный порошок синтезированного хромита никеля $NiCr_2O_4$ имеет черно-серый цвет, внешний вид показан на (рис.2.5).



Рис. 2.4. Вид образца после кристаллизации.



Рис. 2.5. Вид кристаллического порошка NiCr_2O_4 .

Для определения принадлежности полученной хромоникелевой шпинели проводили рентгенофазовый анализ, подтверждающий принадлежность к структурному типу шпинели.

2.3. Методики формирования покрытий на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 .

Покрытия на основе хромита никеля могут быть сформированы плазменным напылением, по лакокрасочной технологии и в виде стекловидных покрытий.

2.3.1. Методика формирования покрытий на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 плазменным напылением.

Покрытия на основе кристаллических порошков хромита никеля методом плазменного напыления получали на предприятии Публичное акционерное общество «Ракетно-космическая корпорация «Энергия» имени С.П. Королева», отдел плазменного напыления и микродугового оксидирования. Покрытия наносили по методике ОСТ 92-0929-89.

Покрyтия на основе хромоникелевой шпинели наносили с помощью установки плазменного напыления УПУ-2М плазмотроном РП-6 на пластины. Поверхность пластины предварительно подвергалась пескоструйной обработке и обезжиривалась. На обезжиренную поверхность пластины последовательно наносились методом плазменного напыления:

- подслоу нихрома из порошка ПР-Х20Н80 толщиной от 70 до 120 мкм;
- слой оксида алюминия из порошка глинозема Г-00 толщиной от 100 до 150 мкм;
- слой хромоникелевой шпинели из порошка толщиной от 100 до 150 мкм.

Напыление слоев покрытия проводилось в соответствии с требованиями ОСТ 92-0930-89 с помощью струи аргобно-азотной плазмы (70 % азота 30% аргона) при вкладываемой мощности (25 ± 2) кВт (сила тока от 370 до 400 А, напряжение от 50 до 70 В).

Внешний вид получаемых образцов покрытия на основе хромоникелевой шпинели приведен на рис. 2.6.



Рис.2.6. Внешний вид покрытия на основе синтезированной хромоникелевой шпинели нанесенной плазменным методом.

2.3.2. Методика формирования покрытий на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 по лакокрасочной технологии.

Покрытия на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 по лакокрасочной технологии получали двух видов: на основе органического и неорганического (жидкого калиевого стекла) связующего.

Для формирования покрытия на основе органического связующего (ЛКП) в качестве связующего выбран раствор сополимера акриловой смолы (АС), который растворяется в кетонах, ароматических углеводородах, слабо набухает в этиловом спирте, хорошо в бутаноле. ЛКП на основе сополимера АС относятся к покрытиям холодной сушки, отверждается при температуре от 18 до 25 °С в течение 0,3 часа, полное высыхание – 24 ч, обладают хорошей адгезией к металлам, твердостью, светостойкостью, применяются для формирования покрытий с высоким коэффициентом поглощения или отражения различного оборудования, оптических приборов.

Для изготовления эмали, которая и будет формировать покрытие, выбрана концентрация раствора сополимера АС в смеси растворителей оксилон – бутанол в соотношении 4:1. Изготовление эмали проводили в бисерной мельнице (отношение высоты стакана к диаметру основания 2/1), объем рабочего стакана 250 см³. В качестве мелющих тел использовали стеклянный бисер с размером зерна 2 – 3 мм, с соотношением диспергирующих тел (стеклянного бисера) и обрабатываемой пасты 1 : 1, время диспергирования 60 минут.

Для формирования покрытия на основе неорганического связующего было выбрано калиевое жидкое стекло. Изготовление суспензии проводили также в бисерной мельнице: объем заполнения шаровой мельницы фарфоровыми шарами составлял 15%, количество пигмента в пасте - 55-60%, количество дистиллированной воды в рецептуре не должно превышать 60%, общий объем заполнения шаровой мельницы – 65%.

Формирование покрытия осуществляли путем пневматического распыления с помощью ручного краскораспылителя на образцах из

алюминиевого сплава АМГ-6 по ГОСТ 4784 размером 60×60 мм. Внешний вид покрытия приведен на рис. 2.7.

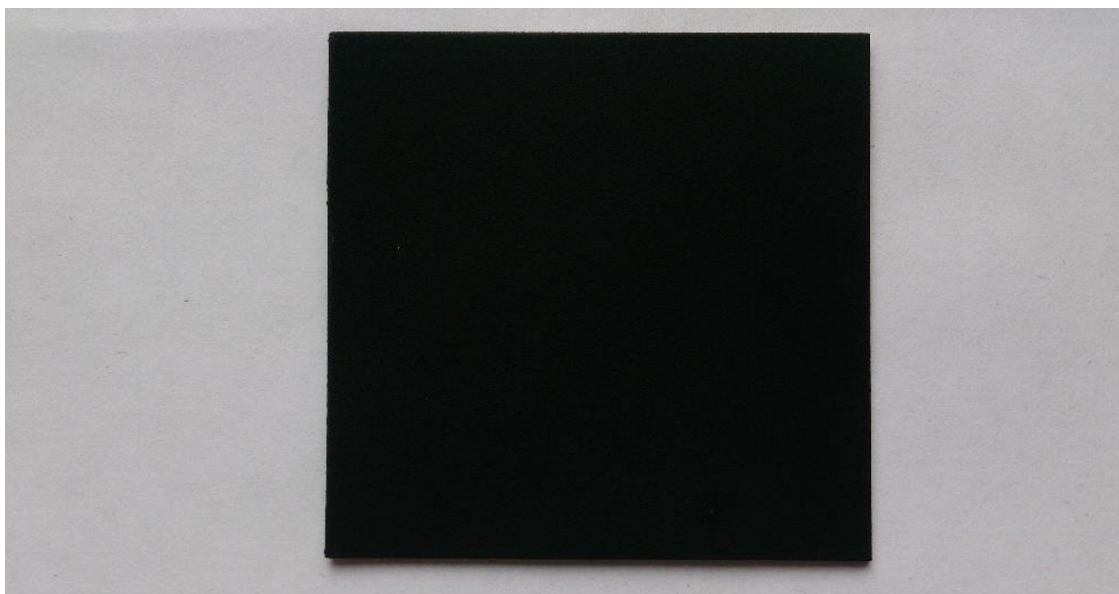


Рис. 2.7. Внешний вид нанесенного по лакокрасочной технологии покрытия на основе синтезированной хромоникелевой шпинели.

2.3.3. Методика получения стекловидных покрытий (глазури) на основе кристаллических порошков NiCr_2O_4 .

Получение экспериментальных глазурей были проведено по общей методике на основе бесцветной прозрачной глазури S-2128 (S-0128) и глазури S-2145 (S-0145). Для исследования окрашивания глазурей пигмент на основе хромоникелевой шпинели был введён в основу в концентрационном отношении от 1 до 15% масс. путём смачивания порошка и его перемешивания. Взвешивание пигмента проводили на аналитических весах WA-33 (Польша) с точностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$. Перемешивание осуществляли в бюксах $V = 5$ мл в течение 30 минут до образования однородной консистенции и равномерного цвета экспериментальной глазури.

Приготовлено для исследования по 7 составов в заданном диапазоне. Нанесение глазурей проводили путём формирования дозированной капли (0,5 мл и 1 мл) на предварительно смоченном тестовом образце и равномерным распределением по поверхности красящего слоя глазури (рис. 2.9).

После нанесения образцы подсушивались в течение 30 мин на воздухе для первоначальной оценки распределения экспериментального состава глазури по поверхности керамической массы.

Подсушенные образцы помещались в печь и обрабатывались согласно выбранному температурному режиму (рис. 2.8) для экспериментальных глазурей на основе прозрачной глазури S-2128 (S-0128).

Образцы, созданные на основе глазури S-2145 (S-0145) проходили обработку по заданному температурному режиму (рис. 2.8). Внешний вид полученной глазури приведен на рис. 2.10.



Рис.2.8. Температурный режим обжига образцов на основе глазури S-2145 (S-0145).



Рис.2.9. Внешний вид нанесённого состава глазури.

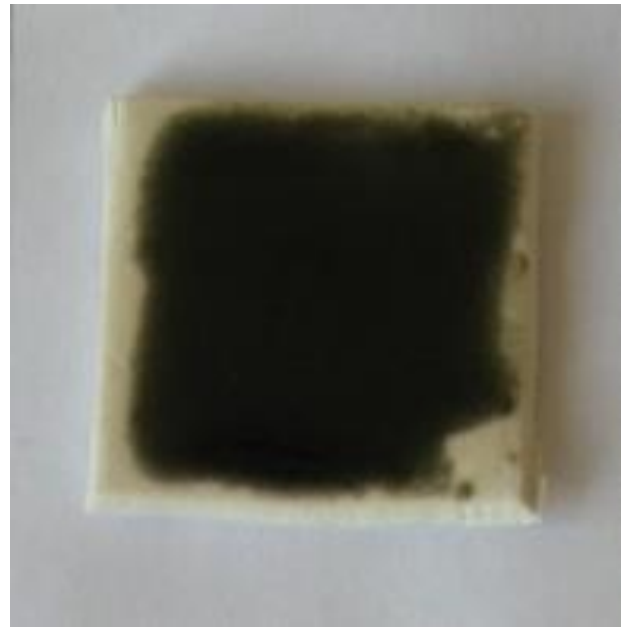


Рис. 2.10. Результат обжига экспериментальной глазури.

2.4. Физико-химические методы анализа и исследований.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на установке ДРОН-3 (трубка с медным анодом, длина волны 1.54 Å, никелевый фильтр, диапазон 2×10^3 имп/сек, напряжение на трубке 40 кВ, $I_a=30$ мА). Образцы измеряли в виде порошков (дисперсность до 40 мкм) при комнатной температуре. Чувствительность составляла 5 – 10 масс. % примесной фазы. Идентификация фаз проводилась сравнением межплоскостных расстояний d , Å и относительных интенсивностей I/I_0 линий дифракционного спектра с табличными данными и с каталогом JCPDS.

Расчет параметров элементарной ячейки [133] проводили при идентификации в структурном типе шпинели, используя уравнение

$$1/d_{hkl}^2 = (h^2+k^2 + l^2)/a^2, \text{ где}$$

hkl – индексы Миллера, d_{hkl} – межплоскостное расстояние Å, a – параметр кубической элементарной ячейки Å.

Расчет рентгеновской плотности [133] проводили по уравнению

$$\rho = (M \cdot Z \cdot A) / V, \text{ где}$$

ρ – рентгеновская расчетная плотность г/см³, M – молекулярный вес, углеродные единицы, Z – число формульных единиц, A – пересчетный коэффициент углеродных единиц в граммы $1,66 \cdot 10^{-24}$, $V = a^3$ – объем элементарной ячейки Å, a – параметр элементарной ячейки Å.

Кристаллооптические исследования проводили с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 для определения показателей преломления иммерсионным методом (набор эмиссионных жидкостей от 1.3-1.78).

Ситовой анализ порошков проводили для определения для оценки распределения частиц по фракциям с использованием вибрационного стола и набора сит 160 мкм, 100 мкм, 40 мкм.

Электронная микроскопия * использована для определения размеров и морфологии синтезируемого хромита никеля NiCr₂O₄. Образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе «Jeol JSM-6480LV» с увеличением 100, 2000, 5000, 20000х.

Анализ поверхности покрытий на основе порошков NiCr₂O₄ проводили на конфокальном микроскопе Olympus Lext 4100 в нано- и микрометровом диапазоне в 3-х мерной системе координат.

Элементный анализ* синтезированных порошков NiCr₂O₄ определяли с помощью приставки для элементного анализа «INCA-Energy» фирмы OXFORD Instruments X-Max.

Измерение инфракрасных спектров* проводилось на ИК-Фурье спектрофотометре Nicole 380 в диапазоне длин волн 2,5-25 мкм (волновое число ν – от 400см⁻¹ до 4000 см⁻¹).

Измерение спектров диффузного отражения для расчета коэффициента поглощения солнечного излучения (A_s) и коэффициента излучения (ϵ) проводили на спектрофотометре «MPS-2000» с многоцелевой приставки RTA-2000 и интегрирующей сферы. Спектры диффузного отражения исследуемых глазурей изучали на спектрофотометрическом комплексе Ocean Optics (UV/VIS).

Облучение образцов ТРП в условиях, имитирующих воздействие факторов космического пространства, а также измерение коэффициента поглощения солнечного излучения – A_s и коэффициента излучения – ϵ образцов, облученных моноэнергетическими потоками электронов, протонов заданной энергии и ЭМИ Солнца в вакууме на экспериментальной установке «УВ -1/2» на предприятии АО «Композит».

Моделирование морфологии кристаллов хромита никеля проводили с помощью программы компьютерного моделирования SHAPE V 6.0 (программное обеспечение SHAPE) для оценки морфологии синтезируемого хромита никеля. Программа позволяет моделировать простые и комбинированные формы огранения на основании кристаллографических (сингония, параметр элементарной ячейки, пространственная группа) и рентгеноструктурных (интенсивность и межплоскостное расстояние) данных.

Определение истинной плотности* порошков хромита никеля проводили на автоматическом гелиевом пикнометре AccuPyc 1340.

Гранулометрический состав порошков исследовали на лазерном анализаторе размера частиц Mastersizer micro фирмы Malvern Instruments.

Определение значения интегральной излучательной способности (ИИС) порошка хромоникелевой шпинели проводили на предприятии ПАО «РКК Энергия». Образец устанавливали в вакуумной камере так, чтобы исследуемая поверхность была обращена к пирометрам. Затем камера откачивалась до давления 0,13 Па и наполнялась аргоном до давления 105 Па. На поверхность образца фокусировали объективы полихроматического пирометра и пирометра полного излучения, на обратную поверхность образца фокусировали излучение лазера в пятно диаметром 8 мм. В процессе нагрева и охлаждения образца производили синхронные измерения температуры поверхности полихроматическим пирометром и радиационной температуры поверхности пирометром полного излучения. Далее с использованием полученных данных определяли значение интегральной излучательной

способности $\varepsilon_t(T) = (T_{\text{рад}} / T_{\text{ист}})^4$, где $T_{\text{рад}}$ – температура, измеренная радиационным пирометром, а $T_{\text{ист}}$ – истинная температура образца.

Исследования * проводили в центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ ШПИНЕЛИ NiCr_2O_4 МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ.

Традиционным способом получения хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 является твердофазный синтез, который протекает при температурах выше 1720°C в течение длительного времени и требует высокотемпературного оборудования. Полученный продукт, как правило, содержит кубическую и тетрагональную модификации хромита никеля, а также может содержать примеси хроматов никеля NiCrO_3 или NiCrO_4 . Высокие энергозатраты, длительность процесса и многофазность продукта инициирует поиск других способов получения при более низких температурах. Среди низкотемпературных методов наибольший интерес представляет разработка синтеза порошков NiCr_2O_4 спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве. Для создания эффективной методики синтеза NiCr_2O_4 необходимо исследовать влияние природы расплава растворителя и его содержания, температуры и времени синтеза.

3.1. Исследование влияния химической природы расплава-растворителя на спонтанную кристаллизацию NiCr_2O_4 .

Для выбора растворителя спонтанную кристаллизацию проводили из расплавов NaCl , NaHCO_3 , CaCl_2 , Li_2MoO_4 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, отличающихся температурой плавления и химическим составом (табл. 3.1).

Таблица 3.1.

Физико-химические свойства расплавных растворителей и хромита никеля.

№	Химическое соединение	Молекулярный вес, г/моль	Плотность, г/см ³	Температура плавления, °С	Растворимость в воде
1	NaHCO ₃	84	2,16	270	растворим
2	NaOH	40	1,59	323	растворим
3	Li ₂ MoO ₄	173,82	3,60	702	растворим
4	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	381,22	1,71(2,28)	742	растворим
5	CaCl ₂	111,08	2,15	772	растворим
6	NaCl	58,5	2,17	800	растворим
7	NiCr ₂ O ₄	226,7	5,22	2300	не растворим

Исследования показали, что расплавный растворитель Na₂B₄O₇ не может быть использован в качестве растворителя, так как не образуется кубический нихромит: по внешнему виду полученный при спекании NiO, Cr₂O₃ и Na₂B₄O₇ продукт не имел характерного черного цвета (рис. 3.1), а данные РФА не показали наличия характерных рефлексов.



Рис. 3.1. Внешний вид продукта спекания NiO + Cr₂O₃ и Na₂B₄O₇.

Исследования показали, что в расплавных растворителях NaCl , Li_2MoO_4 , CaCl_2 формируется кубическая хромоникелевая шпинель черного цвета во всем диапазоне их содержания, расплавный растворитель NaHCO_3 может быть использован только при низком его содержании.

Исследование синтеза спонтанной кристаллизацией хромита никеля из расплава NaHCO_3 (NaOH) проводили в диапазоне концентраций NaHCO_3 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (рис. 3.2). Как видно, при концентрации расплавного растворителя 10%, 20%, 30%, 40% образуются в результате спекания таблетки характерного черного цвета (рис. 3.2). При концентрации 50% расплавного растворителя NaHCO_3 происходит расплавление и растекание прессованной таблетки и взаимодействие с материалом тигля.

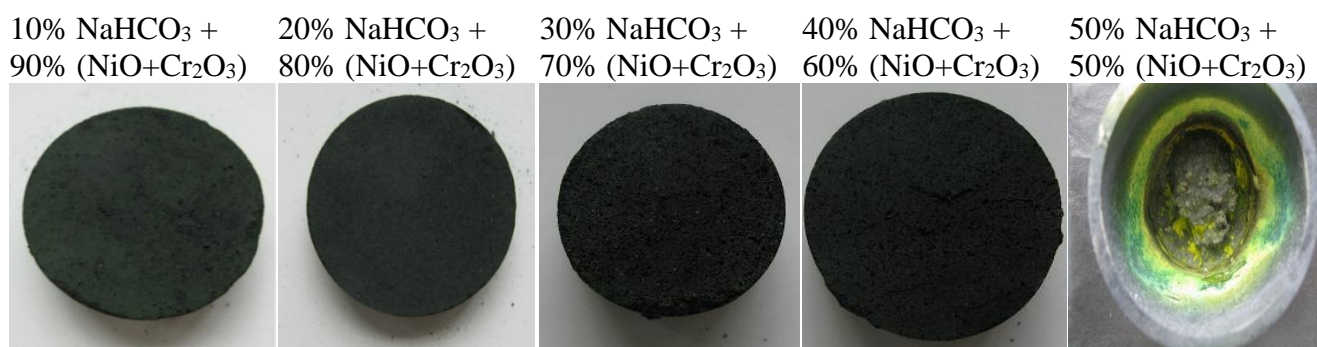


Рис. 3.2. Синтез хромоникелевой шпинели спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве NaHCO_3 (NaOH).

Данная концентрация расплавного растворителя не может быть использована для организации синтеза. Сравнительное изображение продуктов спекания исходных реактивов NiO , Cr_2O_3 , NaHCO_3 при концентрации 20% NaHCO_3 и 50% NaHCO_3 приведены на (рис. 3.3. а, б). Исследование поверхности таблеток продуктов спекания NiO , Cr_2O_3 , NaHCO_3 с помощью микроскопа в отраженном свете показало на поверхности образование отчетливых кристаллов NiCr_2O_4 в виде октаэдров (рис. 3.4).

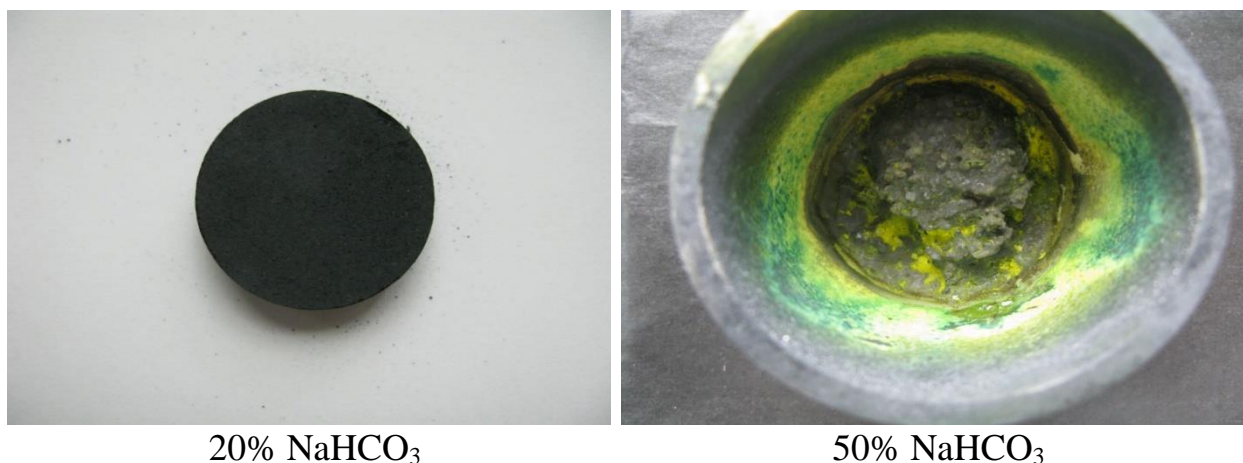


Рис. 3.3. Внешний вид продукта спекания $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ и NaHCO_3 : а) соотношение 20% NaHCO_3 ; б) соотношение 50% NaHCO_3 .

Исследование синтезированного порошка с помощью рентгенофазового анализа (рис. 3.5) показало, что образующийся хромит никеля NiCr_2O_4 кристаллизуется в структурном типе шпинели $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, с основными рентгеновскими рефлексами $1,597\text{\AA}$, $2,498\text{\AA}$, $2,930\text{\AA}$ (табл. 3.2).

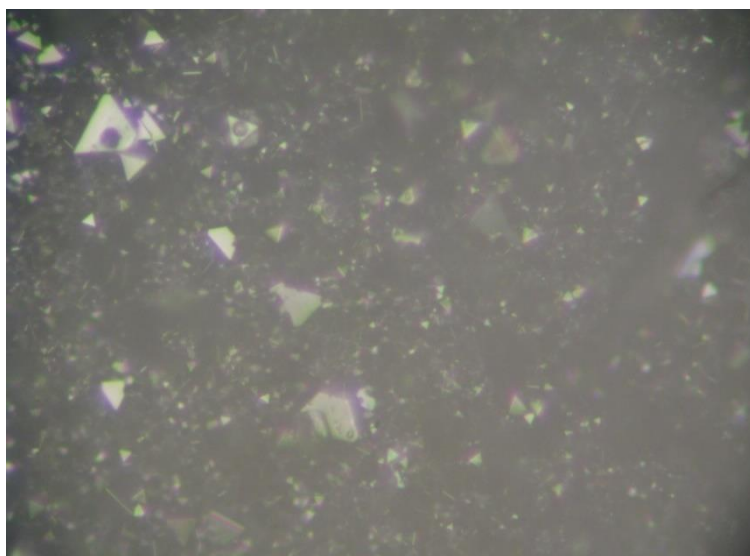


Рис. 3.4. Поверхность таблетки продукта спекания $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ и NaHCO_3 (на поверхности отчетливо видны кристаллы в виде октаэдров).

Рассчитанный на основании дифракционных данных параметр кубической элементарной ячейки составил, $a = 8,296\text{\AA}$, а рентгеновская плотность $\rho = 5,272 \text{ г/см}^3$. Исследование гранулометрического состава синтезированного хромита никеля из расплава (рис. 3.6) показало, что

образуются частицы размером от 0,3 мкм до 300 мкм. Средний размер частиц составил 97 мкм.

Таблица 3.2.
Рентгеновские рефлекссы NiCr_2O_4 (кристаллизация из расплава NaHCO_3): D_{hkl} -межплоскостное расстояние, Инт.-интенсивность, hkl -индексы Миллера.

№	hkl	$D_{hkl}, \text{Å}$	Инт., имп.	Инт., %
1	111	4,780	47,0	8,9
2	220	2,930	191,6	36,5
3	311	2,498	525,5	100
4	222	2,399	88,8	16,9
5	400	2,078	175,0	33,3
6	422	1,695	62,5	11,9
7	511	1,597	184,7	35,1

Таким образом, использование NaHCO_3 в качестве расплавного растворителя для синтеза хромоникелевой шпинели возможно в диапазоне от 10 до 40 масс. %.

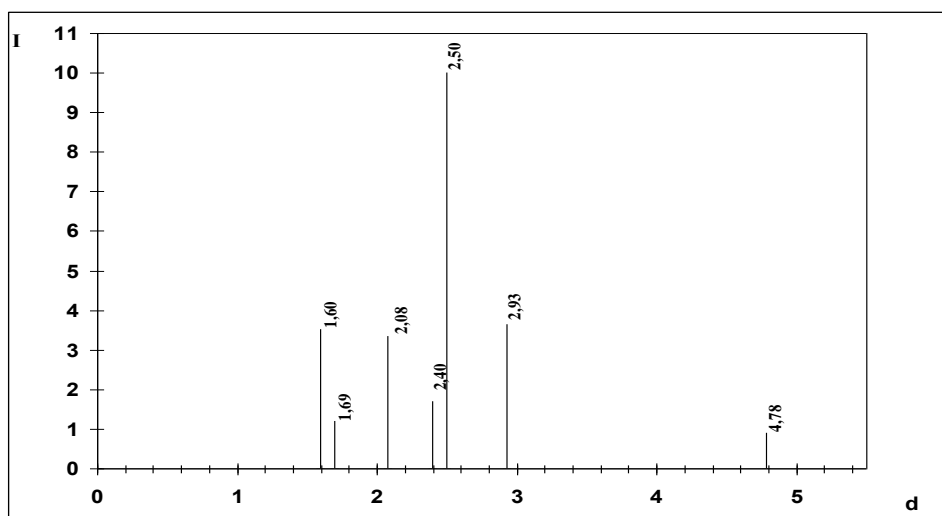


Рис. 3.5. Штрихрентгенограмма синтезированного NiCr_2O_4 из расплава NaHCO_3 .

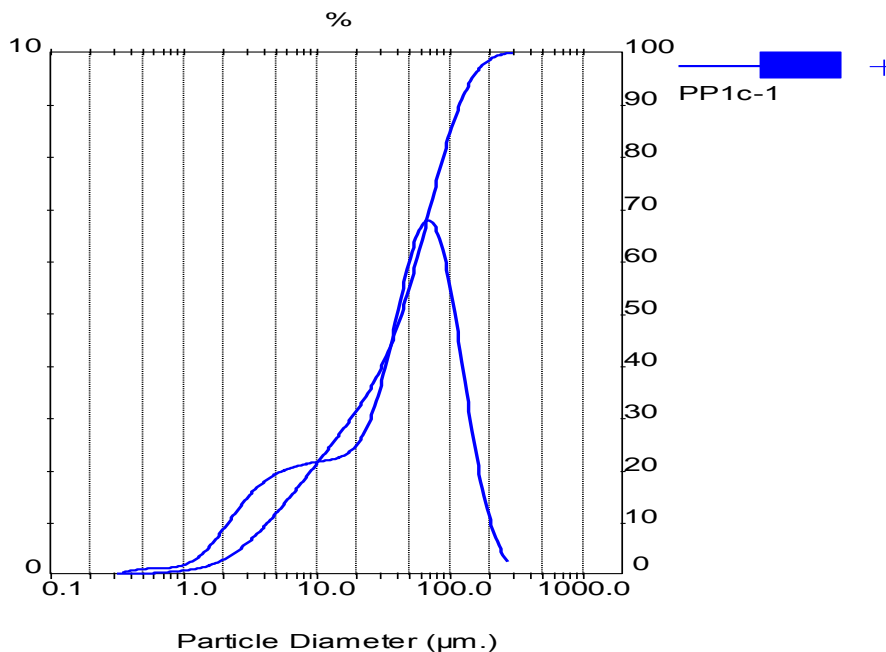


Рис. 3.6. Гранулометрический состав NiCr_2O_4 , синтезированного из расплава NaHCO_3 (NaOH).

Синтез хромита никеля спонтанной кристаллизацией был исследован из расплава молибдата лития Li_2MoO_4 при концентрации 30 масс. % соответственно. В результате спекания исходных реактивов NiO , Cr_2O_3 , Li_2MoO_4 формируются таблетки характерного черного цвета (рис. 3.7).

Исследование поверхности таблеток продуктов спекания NiO , Cr_2O_3 , Li_2MoO_4 с помощью микроскопа в отраженном свете показало на поверхности образование отчетливых кристаллов NiCr_2O_4 в виде октаэдров (рис. 3.8). Образующийся хромит никеля NiCr_2O_4 , по данным рентгенофазового анализа, (рис. 3.9) кристаллизуется в структурном типе шпинели $\text{Fd}\bar{3}m$ с основными рентгеновскими рефлексамми $1,599\text{\AA}$, $2,504\text{\AA}$, $2,938\text{\AA}$ (табл. 3.3).



Рис. 3.7. Внешний вид таблетки $\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ после спекания.

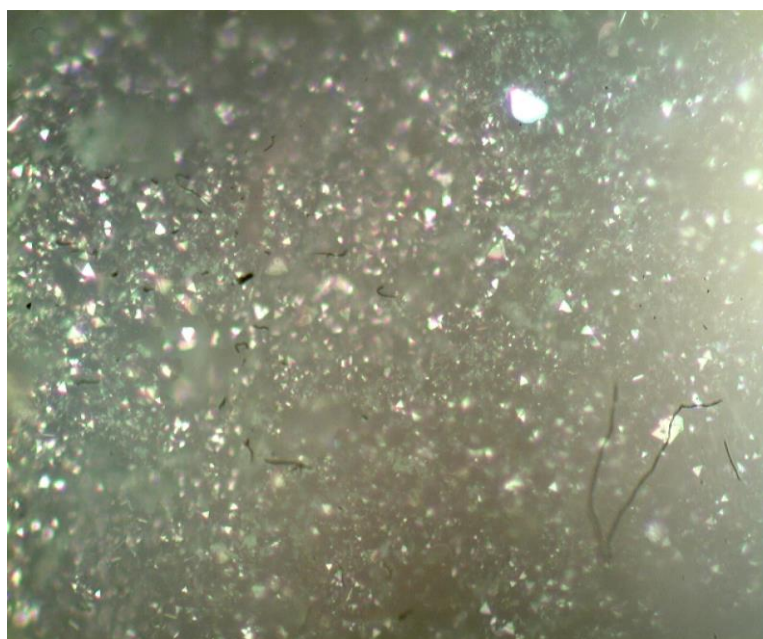


Рис. 3.8. Морфология поверхности таблетки $\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ после спекания.

Таблица 3.3.
Рентгеновские рефлексy NiCr₂O₄ (кристаллизация из расплава Li₂MoO₄) D_{hkl}-
межплоскостное расстояние, Инт.-интенсивность, hkl-индексы Миллера.

№	hkl	D _{hkl} , Å	Инт.,имп.	Инт.,%
1	111	4,793	67,0	9,5
2	220	2,938	255,8	36,2
3	311	2,504	706,7	100
4	222	2,397	59,7	8,4
5	400	2,076	168,6	23,9
6	422	1,696	69,5	9,8
7	511	1,599	214,5	30,4

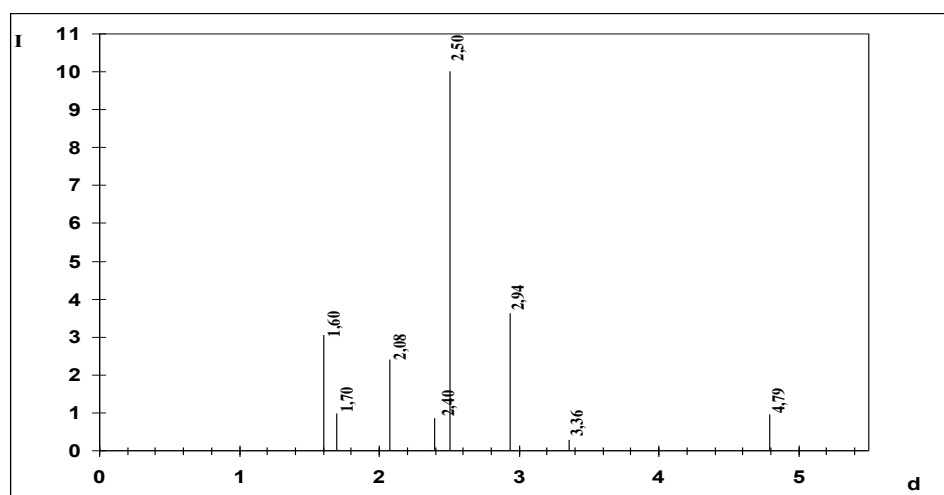


Рис. 3.9. Штрихрентгенограмма NiCr₂O₄, синтезированного из расплава Li₂MoO₄.

Рассчитанные на основании дифракционных данных параметр кубической элементарной ячейки составил, $a = 8,305\text{Å}$, а рентгеновская плотность $\rho = 5,254\text{ г/см}^3$. Таким образом, использование Li₂MoO₄ в качестве расплавленного растворителя для синтеза хромоникелевой шпинели показало хороший результат. Однако молибдат лития является дефицитным и имеет высокую стоимость, что ограничивает его применение.

Из расплава хлорида кальция CaCl_2 был исследован синтез хромита никеля спонтанной кристаллизацией так же при концентрации 30 масс. %. Таблетки формируются в результате спекания NiO , Cr_2O_3 , CaCl_2 характерного черного цвета (рис. 3.10). Таблетки не растекаются, сохраняют свою форму, что позволяет повторно использовать загрузочные тигли при синтезе. Как показали исследования, в отраженном свете на поверхности образуются отчетливые кристаллы NiCr_2O_4 в виде октаэдров (рис. 3.11).



Рис. 3.10. Внешний вид таблетки $\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2$ после спекания.

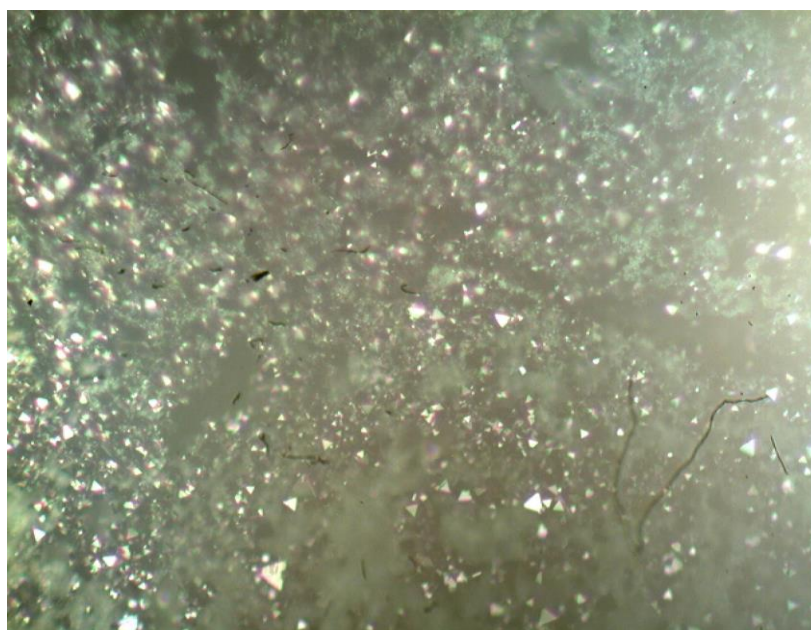


Рис. 3.11. Морфология поверхности таблетки $\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{CaCl}_2$ после спекания.

Образующийся из расплава хлорида кальция хромит никеля NiCr_2O_4 , по данным рентгенофазового анализа (рис. 3.12), также кристаллизуется в структурном типе шпинели $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ с основными рентгеновскими рефлексамми $1,600\text{\AA}$, $2,506\text{\AA}$, $2,940\text{\AA}$ (табл. 3.4). Рассчитанный на основании дифракционных данных параметр кубической элементарной ячейки составил $a = 8,324\text{\AA}$, а рентгеновская плотность $\rho = 5,219 \text{ г/см}^3$. Таким образом, использование CaCl_2 возможно в качестве расплавного растворителя для синтеза хромоникелевой шпинели.

Таблица 3.4.

Рентгеновские рефлекссы NiCr_2O_4 (спонтанная кристаллизация из расплава CaCl_2) D_{hkl} - межплоскостное расстояние, Инт.-интенсивность, hkl -индексы Миллера.

№	hkl	$D_{\text{hkl}}, \text{\AA}$	Инт.,имп.	Инт.,%
1	111	4,803	35,3	5,5
2	220	2,940	150,9	23,4
3	311	2,506	408,7	63,4
4	222	2,410	356,1	55,2
5	400	2,087	644,6	100
6	422	1,697	41,2	6,4
7	511	1,600	122,4	19,0

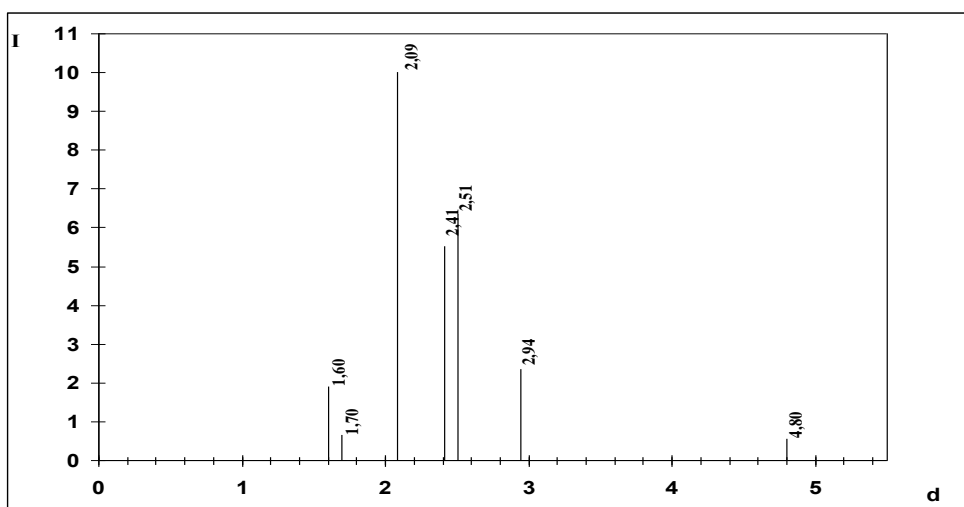


Рис. 3.12. Штрихрентгенограмма синтезированного NiCr_2O_4 из расплава CaCl_2 .

Синтез хромита никеля спонтанной кристаллизацией был исследован из расплава хлорида натрия NaCl в диапазоне концентраций: 10 - 70 масс. %. Для сравнения в данном разделе будет рассмотрена только концентрация 20 и 50 масс. %. В результате спекания исходных реактивов NiO, Cr₂O₃, NaCl формируются таблетки характерного черного цвета (рис. 3.13, а, б).

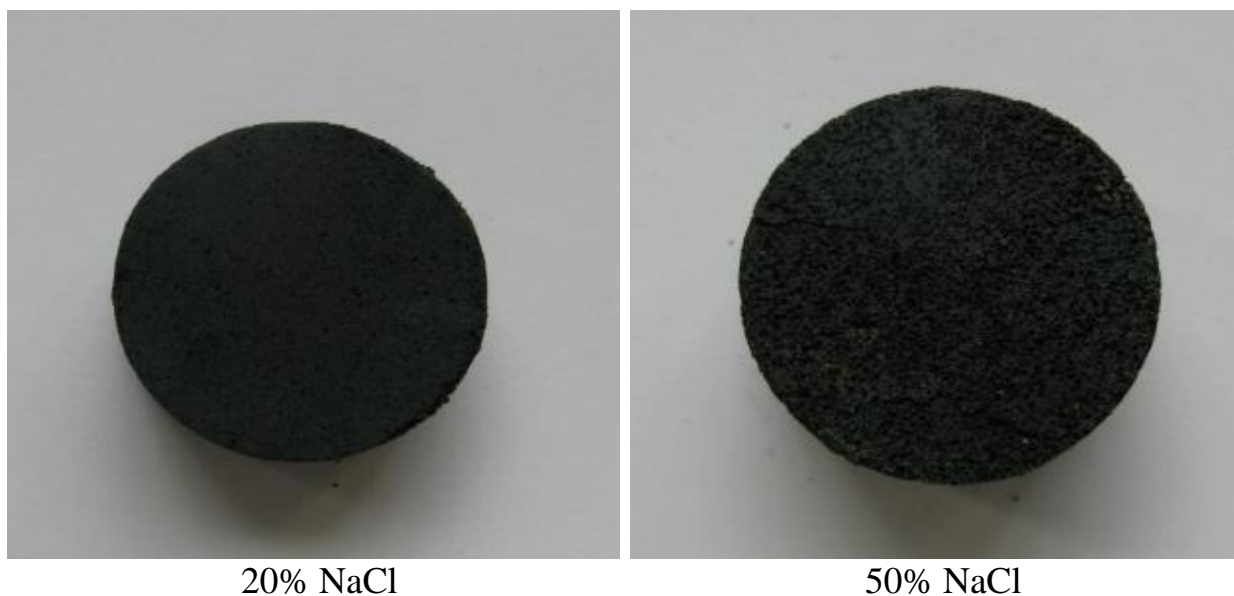


Рис. 3.13. Внешний вид продукта спекания NiO-Cr₂O₃ и NaCl: а) содержание 20% NaCl; б) содержание 50% NaCl.

На поверхности таблеток продуктов спекания NiCr₂O₄, NaCl образуются отчетливые кристаллы NiCr₂O₄ в виде октаэдров (рис. 3.14). Образующийся из расплава NaCl хромит никеля NiCr₂O₄ по данным рентгенофазового анализа (рис. 3.15) кристаллизуется в структурном типе шпинели Fd3m, с основными рентгеновскими рефлексамми 1,598Å, 2,503Å, 2,937Å (табл. 3.5). Рассчитанный на основании дифракционных данных параметр кубической элементарной ячейки составил $a = 8,303\text{Å}$, а рентгеновская плотность $\rho = 5,258\text{ г/см}^3$. Исследование гранулометрического состава показало, что образующиеся частицы имеют размер от 1 до 150 мкм, средний размер составляет 94 мкм (рис. 3.16).

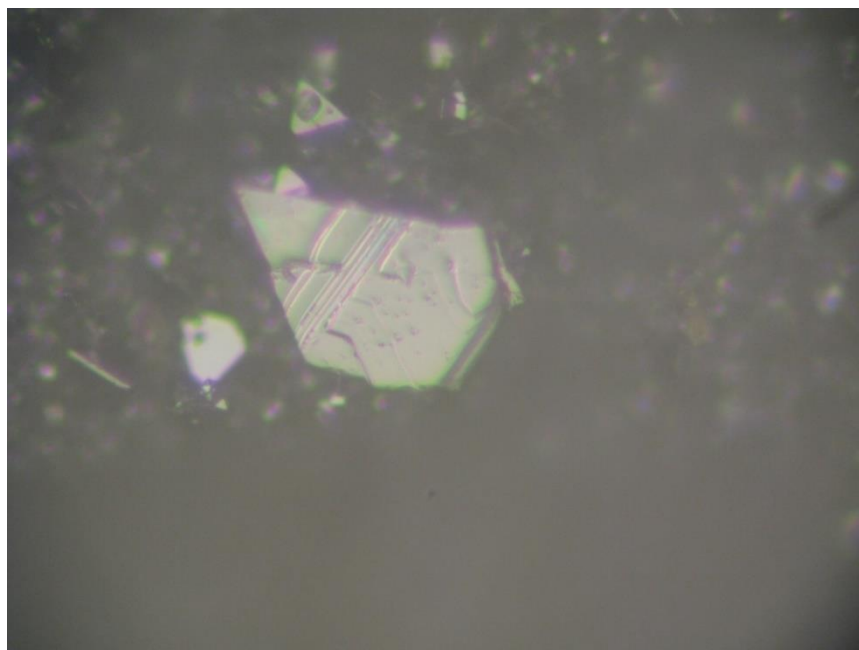


Рис. 3.14. Поверхность таблетки продукта спекания $\text{NiCr}_2\text{O}_4 + \text{NaCl}$ (на поверхности отчетливо видны кристаллы в виде октаэдров).

Таблица 3.5.
Рентгеновские рефлексы NiCr_2O_4 (спонтанная кристаллизация из расплава NaCl) D_{hkl} - межплоскостное расстояние, Инт.-интенсивность, hkl -индексы Миллера.

№	hkl	$D_{hkl}, \text{Å}$	Инт.,имп.	Инт.,%
1	111	4,789	62,8	10,3
2	220	2,937	216,6	35,6
3	311	2,503	608,5	100
4	222	2,398	58,8	9,7
5	400	2,077	130,2	21,4
6	422	1,695	57,9	9,5
7	511	1,598	199,2	32,7

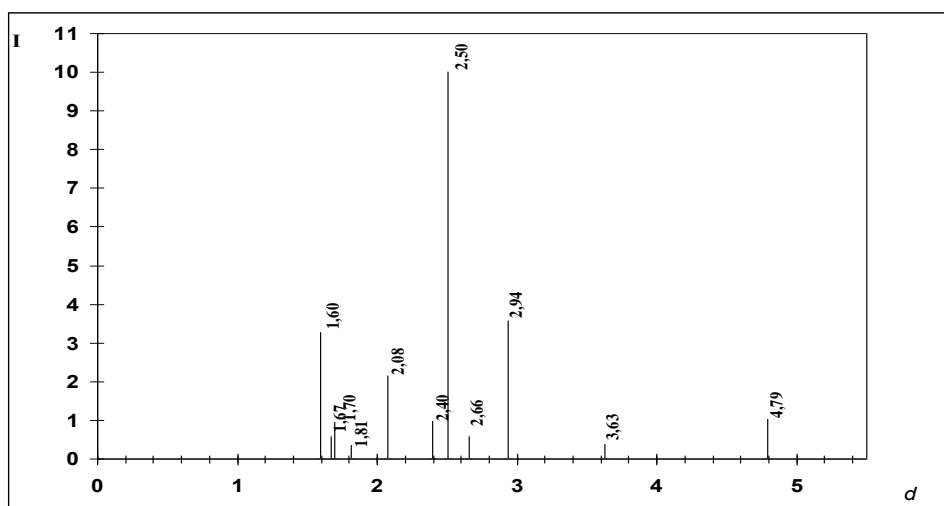


Рис. 3.15. Штрихрентгенограмма синтезированного NiCr_2O_4 из расплава NaCl .

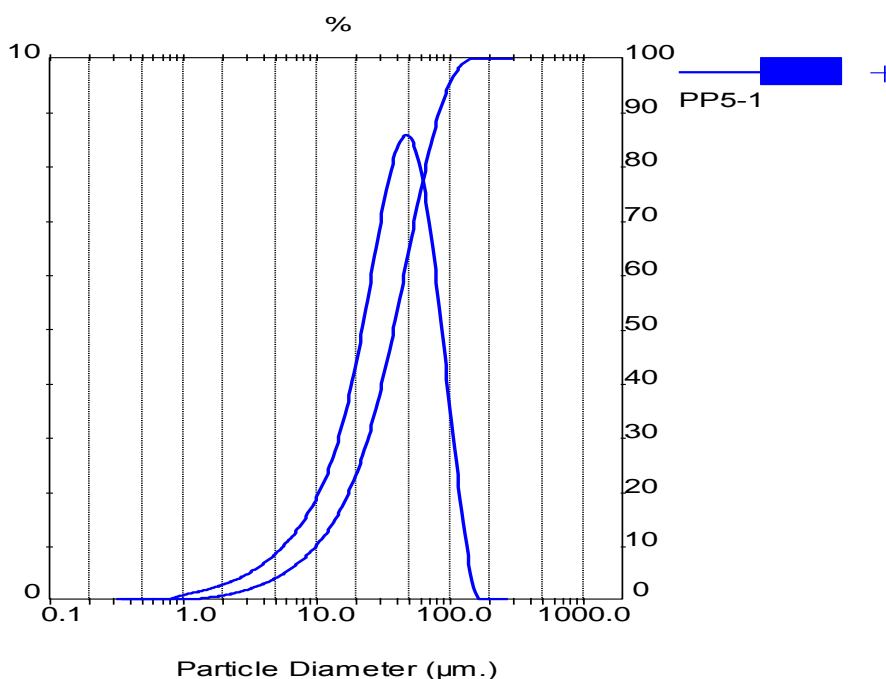


Рис. 3.16. Гранулометрический состав NiCr_2O_4 , синтезированного из расплава NaCl .

Для установления влияния природы расплавного растворителя при спонтанной кристаллизации на форму ограничения исследованы морфология и размер кристаллов хромоникелевой шпинели. Морфология и размер частиц синтезированной хромоникелевой шпинели были исследованы с помощью электронного микроскопа. Хромоникелевая шпинель, синтезированная из разных растворителей, имеет октаэдрический габитус. Исследования под микроскопом показали, что размер частиц варьируется от 5 до 0,5 мкм и менее, а

также наличие спеченных агломератов, состоящих из 10 и более кристаллов (рис. 3.17 а, б).

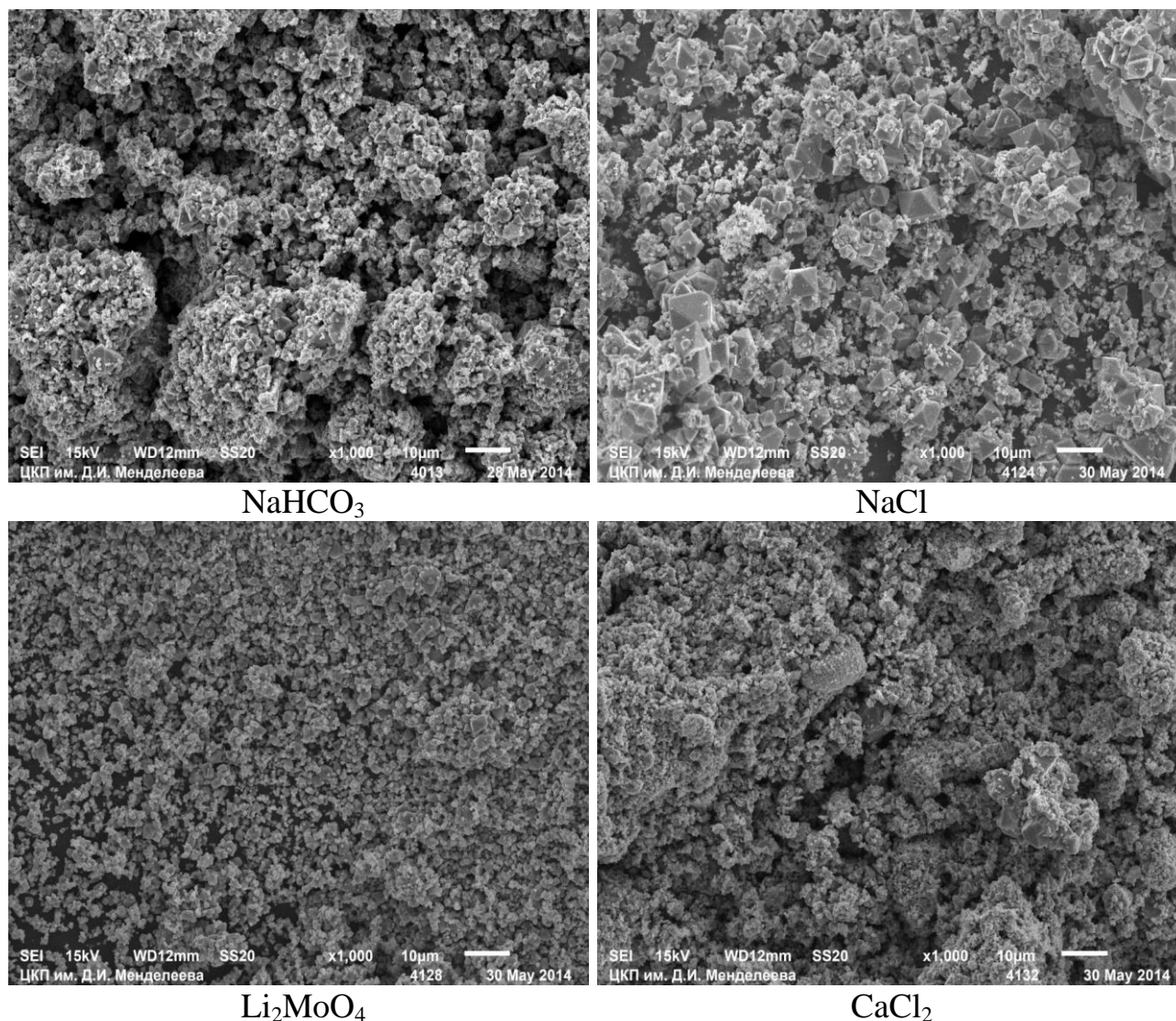


Рис. 3.17 а. Морфология синтеза хромоникелевой шпинели из разных растворителей при 950 °С (увеличение 1000х).

Природа расплавленного растворителя оказывает влияние на размер кристаллов, причем возрастание размера кристаллов наблюдается в ряду CaCl_2 , Li_2MoO_4 , NaHCO_3 , NaCl (рис. 3.17 б).

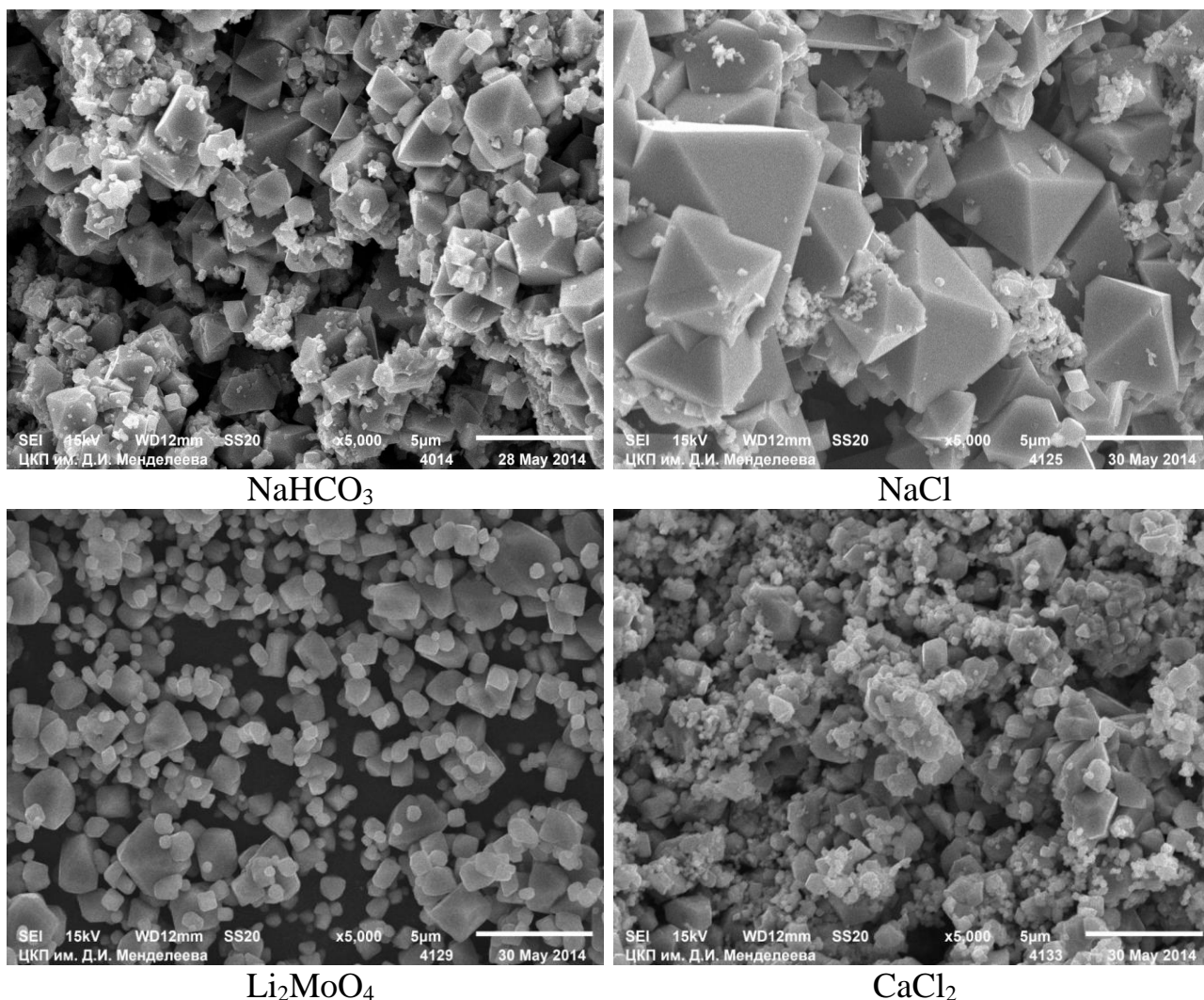


Рис. 3.17 б. Морфология синтеза хромоникелевой шпинели из разных растворителей при 950 °С (увеличение 5000х).

Синтез хромита никеля спонтанной кристаллизацией из расплава NaCl показал наилучшие технологические параметры. При синтезе из расплавов возможно вхождение расплавного растворителя в состав полученного соединения. На порошках хромита никеля, полученных из расплава NaCl (30 масс. %) был определен элементный состав рентгенофлуоресцентным методом на приставке «INCA-Energy» фирмы OXFORD Instruments X-Max (точность 0,01%) (рис. 3.17 в). Анализ результатов показал, что расплавный растворитель NaCl не входит в состав хромит никеля при синтезе. Примеси ионов Na⁺, Cl⁻ не обнаружены.

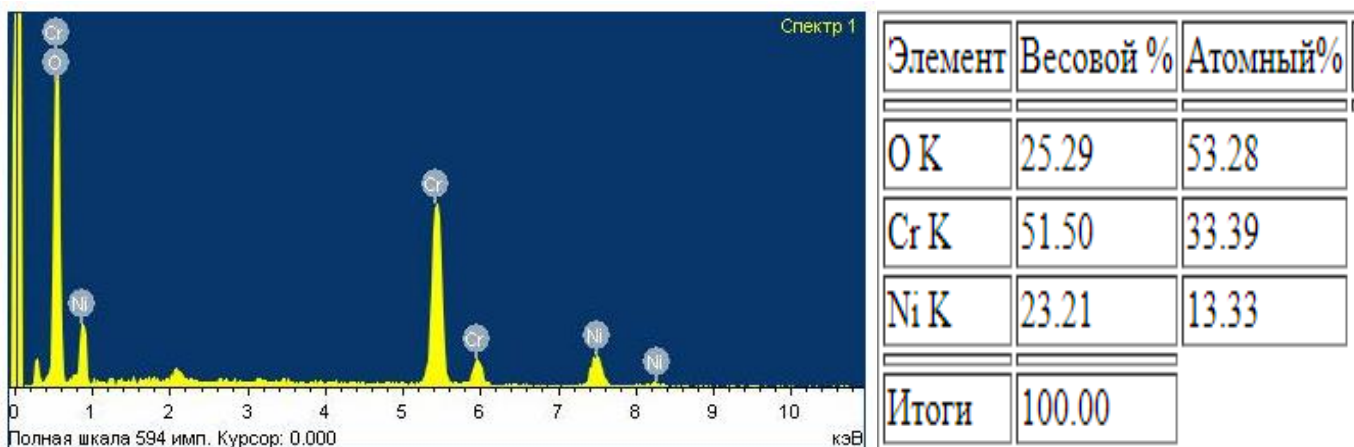


Рис. 3.17 в. Элементный состав образца NiCr_2O_4 полученного спонтанной кристаллизацией из расплава NaCl (10% масс.).

Таким образом, хлорид натрия NaCl является наиболее перспективным расплавленным растворителем: обеспечивает синтез хромита никеля, не входит в состав соединения, имеет невысокую стоимость, экологичен и легко удаляется.

3.2. Исследование влияния содержания растворителя NaCl на спонтанную кристаллизацию NiCr_2O_4 .

Исследование влияния содержания растворителя на процесс синтеза спонтанной кристаллизацией NiCr_2O_4 было проведено для составов от 90% NiCr_2O_4 – 10% NaCl до 30% NiCr_2O_4 – 70% NaCl при $T = 950^\circ\text{C}$ (табл.3.6).

Таблица 3.6.
Составы NiCr_2O_4 - NaCl для спонтанной кристаллизации.

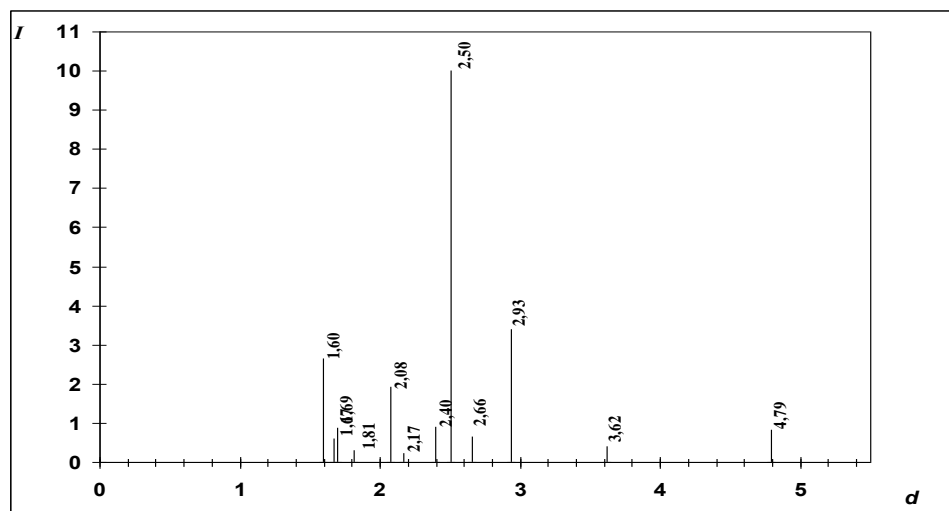
	Содержание, масс. %										
	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30
$\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$	90	80	70	65	60	55	50	45	40	35	30
NaCl	10	20	30	35	40	45	50	55	60	65	70

В качестве характеристики получаемых кристаллических порошков NiCr_2O_4 использовали данные рентгенофазового анализа и электронно-микроскопического анализа.

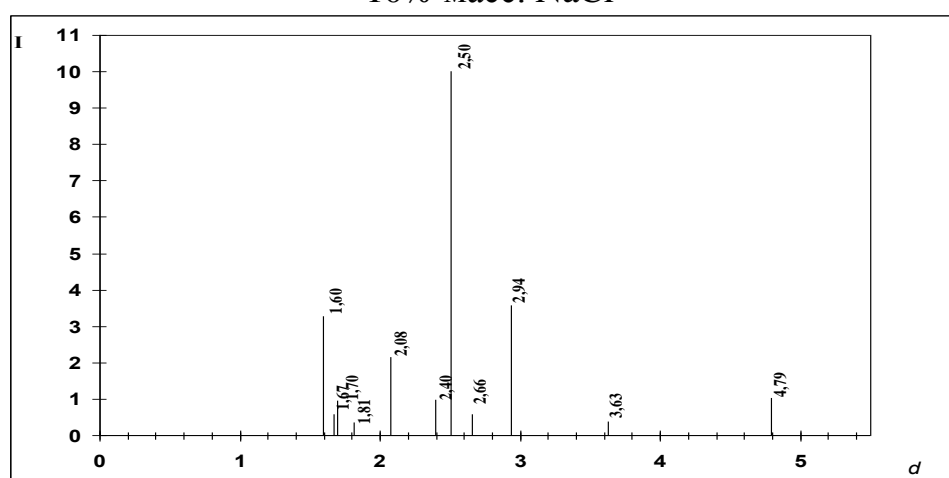
Результаты рентгенофазового анализа (рис.3.18) и (рис.3.19) показали, что из всех составов, содержащих 10%, 30%, 40%, 60%, 70% хлорида натрия NaCl при спонтанной кристаллизации образуется хромоникелевая шпинель NiCr_2O_4 с основными рентгеновскими рефлексамми 1,598Å, 2,503Å, 2,937Å. Следует указать, что положение пиков рентгеновских рефлексов варьируется в зависимости от содержания расплавного растворителя при спонтанной кристаллизации (табл. 3.7).

Таблица 3.7.
Зависимость положения рентгеновских рефлексов (D, Å) от содержания растворителя (% NaCl).

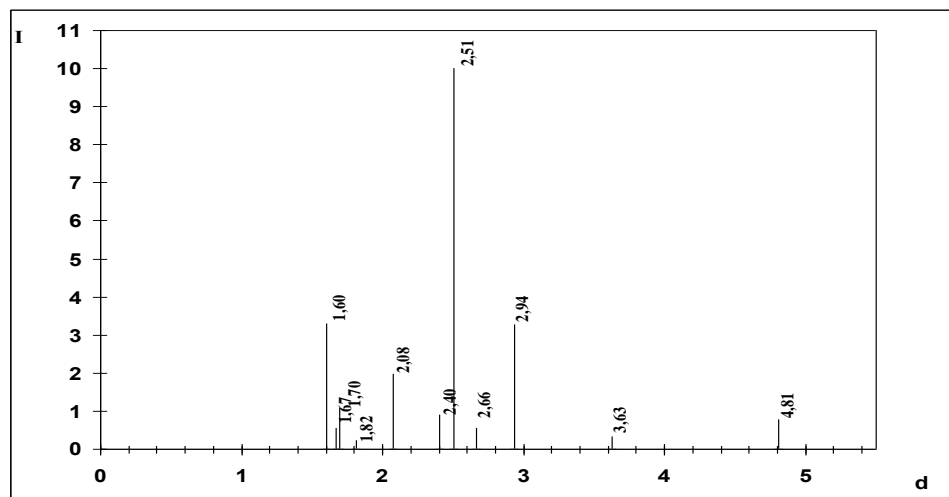
№	hkl	D, Å				
		10% NaCl	30% NaCl	40% NaCl	60% NaCl	70% NaCl
1	111	4,793	4,789	4,809	4,814	4,805
2	220	2,934	2,937	2,940	2,943	2,941
3	311	2,502	2,503	2,505	2,506	2,504
4	222	2,397	2,398	2,400	2,402	2,401
5	400	2,076	2,077	2,077	2,079	2,078
6	422	1,695	1,695	1,697	1,696	1,695
7	511	1,598	1,598	1,600	1,599	1,599



10% масс. NaCl

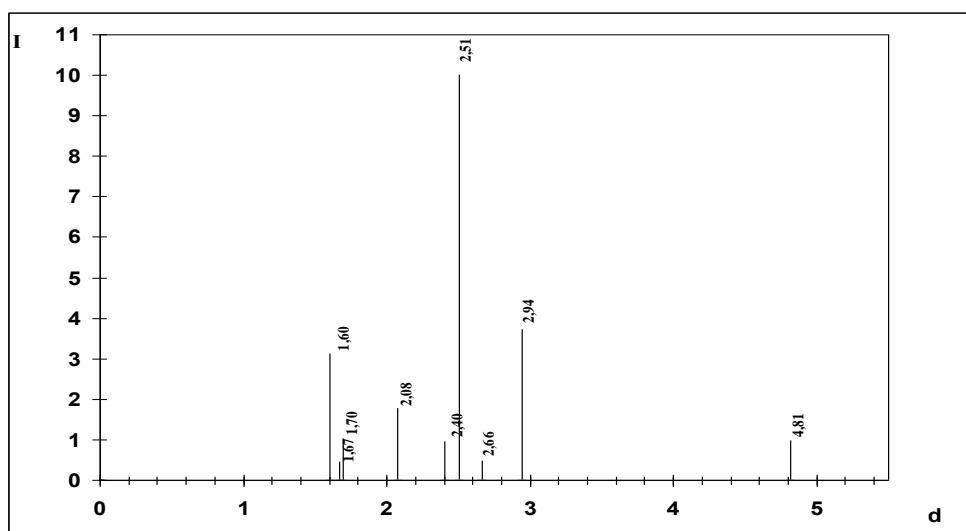


30% масс. NaCl

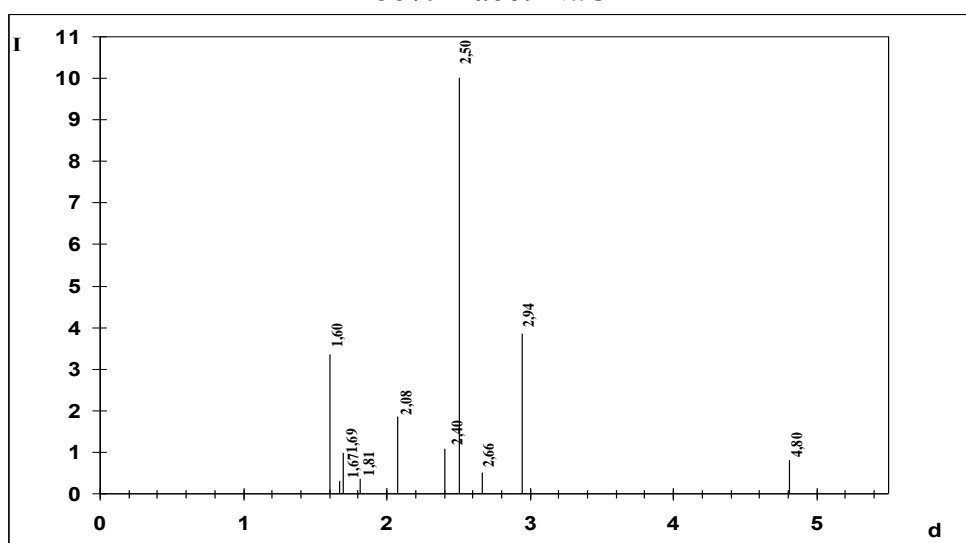


40% масс. NaCl

Рис.3.18. Штрихрентгенограмма NiCr_2O_4 синтезированного при концентрации (10%, 30%, 40%) расплавленного растворителя NaCl.



60% масс. NaCl



70% масс. NaCl

Рис.3.19. Штрихрентгенограмма NiCr_2O_4 синтезированного при концентрации (60%, 70%) расплавного растворителя NaCl.

Анализ смещения межплоскостных расстояний при различном содержании расплавного растворителя NaCl приведены на рис. 3.20. Межплоскостное расстояние, соответствующее индексу Миллера (hkl) (111) возрастает от 4,793Å при концентрации 10% до 4,814Å при 60%, а затем уменьшается до 4,805Å (рис. 3.20, а). Аналогичные зависимости характерны также для межплоскостных расстояний, соответствующих индексам Миллера (220) 2,934 (рис. 3.20 б), (311) 2,502 (рис.3.20 в), (222) 2,397 (рис.3.20 г), (400) 2,076 (рис.3.20 д), (422) 1,695 (рис.3.20 ж), (511) 1,598 (рис.3.20 з).

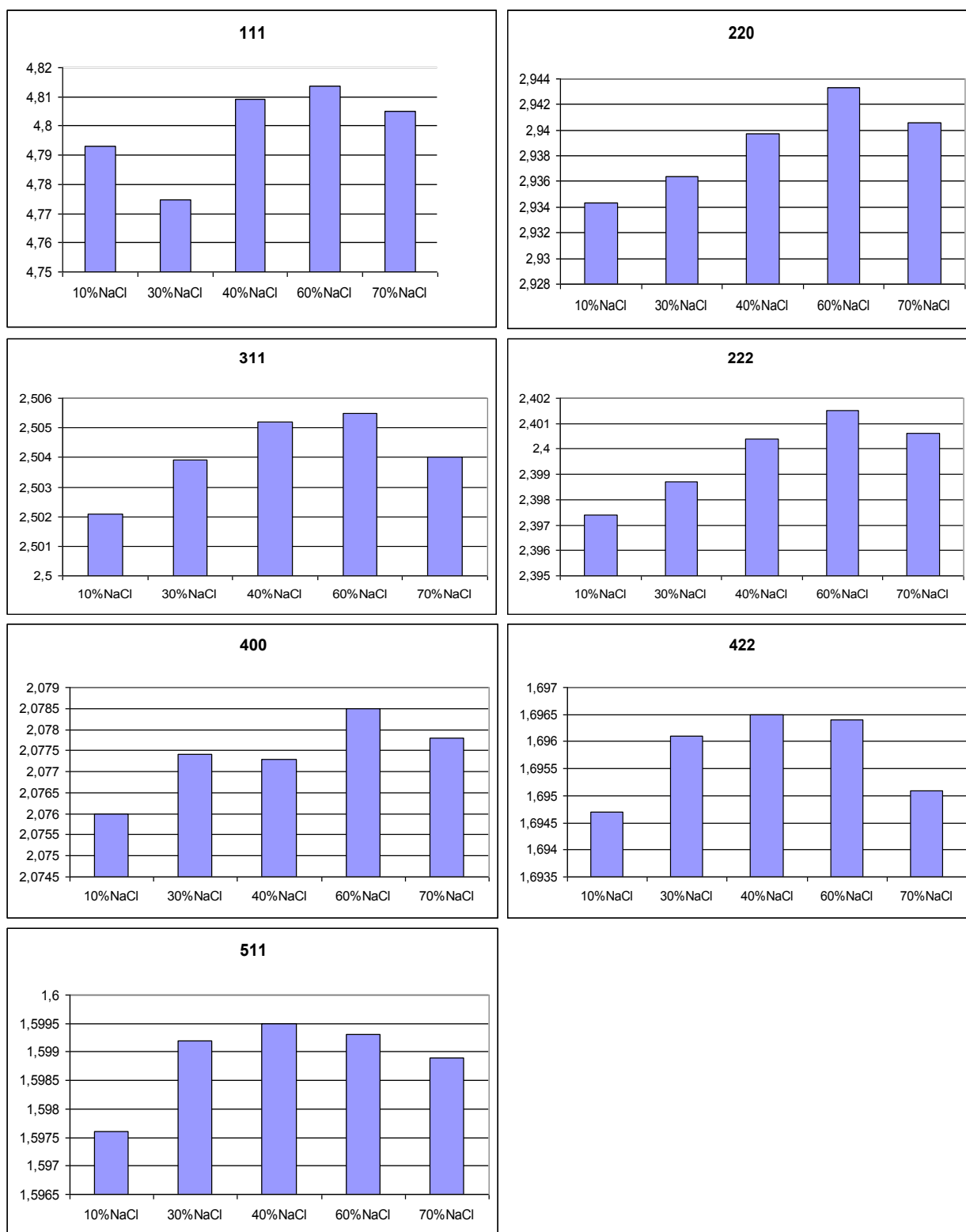


Рис.3.20. Графики зависимости межплоскостных расстояний от концентрации растворителя: а) - (111), б) - (220), в) - (311), г) - (222), д) - (400), ж) - (422), з) - (511).

Для синтезированного NiCr_2O_4 из расплавного растворителя NaCl (содержание 10%, 30%, 40%, 60%, 70%) рассчитаны параметры элементарных ячеек (табл. 3.7), и построена их зависимость от концентрации расплавного растворителя NaCl (рис.3.21). Установлено, что с возрастанием концентрации расплавного растворителя от 10 – 60% масс. параметр элементарной ячейки увеличивается от 8,320Å до 8,318Å, а затем уменьшается до 8,312Å.

Для синтезированной хромоникелевой шпинели из расплавного растворителя NaCl (содержание 10%, 30%, 40%, 60%, 70%) (табл. 3.6) была так же определена рентгеновская плотность, которая приведена в таблице 3.8.

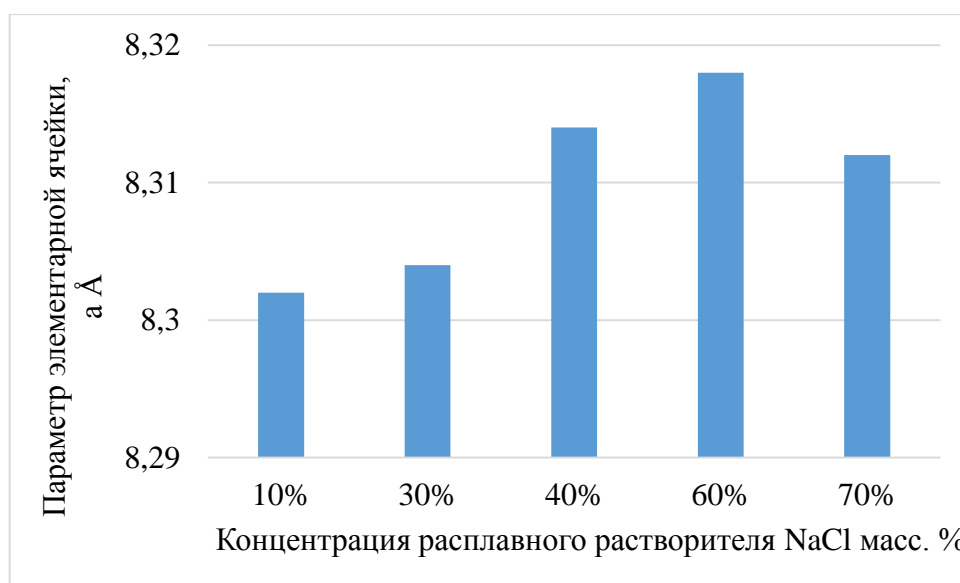


Рис. 3.21. Зависимость параметра элементарной ячейки NiCr_2O_4 от концентрации расплавного растворителя.

Таблица 3.8.
Параметр элементарной ячейки и рентгеновская плотность хромоникелевой шпинели.

Содержание NaCl , масс%	10%	30%	40%	60%	70%
Параметр элементарной ячейки, Å	8,302	8,304	8,314	8,318	8,312
Рентгеновская плотность, г/см ³	5,261	5,255	5,238	5,231	5,242

Анализ показал, что рентгеновская плотность уменьшается (с 5,261, 10 % до 5,231, 60 %) с возрастанием содержания расплавленного растворителя до концентрации 60%, а затем увеличивается (с 5,231, 60 % до 5,242, 70 %) (рис.3.22). Изменение рентгеновской плотности составляет 0,2% - 0,5%, что является незначительным. Измерение плотности кристаллического порошка хромита никеля, синтезированного спонтанной кристаллизацией при содержании расплавленного растворителя 30 масс. % на гелиевом пикнометре показало, что экспериментальная плотность составляет 5,2659 г/см³. Хорошее совпадение рентгеновской и экспериментальной плотности показывает, что синтезированный спонтанной кристаллизацией хромит никеля соответствует пространственной группе Fd3m.

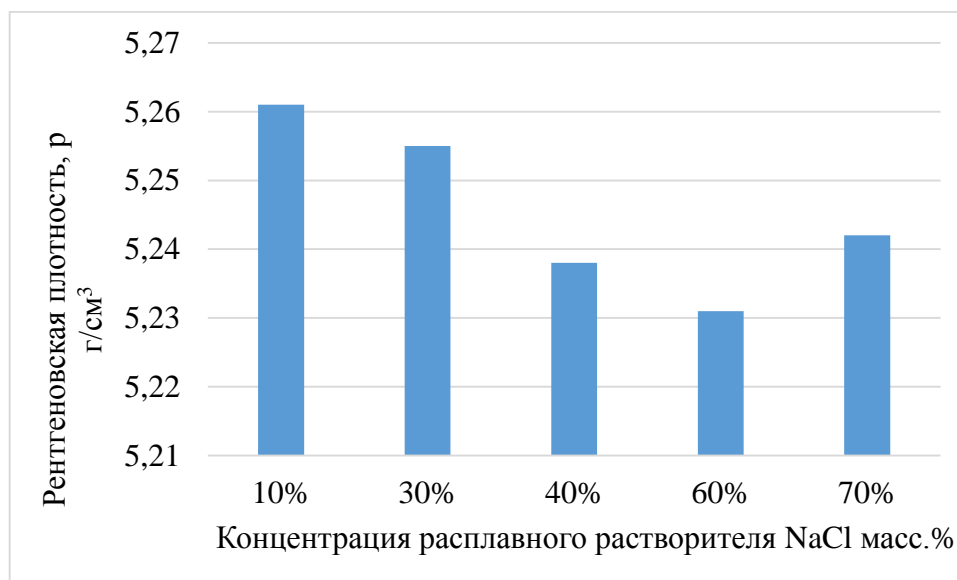


Рис. 3.22. Зависимость рентгеновской плотности NiCr_2O_4 от концентрации расплавленного растворителя.

Анализ изменения интенсивности рентгеновских рефлексов в зависимости от концентрации расплавленного растворителя NaCl (табл.3.9, рис. 3.23) показывает, что максимальная интенсивность наблюдается при концентрации 30% хлорида натрия, которую целесообразно использовать в дальнейшем для синтеза хромоникелевой шпинели.

Таблица 3.9.
Зависимость интенсивности (I) рентгеновских рефлексов (D) от концентрации расплавленного растворителя.

hkl	10% NaCl		30% NaCl		40% NaCl		60% NaCl		70% NaCl	
	I, имп.	D, Å	I	D, Å	I	D, Å	I	D, Å	I	D, Å
111	69	4,793	153	4,775	430	4,809	56,1	4,814	43,9	4,804
220	287	2,934	452,	2,936	183,	2,940	212,	2,943	210,	2,940
311	843	2,502	1276,	2,504	559,	2,505	572,3	2,506	546,	2,504
222	74,	2,397	129,	2,399	50,1	2,400	53,8	2,402	58,	2,400
400	163	2,076	240,	2,077	110,0	2,077	101,	2,079	100,	2,077

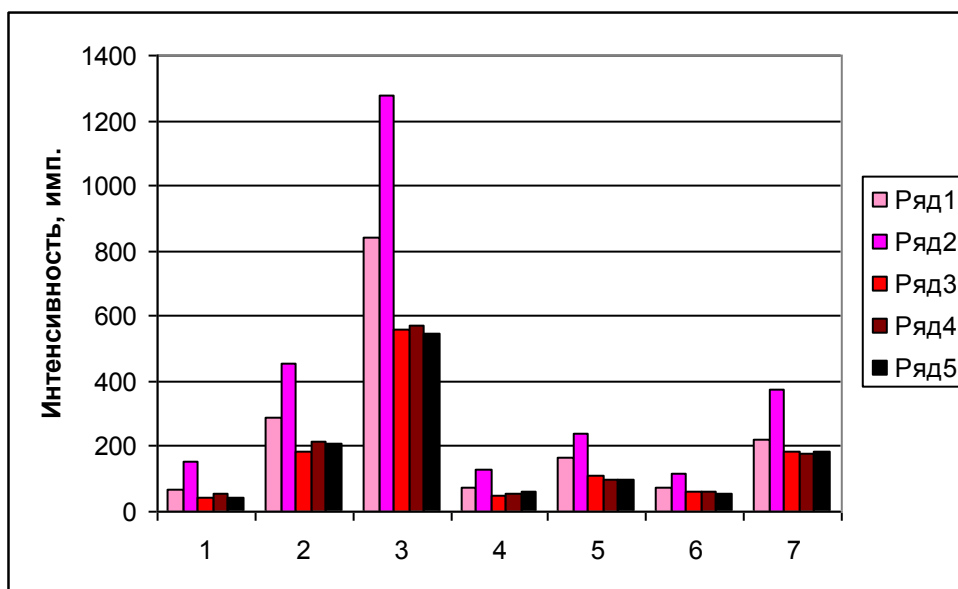


Рис.3.23. Зависимость интенсивности рентгеновских рефлексов NiCr_2O_4 (1-4,793, 2-2,934, 3-2,502, 4-2,397, 5-2,076, 6-1,695, 7-1,598) от содержания расплавленного растворителя NaCl (ряд1-10% масс., ряд2-30% масс., ряд3-40% масс., ряд4-60% масс., ряд5-70%) масс.

Морфология поверхности спеченных таблеток состава $(1-x) \text{NiCr}_2\text{O}_4$ (x) NaCl в отраженном свете показывает хорошее ограничение октаэдрического габитуса для всего концентрационного ряда (10% - 70% масс. NaCl) расплавного растворителя (рис.3.24, 3.25).

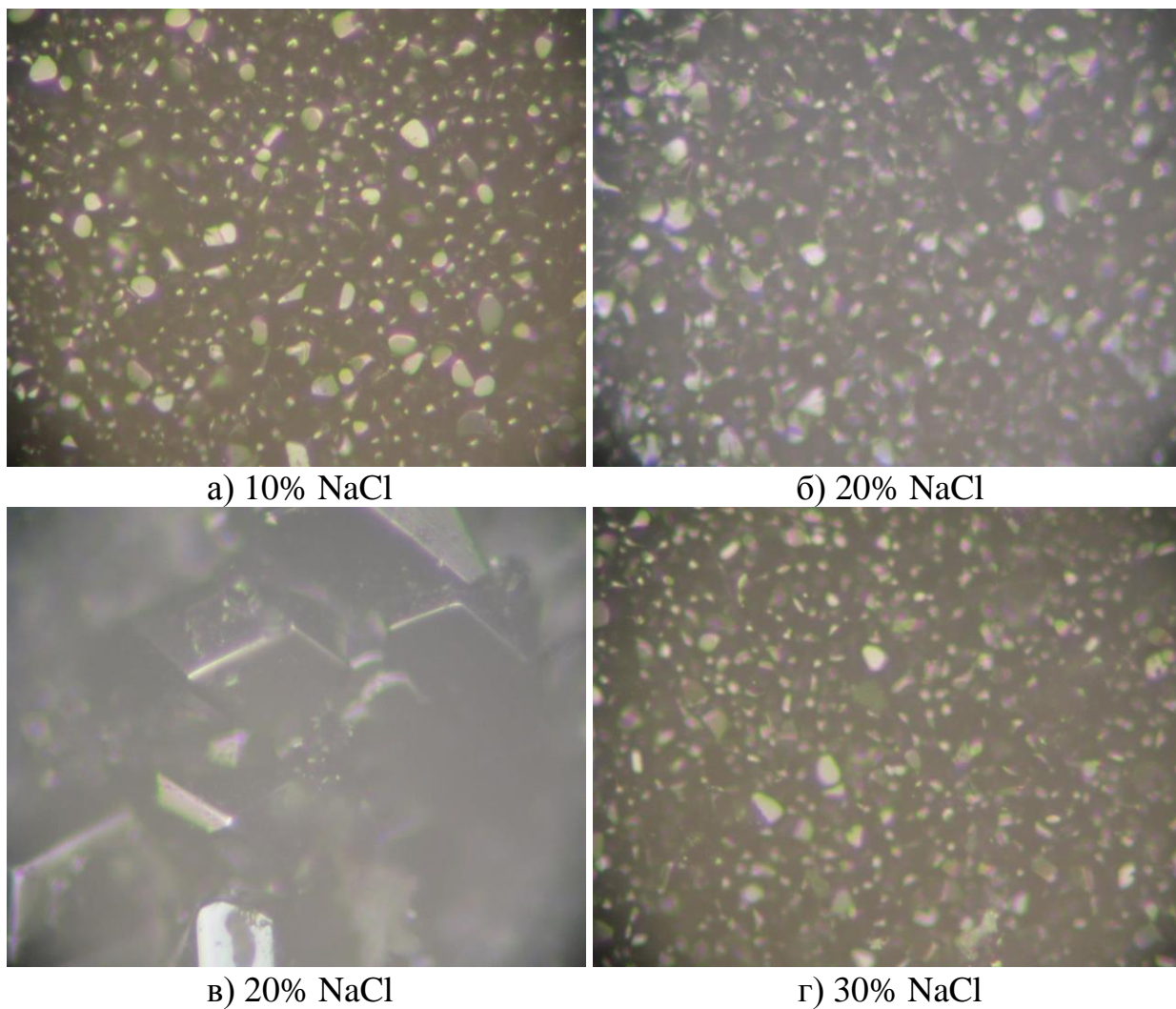


Рис.3.24. Морфология поверхности спеченных таблеток (увеличение 3,5х и 20х): а) 10% масс. NaCl , б) 20% масс. NaCl , в) 20% масс. NaCl , г) 30% масс. NaCl .

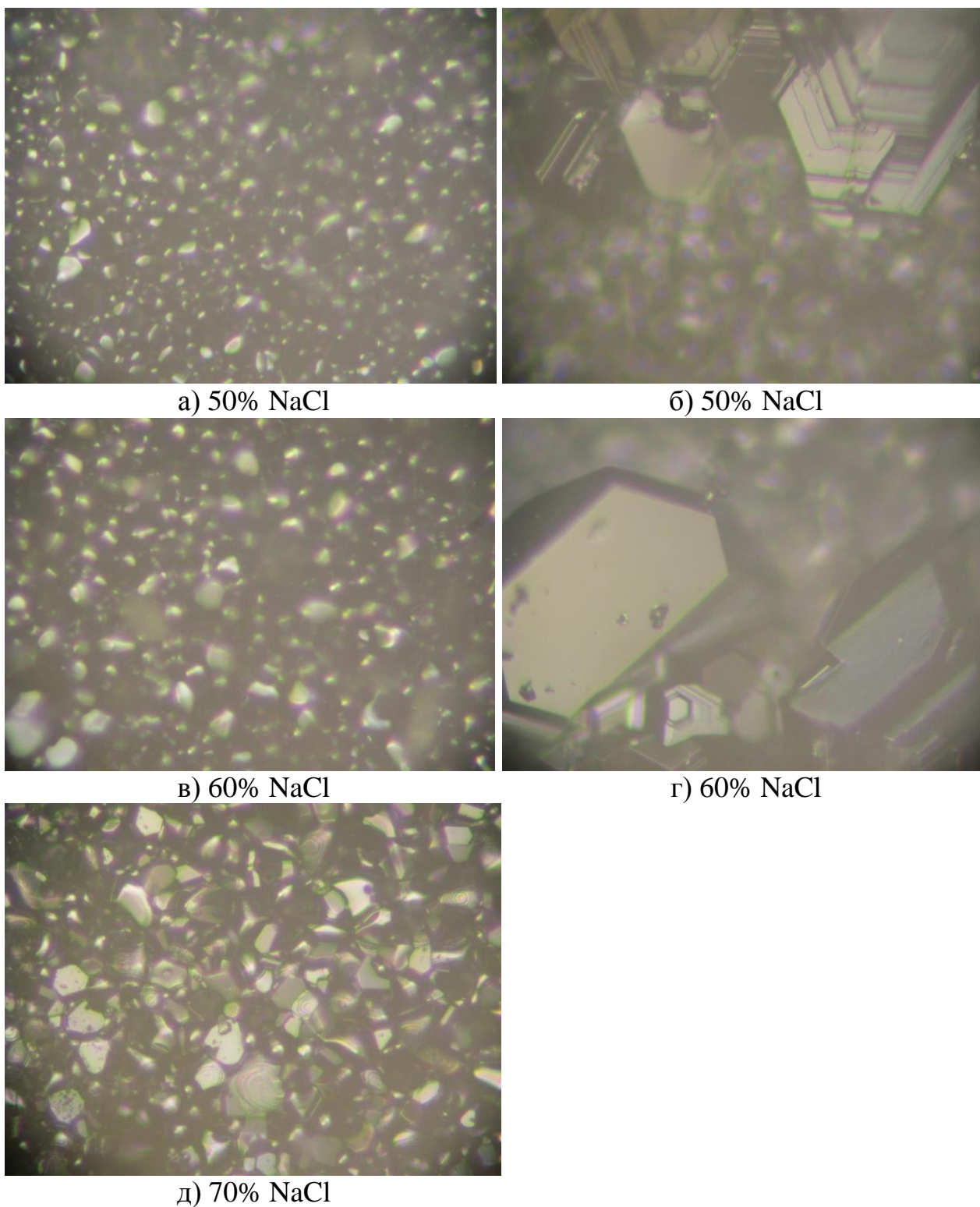


Рис.3.25. Морфология поверхности спеченных таблеток (увеличение 3,5х и 20х): а) 50% NaCl, б) 50% NaCl, в) 60% NaCl, г) 60% NaCl, д) 70% NaCl.

Размер частиц синтезированной хромоникелевой шпинели был исследован с помощью электронного микроскопа. Исследования под микроскопом показали, что размер частиц варьируется от 5 до 0,5 мкм и менее (рис.3.26, а, б).

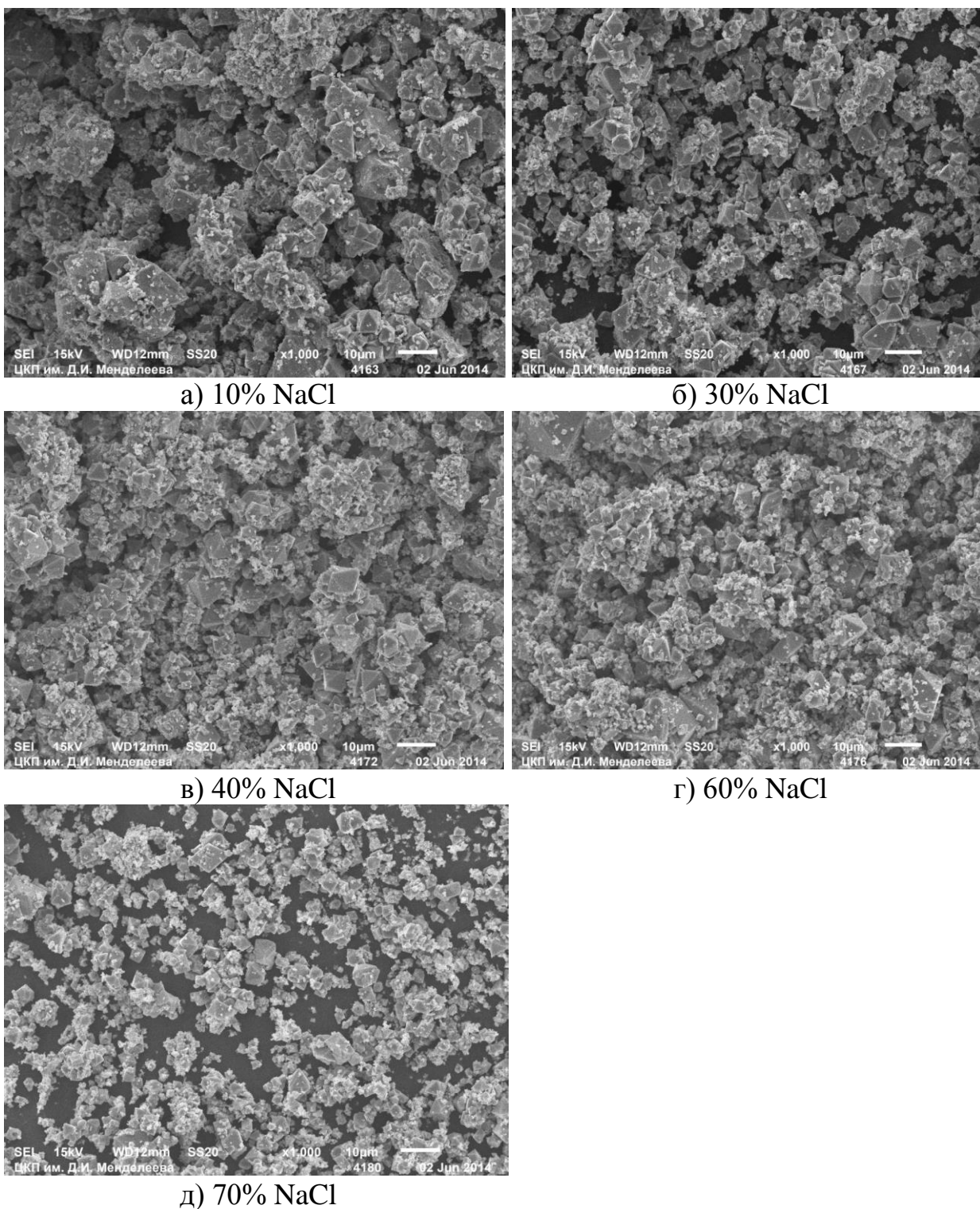
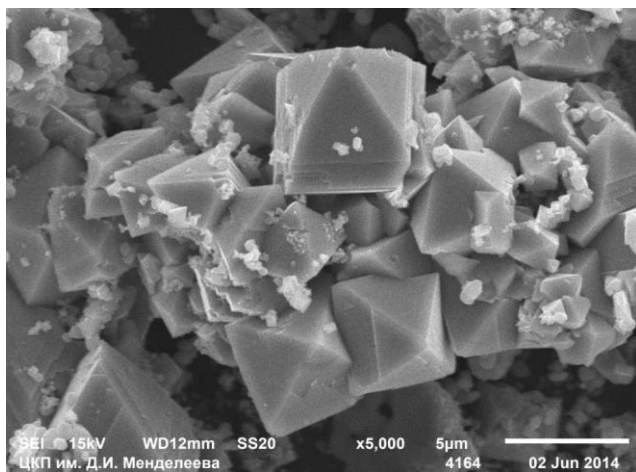


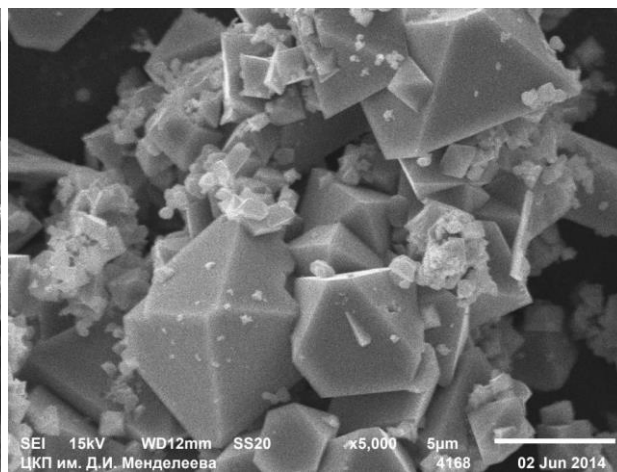
Рис. 3.26 а. Морфология синтеза хромоникелевой шпинели при 950 °С (увеличение 1000х): а) 10%, б) 30%, в) 40%, г) 60%, д) 70% NaCl.

Анализ морфологии кристаллов хромита никеля, полученных при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве NaCl, показал, что при синтезе в исследуемом концентрационном ряду (10 - 70% NaCl) формируются

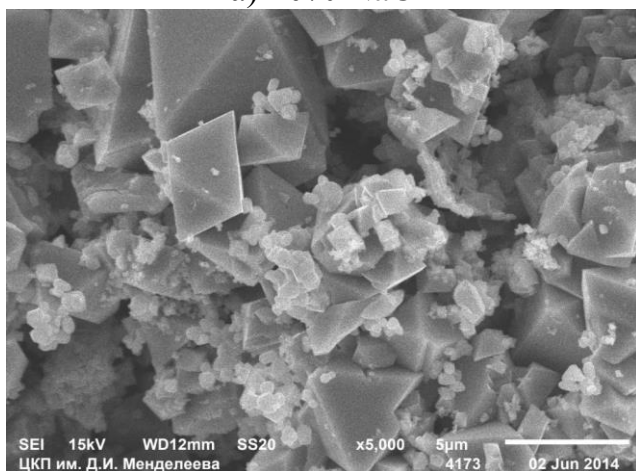
частицы октаэдрического габитуса, имеющие четкое ограничение (рис.3.26 б).
Морфология хромита никеля подтверждает пространственную группу $Fd\bar{3}m$.



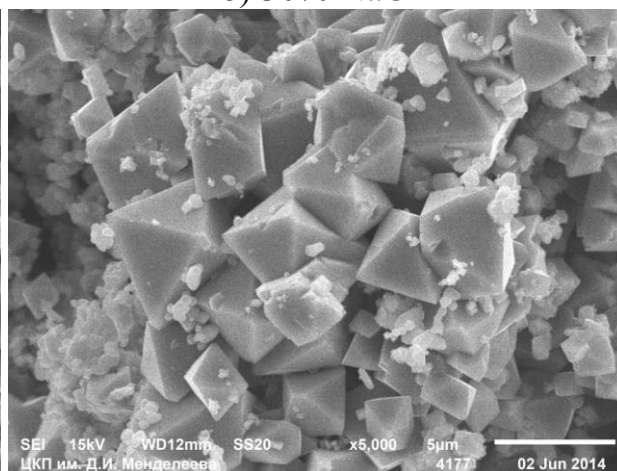
а) 10% NaCl



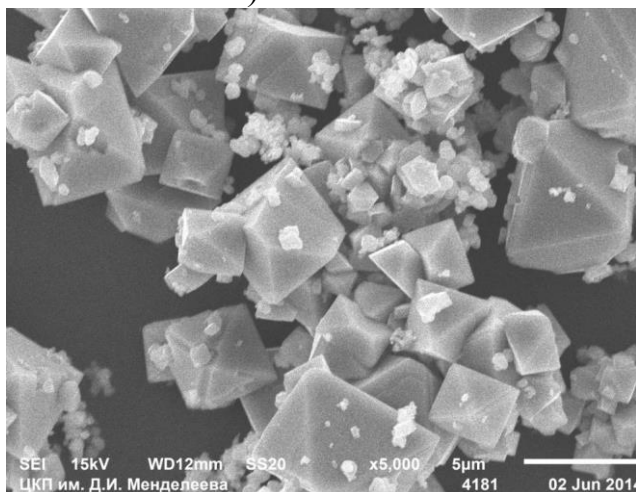
б) 30% NaCl



в) 40% NaCl



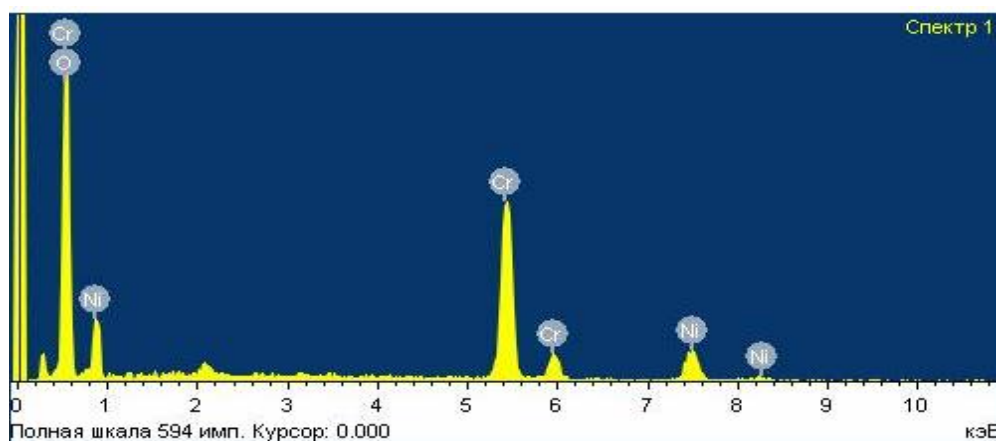
г) 60% NaCl



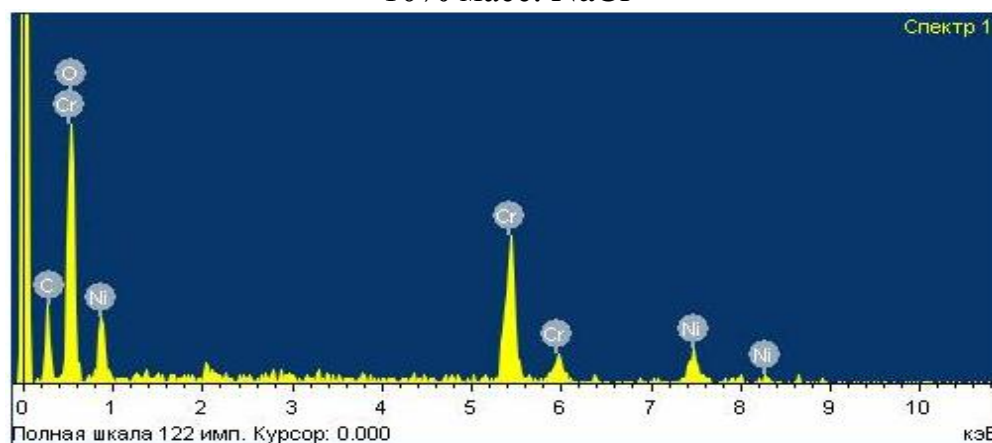
д) 70% NaCl

Рис. 3.26 б. Морфология хромоникелевой шпинели при 950 °С (СЭМ, увеличение 5000х): а) 10%, б) 30%, в) 40%, г) 60%, д) 70% NaCl.

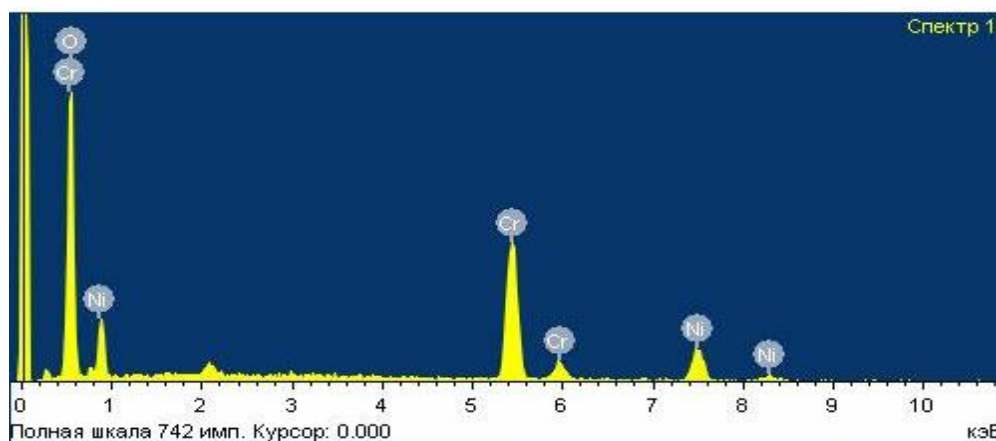
Элементный состав порошков хромита никеля, полученных из расплава NaCl (10, 30, 40, 60, 70 масс. %), определен рентгенофлуоресцентным методом на приставке «INCA-Energy» фирмы OXFORD Instruments X-Max (точность 0,01%) (рис. 3.27, 3.28).



10% масс. NaCl



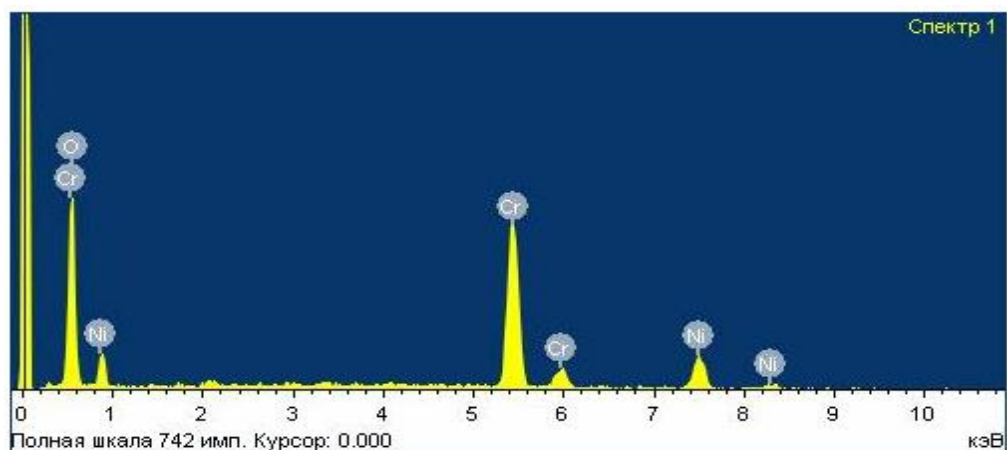
30% масс. NaCl



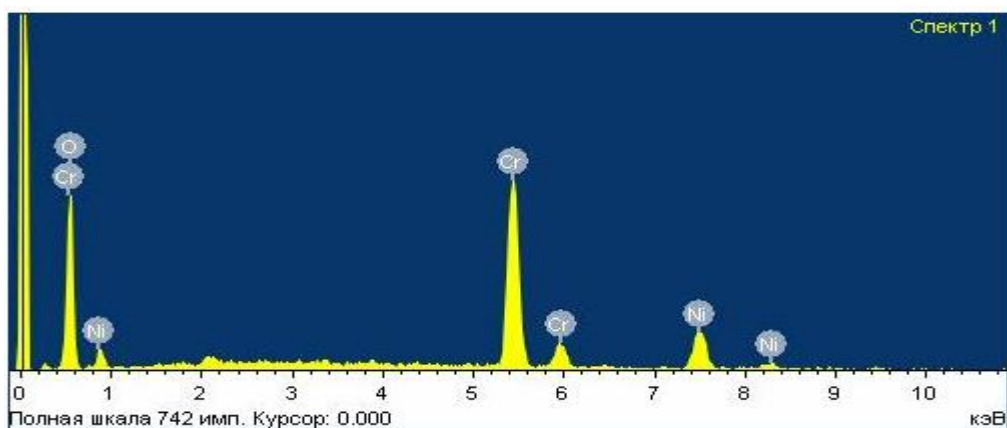
40% масс. NaCl

Рис. 3.27. Элементный состав образцов NiCr_2O_4 , полученных спонтанной кристаллизацией из расплава NaCl (10, 30, 40 % масс.).

Анализ определения элементного состава получаемых порошков показал (табл. 3.10), что расплавный растворитель NaCl не входит в хромит никеля при синтезе. Примеси ионов Na^+ , Cl^- не обнаружены. По составу получаемое соединение соответствует формуле NiCr_2O_4 с некоторыми отклонениями от стехиометрии.



60% масс. NaCl



70% масс. NaCl

Рис. 3.28. Элементный состав образцов NiCr_2O_4 , полученных спонтанной кристаллизацией из расплава NaCl (60, 70 % масс.).

Таблица 3.10.

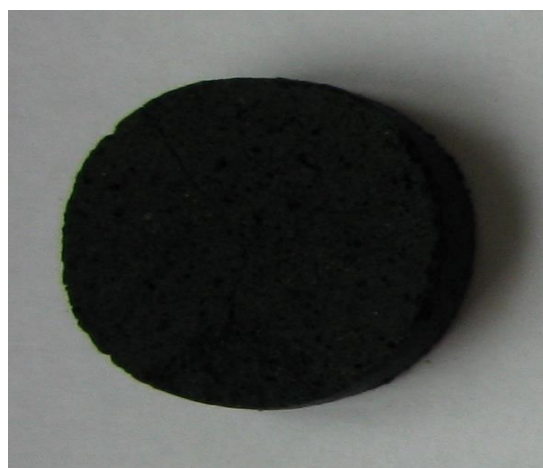
Элементный состав образцов хромита никеля NiCr_2O_4 полученных спонтанной кристаллизацией из расплава NaCl (10, 30, 40, 60, 70 масс. %).

Содержание NaCl , % масс.	Элемент	Весовой %	Атомный %	Итоги
10	O	25,29	53,28	100,00
	Cr	51,50	33,39	
	Ni	23,21	13,33	
30	C	16,18	32,78	100,00
	O	27,60	41,97	
	Cr	36,74	17,19	
	Ni	19,47	8,07	
40	O	26,53	55,08	100,00
	Cr	45,74	29,22	
	Ni	27,73	15,69	
60	O	17,62	41,96	100,00
	Cr	54,62	40,03	
	Ni	27,76	18,02	
70	O	15,23	37,85	100,00
	Cr	54,14	41,40	
	Ni	30,63	20,74	

Кристаллические порошки хромоникелевой шпинели, синтезированные спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве при различном содержании расплавленного растворителя NaCl , имеют черный цвет, обладают хорошей сыпучестью (рис. 3.29).



10% масс. NaCl



30% масс. NaCl



40% масс. NaCl



60% масс. NaCl



70% масс. NaCl

Рис. 3.29. Кристаллические порошки хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 (10, 30, 40, 60, 70 % NaCl).

Таким образом, исследование влияния содержания растворителя хлорида натрия на синтез хромоникелевой шпинели показал, что во всем концентрационном диапазоне образуется хромоникелевая шпинель октаэдрического габитуса, максимальная интенсивность рентгеновских рефлексов наблюдается при содержании расплавленного растворителя 30%, параметр элементарной ячейки возрастает с увеличением концентрации.

3.3. Исследование влияния температуры на спонтанную кристаллизацию NiCr_2O_4 .

Известно, что температура оказывает существенное влияние на образование кристаллов различных соединений. Температура может служить основным фактором управления размером частиц и кристаллической структуры твердого тела. Для образования кристаллических порошков для плазменного напыления размер частиц кристаллического порошка имеет принципиальное значение. Для нанесения напылением отбирают порошок с размером частиц 40-100 мкм. Поэтому исследование влияния температуры на процесс синтеза спонтанной кристаллизации является актуальным. Изучение процесса спонтанной кристаллизации проводили в диапазоне температур от 900 до 1050 °С в изотермическом режиме и от 900 до 1225 °С в условиях градиента температуры.

Первый комплекс исследований был проведен при изотермической выдержке в муфельных печах при температурах 900, 950, 1000, и 1050 °С, состав 70% масс. NiCr_2O_4 – 30% масс. NaCl .

При температуре 900 °С в результате спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве образуется спек черного цвета (рис. 3.30), морфология поверхности приведена на (рис. 3.31). Отчетливо видно образование кристаллов октаэдрического габитуса.



Рис. 3.30. Внешний вид продукта спекания (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 900 °С.

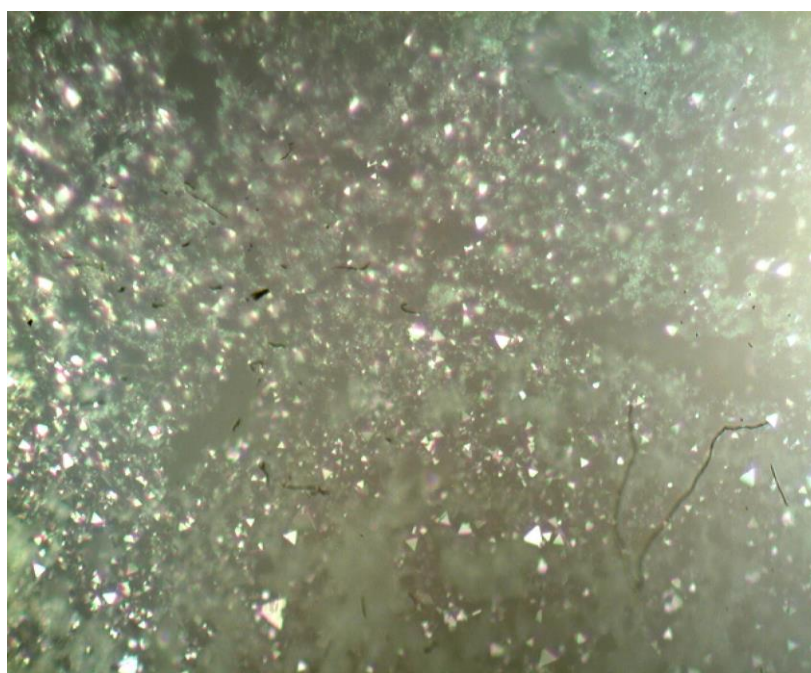


Рис. 3.31. Морфология поверхности спека (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 900 °С.

После отмывки в дистиллированной воде для удаления NaCl образуется кристаллический порошок черного цвета.

По данным, полученным на основании РФА, (рис. 3.32, табл. 3.11) соединение идентифицируется в структурном типе шпинели с характерными основными рентгеновскими рефлексам.

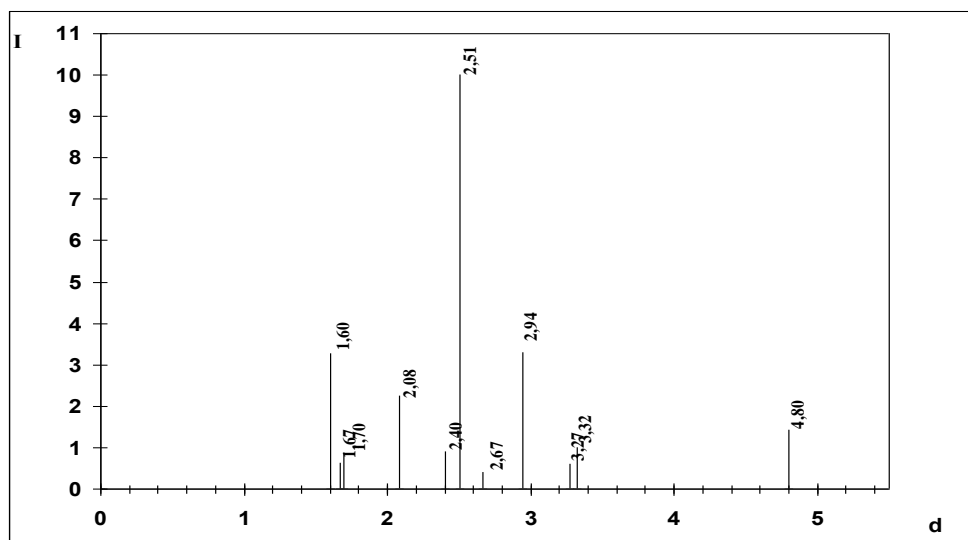


Рис.3.32. Штрихрентгенограмма NiCr_2O_4 (температура синтеза $900\text{ }^\circ\text{C}$).

Таблица 3.11.

Зависимость интенсивности (I) рентгеновских рефлексов (D) NiCr_2O_4 от температуры (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl).

№	hkl	900 °C		950 °C		1000 °C		1050 °C	
		I	D, Å	I	D, Å	I	D, Å	I	D, Å
1	111	138,8	4,797	153,8	4,795	128,8	4,789	122,5	4,786
2	220	323,5	2,943	452,7	2,936	375,7	2,942	371,5	2,941
3	311	981	2,509	1276	2,504	1050	2,508	1007,3	2,506
4	222	89,2	2,404	129,2	2,399	96,3	2,402	93,5	2,400
5	400	219,5	2,080	240,9	2,077	201,3	2,080	210,5	2,079
6	422	84,5	1,698	113,8	1,696	123,2	1,698	145,9	1,697
7	511	320,5	1,601	376,5	1,599	308,7	1,601	364,7	1,600
8	a, Å	8,318		8,305		8,315		8,311	
9	ρ , г/см ³	5,229		5,255		5,236		5,244	

На основании дифракционных данных определен параметр элементарной ячейки NiCr_2O_4 , синтезированного при $900\text{ }^\circ\text{C}$ (табл. 3.11), который составил $8,318\text{ \AA}$. Рассчитана рентгеновская плотность, которая составила $5,229\text{ г/см}^3$.

Морфология частиц порошков приведена на рис. 3.34 (а, б). Хромоникелевая шпинель (синтез $900\text{ }^\circ\text{C}$), имеет октаэдрический габитус, присутствуют спеченные агломераты, состоящие из 10 и более кристаллов.

С помощью лазерного гранулометра определено распределение частиц NiCr_2O_4 по размеру (рис. 3.33). Размер частиц колеблется от $0,31\text{ мкм}$ до 301 мкм , средний размер агломератов составляет $107,86\text{ мкм}$. Распределение частиц по фракциям приведено также в таблице 3.12. Выход фракции $40\text{-}100\text{ мкм}$, которая является необходимой для плазменного напыления составляет $22,5\%$.

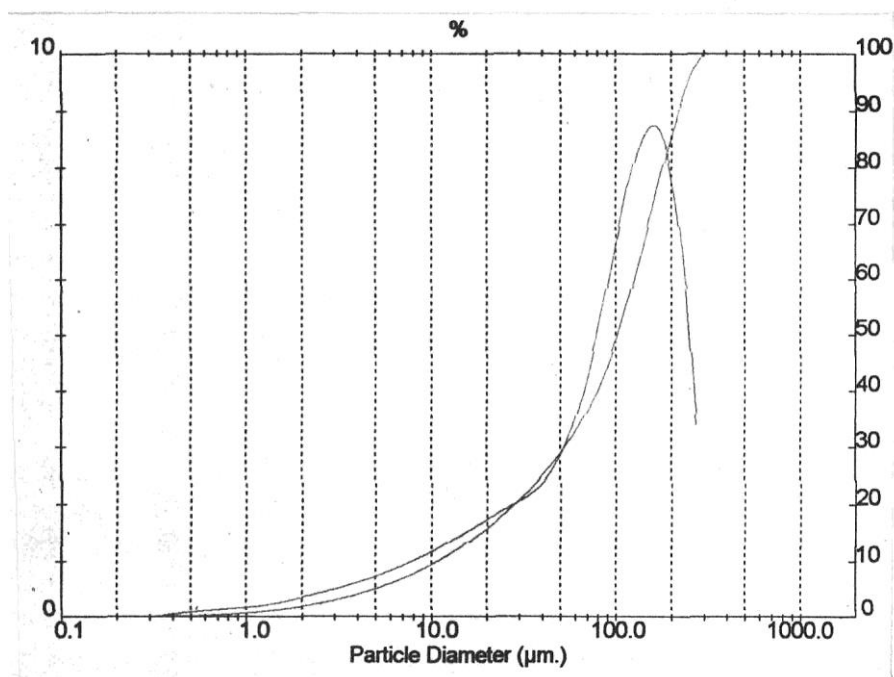


Рис.3.33. Распределение частиц NiCr_2O_4 по размерам (температура синтеза $900\text{ }^\circ\text{C}$).

Таблица 3.12.

Распределение частиц NiCr_2O_4 по фракциям (%) при температурах 900, 950, 1000, 1050 °С.

Размер частиц, мкм	900 °С	950 °С	1000 °С	1050 °С
0-20	17,28	18,95	20,04	13,53
20-40	10,92	10,4	14,47	11,31
40-60	6,50	9,62	14,91	13,03
60-80	9,65	9,15	11,70	11,57
80-100	6,39	5,97	6,19	6,76
100-160	24,45	23,01	18,26	22,74
>160	24,81	22,90	14,43	21,06

При температуре 950 °С при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве образуется спек черного цвета (рис. 3.35), на поверхности (рис. 3.36) отчетливо видно образование кристаллов октаэдрического габитуса, кристаллический порошок имеет черный цвет после отмывки. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3.37), (табл.3.11) соединение идентифицируется в структурном типе шпинели с характерными основными рентгеновскими рефлексамии. На основании дифракционных данных определен параметр элементарной ячейки NiCr_2O_4 , который составил $a = 8,305 \text{ \AA}$, рассчитана рентгеновская плотность, которая составила $\rho = 5,255 \text{ г/см}^3$. Гранулометрический состав частиц NiCr_2O_4 приведен на рисунке 3.38, средний размер частиц составляет 102,23 мкм. Распределение частиц по фракциям приведено так же в таблице 3.12. Выход фракции 40-100 мкм, которая является необходимой для плазменного напыления составляет 24,745 %.

При температуре 1000 °С образуется спек черного цвета (рис. 3.39), на поверхности (рис. 3.40), отчетливо видно образование кристаллов октаэдрического габитуса, после отмывки кристаллический порошок имеет

черный цвет. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3.41), (табл. 3.11) соединение идентифицируется в структурном типе шпинели, с характерными основными рентгеновскими рефлексами. На основании дифракционных данных определен параметр элементарной ячейки NiCr_2O_4 , который составил $a = 8,315\text{\AA}$, рассчитана рентгеновская плотность, которая составила $\rho = 5,236\text{ г/см}^3$. Гранулометрический состав частиц NiCr_2O_4 приведен на рисунке 3.42, средний размер частиц составляет $83,95\text{ мкм}$.

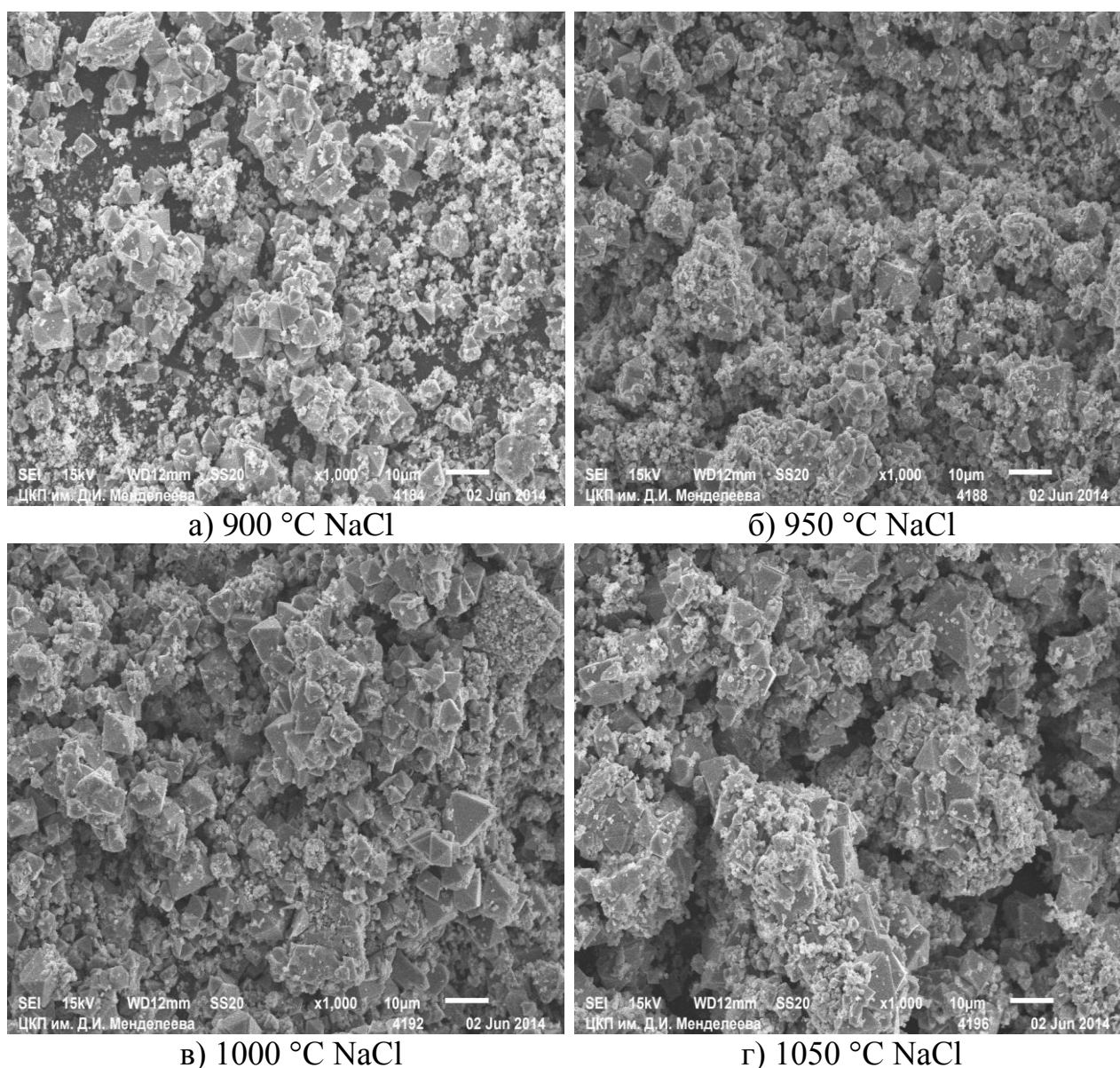
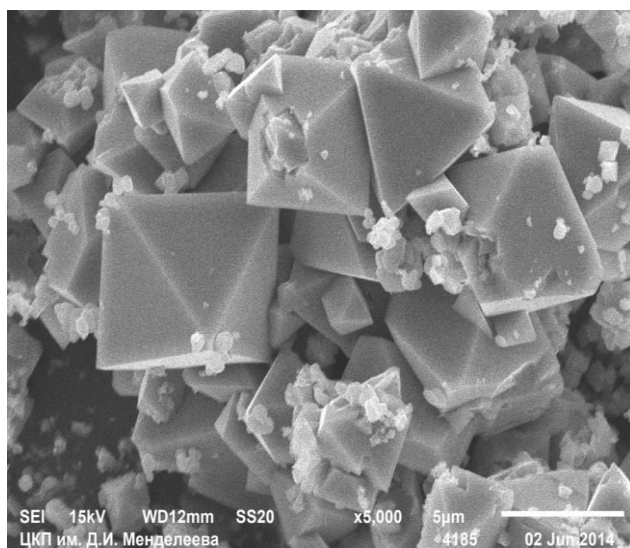
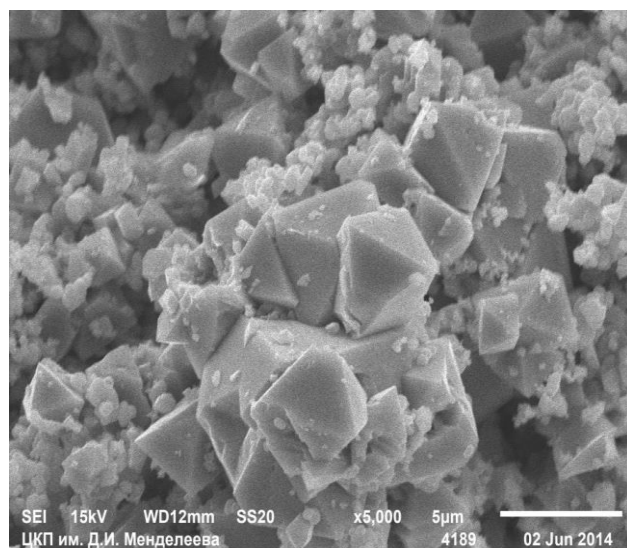


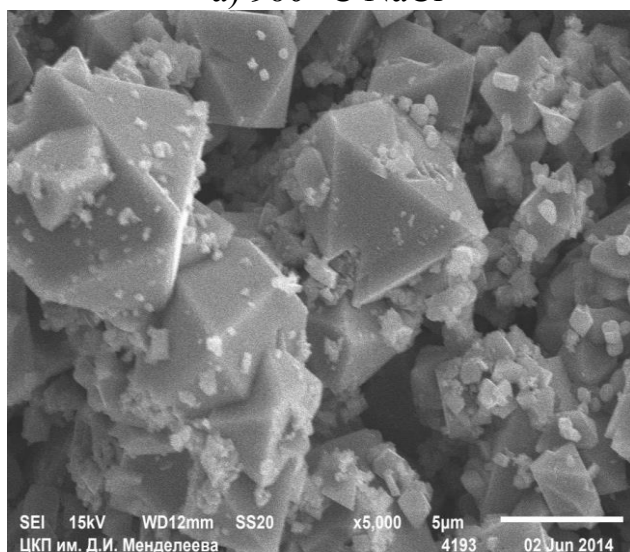
Рис. 3.34 а. Морфология частиц NiCr_2O_4 (СЭМ) увеличение 1000х: а) 900 °C NaCl, б) 950 °C NaCl, в) 1000 °C NaCl, г) 1050 °C NaCl.



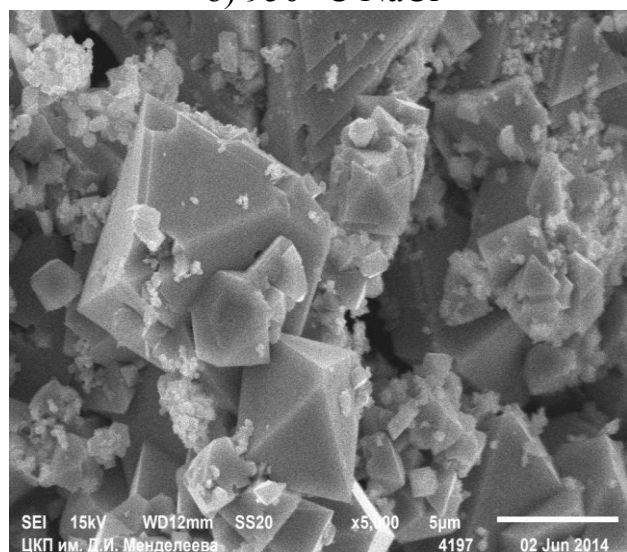
а) 900 °C NaCl



б) 950 °C NaCl



в) 1000 °C NaCl



г) 1050 °C NaCl

Рис. 3.34 б. Морфология частиц NiCr_2O_4 (СЭМ) увеличение 5000х: а) 900 °C NaCl, б) 950 °C NaCl, в) 1000 °C NaCl, г) 1050 °C NaCl.



Рис. 3.35. Внешний вид продукта спекания (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 950 °С.

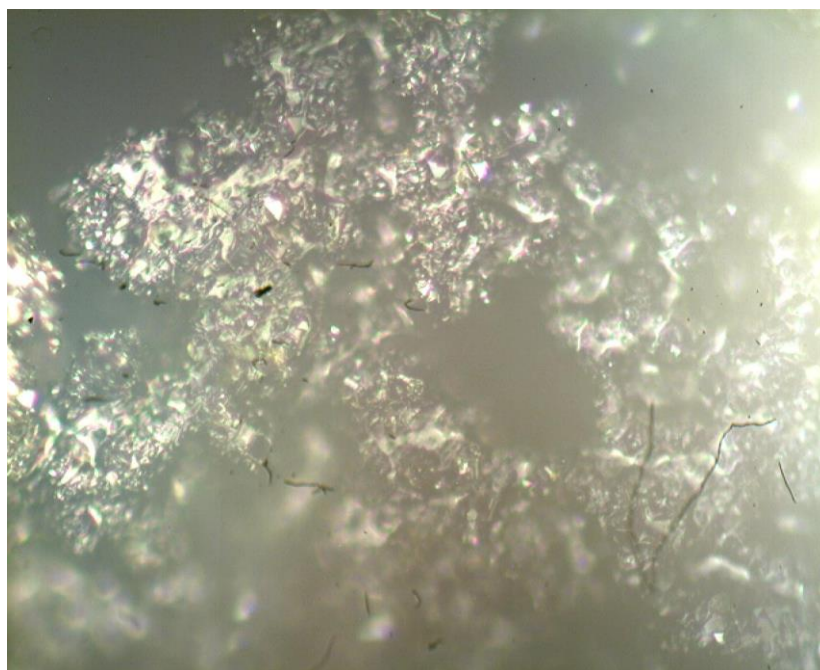


Рис. 3.36. Морфология поверхности спека (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 950 °С.

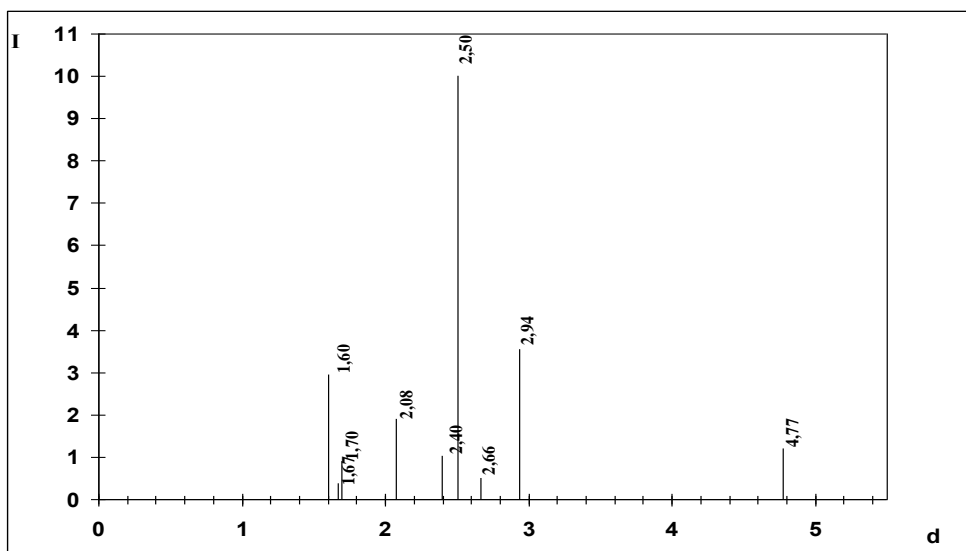


Рис. 3.37. Штрихрентгенограмма NiCr_2O_4 (температура синтеза $950\text{ }^\circ\text{C}$).

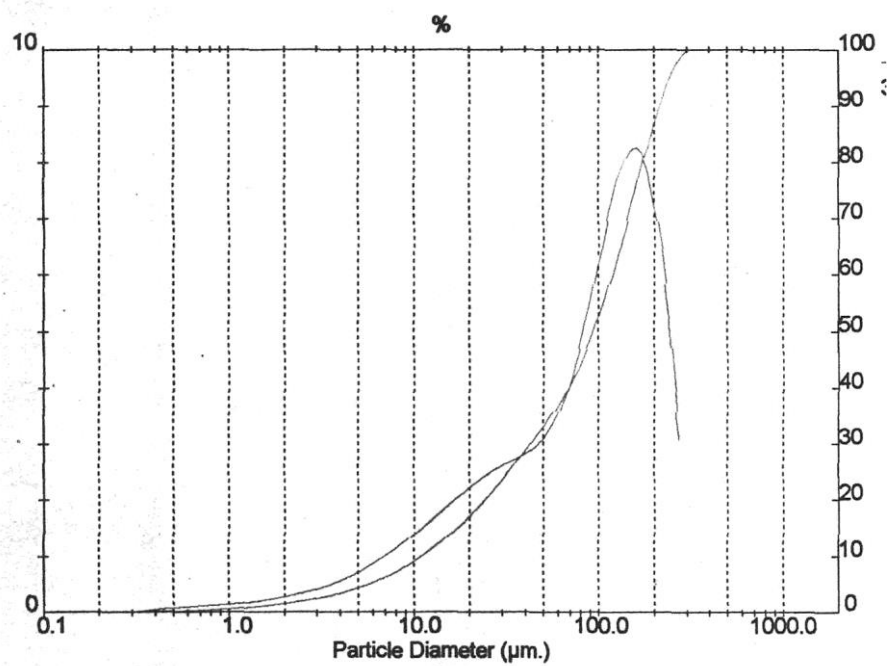


Рис. 3.38. Распределение частиц NiCr_2O_4 по размерам (температура синтеза $950\text{ }^\circ\text{C}$).



Рис. 3.39. Внешний вид продукта спекания (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 1000 °С.

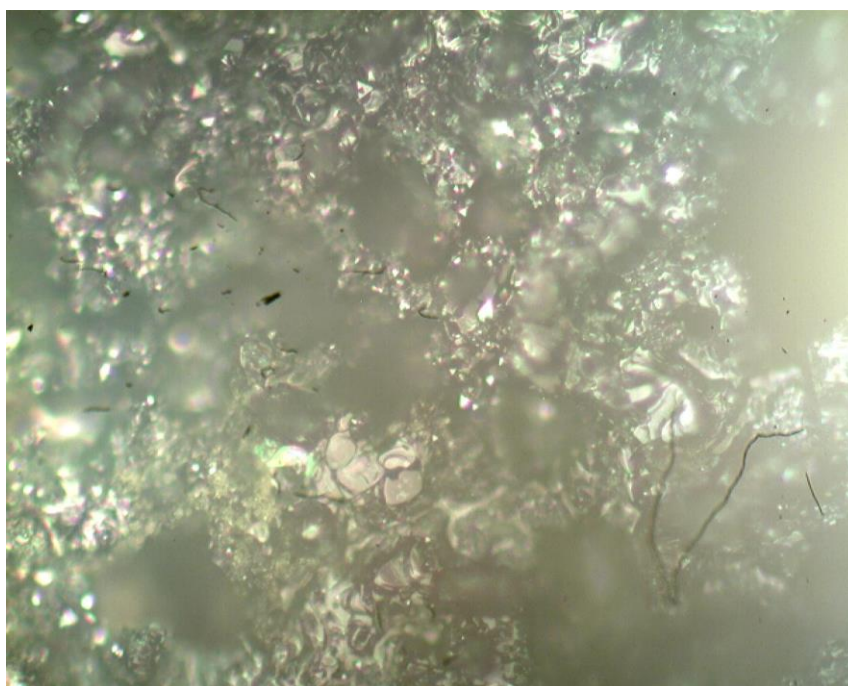


Рис. 3.40. Морфология поверхности спека (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 1000 °С.

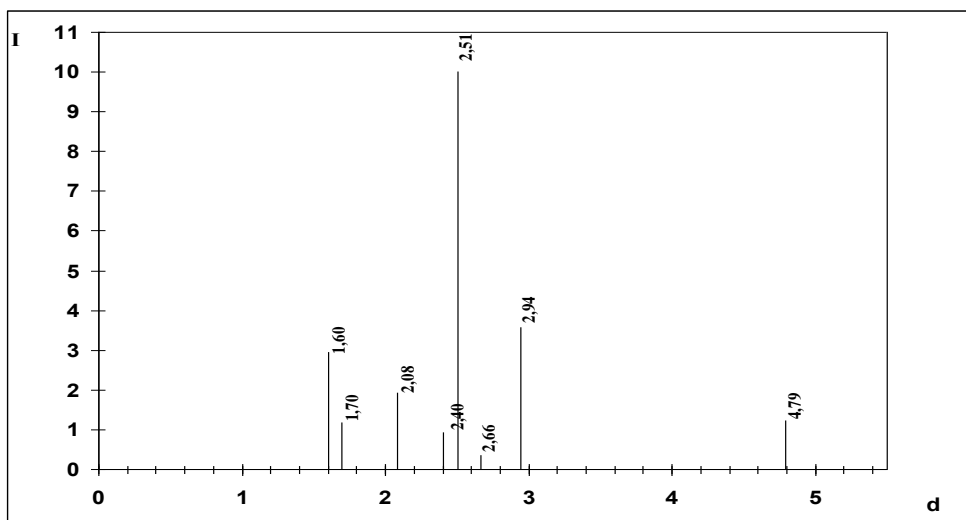


Рис. 3.41. Штрихрентгенограмма NiCr_2O_4 (температура синтеза $1000\text{ }^\circ\text{C}$).

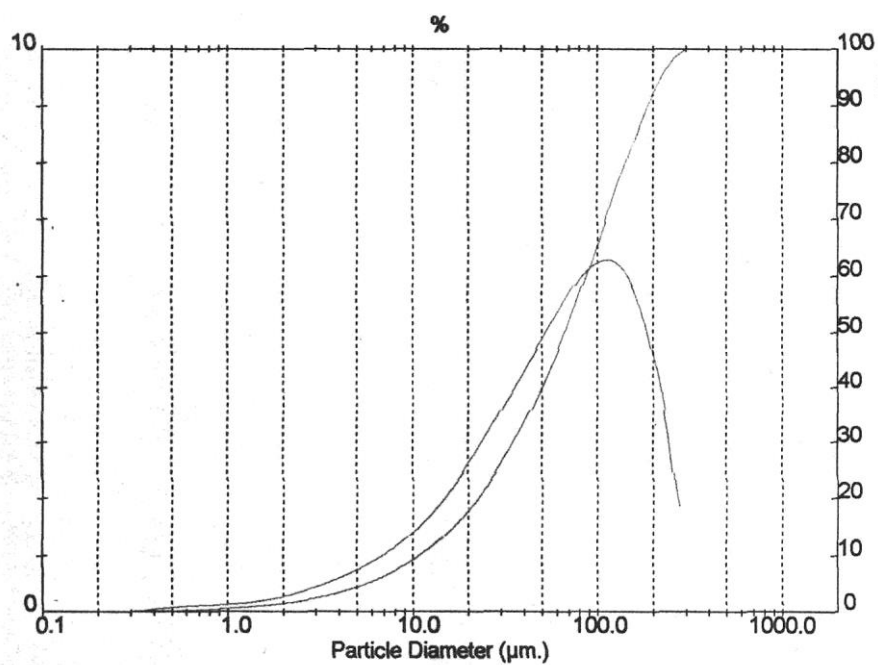


Рис. 3.42. Распределение частиц NiCr_2O_4 по размерам (температура синтеза $1000\text{ }^\circ\text{C}$).

Распределение частиц по фракциям приведено так же в таблице 3.12. Выход фракции 40-100 мкм, которая является необходимой для плазменного напыления составляет 32,80%.

При температуре 1050 °С образуется спек черного цвета (рис. 3.43), на поверхности (рис. 3.44) отчетливо видно образование кристаллов октаэдрического габитуса, кристаллический порошок имеет черный цвет. По данным рентгенофазового анализа (рис. 3.45, табл. 3.11) соединение идентифицируется в структурном типе шпинели, с характерными основными рентгеновскими рефлексамии. На основании дифракционных данных определен параметр элементарной ячейки NiCr_2O_4 , который составил $a = 8,311\text{\AA}$, рассчитана рентгеновская плотность, которая составила $\rho = 5,244\text{ г/см}^3$. Гранулометрический состав частиц NiCr_2O_4 приведен на рисунке 3.46, средний размер агломератов составляет 101,99 мкм. Распределение частиц по фракциям приведено так же в таблице 3.12. Выход фракции 40-100 мкм, которая является необходимой для плазменного напыления, составляет 31,36 % масс.

Сопоставление результатов синтеза кристаллического порошка NiCr_2O_4 в диапазоне температур 950-1000 °С показало, что образуется хромоникелевая шпинель. Сравнение интенсивности рентгеновских рефлексов показало, что при различных температурах синтеза изменение интенсивности было несущественно в данном температурном интервале (900-1050 °С). Выход фракции 40-100 увеличивается на 50% при повышении температуры от 900 до 1000 °С, а при температуре 1050 °С незначительно снижается. Оптимальными значениями температуры синтеза является 950-1000 °С. Таким образом, синтез при температуре 900-1050 °С спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве хлорида натрия позволяет получить хромоникелевую шпинель необходимого зернового состава и высокой степени черноты.



Рис. 3.43. Внешний вид продукта спекания (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 1050 °С.



Рис. 3.44. Морфология поверхности спека (70% NiCr_2O_4 – 30% NaCl) при 1050 °С.

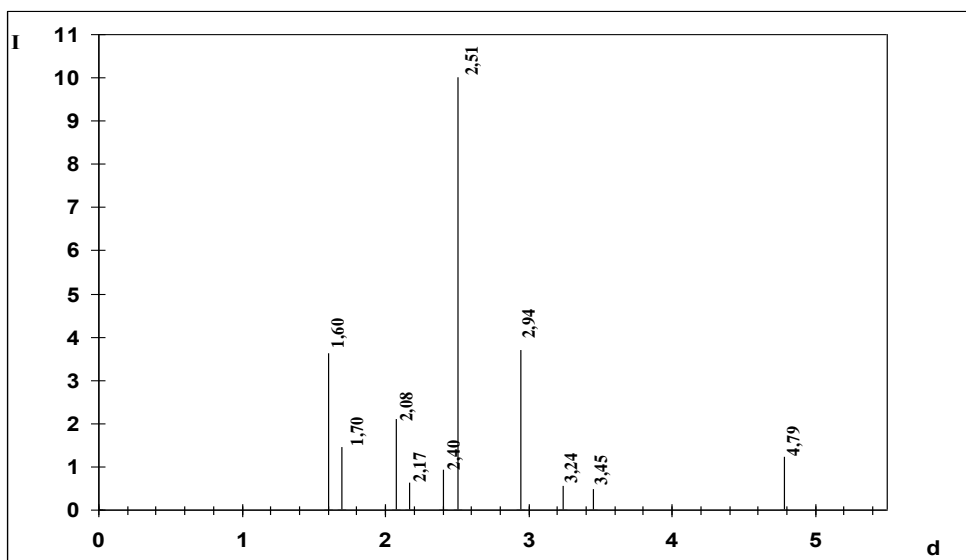


Рис. 3.45. Штрихрентгенограмма NiCr_2O_4 (температура синтеза $1050\text{ }^\circ\text{C}$).

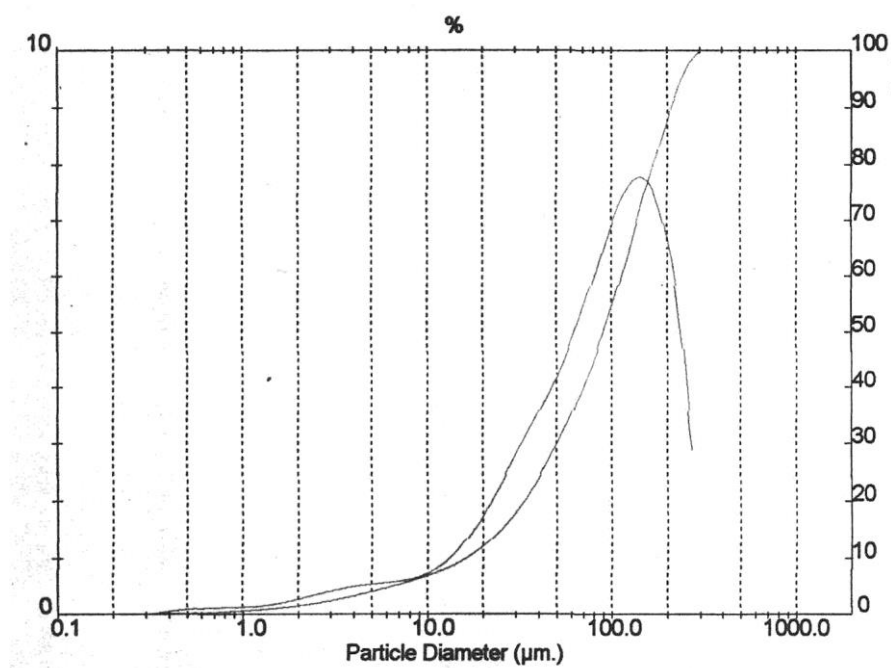


Рис. 3.46. Распределение частиц NiCr_2O_4 по размерам (температура синтеза $1050\text{ }^\circ\text{C}$).

Комплекс исследований влияния температуры был проведен так же в условиях градиента температуры в диапазоне 900-1225 °С, чтобы учесть влияние режима охлаждения при спонтанной кристаллизации хромита никеля из раствора в расплаве. Для исследований исходная шихта была помещена в градиентную печь с градиентом температуры от 400-1225 °С.

После синтеза образцы представляли собой спеки черного цвета (рис. 3.47). Для оценки процесса синтеза выбраны температуры 900, 1050, 1150 и 1225 °С. По данным рентгеноструктурного анализа хромит никеля для всех температур идентифицируется в структурном типе хромоникелевой шпинели (табл. 3.13). Следует отметить, что положение основного пика $2,556\text{\AA}$ с увеличением температуры изменяет свое положение до $2,467\text{\AA}$ при температуре 1225 °С. Интенсивность пиков практически не меняется. На основании дифракционных данных для синтезированных порошков хромита никеля рассчитаны параметры элементарных ячеек, которые изменяются от $8,316$ до $8,185\text{\AA}$.



Рис. 3.47. Вид образцов после обработки в градиентной печи.

Таблица 3.13.

Индексы (hkl), интенсивность (I) и межплоскостные расстояния (D, Å), параметр элементарной ячейки (a) и рентгеновская плотность (ρ) NiCr₂O₄ в зависимости от температуры спонтанной кристаллизации.

№	hkl	900 °С		1050 °С		1150 °С		1225 °С	
		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	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	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
8	a, Å	8,316		8,314		8,198		8,185	
9	ρ, г/см ³	5,233		5,238		5,463		5,490	

3.4. Исследование влияния затравок на спонтанную кристаллизацию NiCr₂O₄.

Изучение процесса образования хромоникелевой шпинели при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве показало, что образуются кристаллические частицы размером порядка 5-10 мкм, которые могут спекаться и образовывать конгломераты 50 мкм и более микрон. Варьируя природу и содержание расплавленного растворителя, температуру синтеза в работе не достигнуто существенного увеличения размеров образующихся кристаллов. Поэтому предпринято исследование влияния введения затравочных кристаллов на процесс кристаллизации NiCr₂O₄. Введение затравок при процессе спонтанной кристаллизации обеспечит дополнительные центры кристаллизации в расплаве и позволит формировать более крупные частицы. Это вызвано необходимостью получения порошков для плазменного напыления с преобладающим зерновым составом 40-100 мкм.

Исследование влияния введения затравок проводили на оптимальном с точки зрения выхода хромоникелевой шпинели технологическом режиме при температуре 950 °С, содержания растворителя 30% NaCl и концентрациях затравок 10 %, 15%, 20%, 25%, 30% масс. В качестве затравочных кристаллов использовали мелкую фракцию (менее 40 мкм), полученную после отсева на ситах. Данный способ также позволяет использовать мелкую фракцию в дальнейшее переработке, что существенно повышает процент выхода годной фракции кристаллического порошка. Это немаловажно, так как стоимость исходных реактивов, особенно оксида никеля, имеет тенденцию к росту. Данные ситового анализа кристаллических порошков хромита никеля приведены в таблице 3.14. Анализ влияния введения затравок показал (рис.3.48), что при содержании затравок 20% выход фракции 40-100 мкм возрастает при введении затравок от 47% до 59%. При дальнейшем увеличении количества затравок до 30% происходит снижение выхода фракции 40-100 мкм до 50%, поэтому целесообразно считать оптимальным введение затравок в количестве 20%.

Таблица 3.14.
Распределение частиц NiCr_2O_4 по фракциям при различном содержании затравочных кристаллов.

	10%		15%		20%		25%		30%	
	м, г	%	м, г	%	м, г	%	м, г	%	м, г	%
затравки	6,66		10,58		15		20		25,714	
< 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

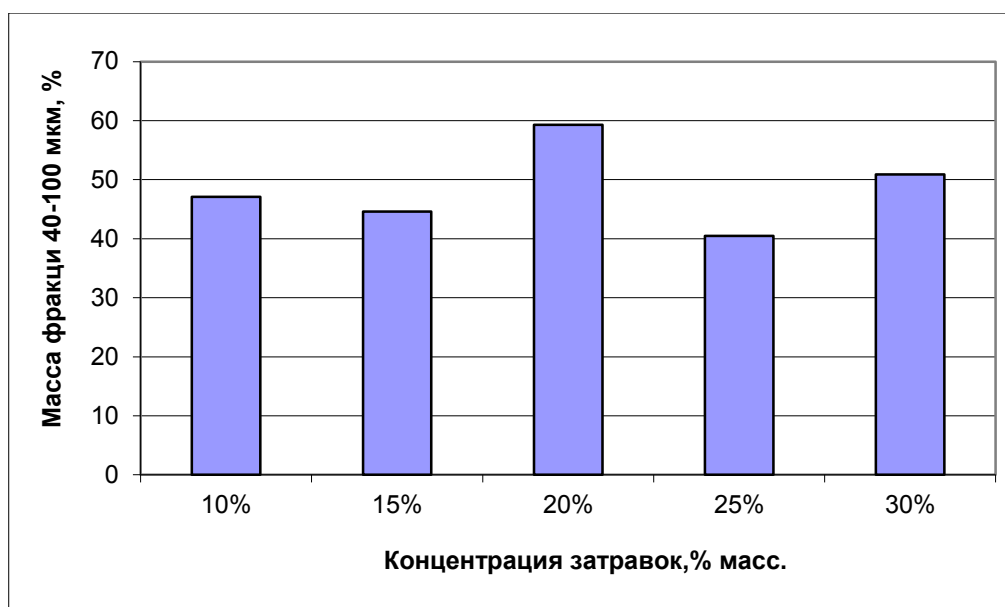


Рис. 3.48. Зависимость выхода фракции 40-100 мкм хромита никеля от концентрации затравок.

Анализ соотношения введенных затравок и количества фракции менее 40 мкм показывает, что существенного влияния на мелкую фракцию введение затравок не оказывает (табл. 3.15, рис. 3.49).

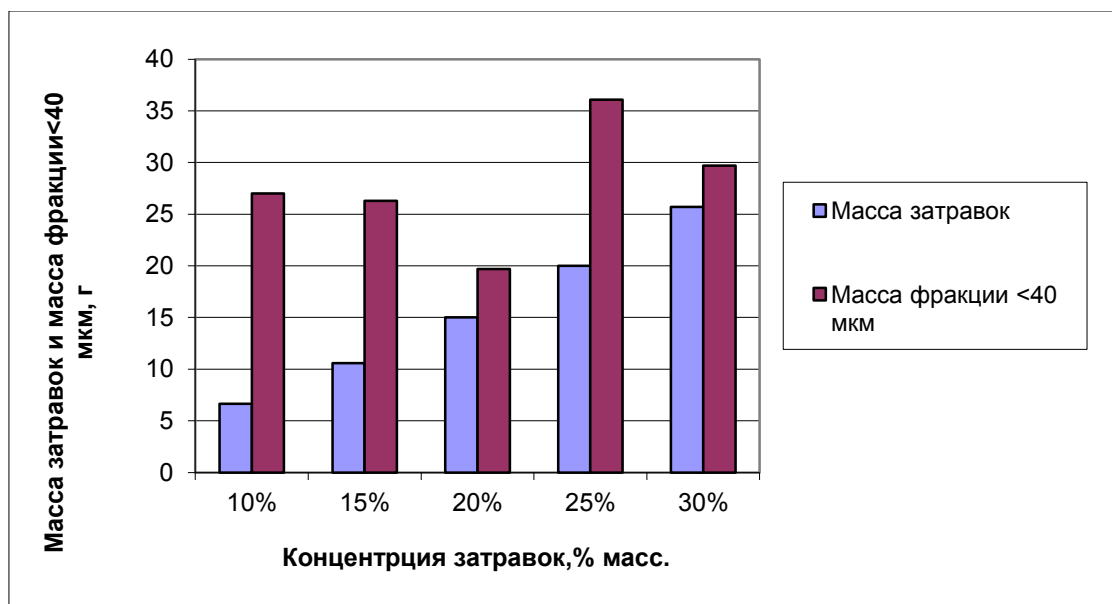


Рис. 3.49. Сравнение массы добавляемых затравок с массой мелкой фракции в зависимости от концентрации затравок.

Таблица 3.15.
 Масса вводимых затравок ($m_{затр.}$) и масса фракции менее 40 мкм ($m_{ф<40}$).

	10%	15%	20%	25%	30%
$m_{затр.}$	6,66	10,58	15,00	20,00	25,71
$m_{ф<40}$	27,00	26,30	19,70	36,10	29,70
$\Delta m_{<40}$	20,34	15,72	4,70	16,10	3,97

Комплексное сопоставление данных по выходу фракции 40-100 мкм (рис.3.48) и соотношения массы затравок/ масса мелкой фракции (рис.3.49) показал, что оптимальным является введение 20% масс. затравок.

3.5. Описание методики получения кристаллических порошков хромита никеля $NiCr_2O_4$ спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве.

На основании проведенных исследований по влиянию химической природы расплава-растворителя его содержания, температуры, затравок на процесс раствор-расплавного синтеза хромита никеля $NiCr_2O_4$ предложена следующая методика (рис.3.50) получения порошков хромоникелевой шпинели.

Стадия 1. Взвешивание исходных компонентов: оксидов никеля, хрома и расплавного растворителя NaCl с последующей гомогенизацией полученной смеси.

Стадия 2. Компактирование исходной порошковой смеси методом прессования или шликерного литья.

Стадия 3. Сушка при температуре 50-90 °С компактированных образцов для удаления промежуточной связки.

Стадия 4. Обжиг компактированных образцов по следующим стадиям: нагрев до температуры 350 °С в течении 0,5 часа; выдержка при температуре 350 °С 1 часа; нагрев до температуры 950-1000 °С в течении 2,5 часа; выдержка

при температуре 950-1000 °С и времени выдержки 2 часа, общее время синтеза 7 часов; охлаждение в режиме остывающей печи.

Стадия 5. Извлечение расплавленного растворителя NaCl растворением в дистиллированной воде при кипячении до полного удаления (4-6 кратная декантация). Контроль – реакция на ион Cl⁻.

Стадия 6. Извлечение хромита никеля путем фильтрации.

Стадия 7. Сушка кристаллического порошка хромита никеля при температуре 80-100 °С для удаления остаточной воды.

Стадия 8. Контроль полноты синтеза хромита никеля методом рентгенофазового анализа, контроль гранулометрического состава и других характеристик.

Стадия 9. Разделение хромита никеля по зерновому составу на ситах на фракцию 40-100 мкм (для плазменного напыления) и фракцию менее 40 мкм (для лакокрасочной технологии и затравок).

Стадия 10. Упаковка фракции 40-100 мкм, упаковка фракции менее 40 мкм.

Стадия 11. Организация возврата хромита никеля (фракция менее 40 мкм) в технологический процесс в качестве затравок.

Таблица. 3.16.

Сравнение технологических характеристик синтеза хромита никеля.

	Высокотемпературный синтез (ТУ-14-207-60-91)	Низкотемпературный синтез
Оборудование	Газовая печь	Муфельная печь
Температура процесса, °С	1720	950
Выход на режим	46	2
Выдержка	10	2
Охлаждение	44	4
Время синтеза	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		

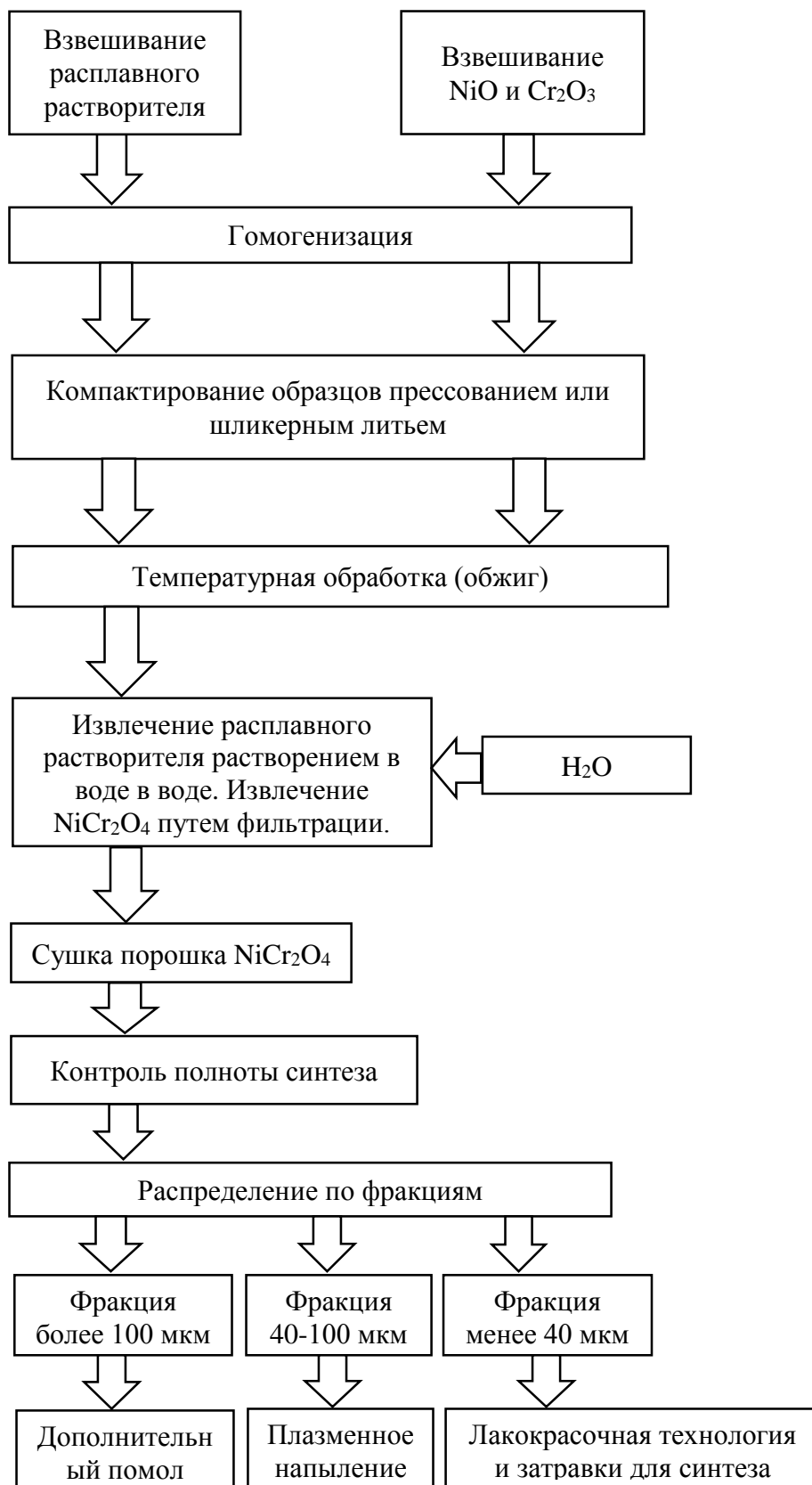


Рис.3.50. Методика синтеза спонтанной кристаллизацией кристаллических порошков хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 .

По разработанной методике получен кристаллический порошок хромита никеля NiCr_2O_4 черного цвета (рис. 3.51), который имеет кристаллическую структуру шпинели с характеристическими рентгеновскими рефлексамми $1,598\text{\AA}$, $2,503\text{\AA}$, $2,937\text{\AA}$ (рис. 3.51). По методике получены опытные партии хромоникелевой шпинели: партия №1 масса 500,00 г, партия №2 масса 200,00 г, составлены паспорта на опытные партии.

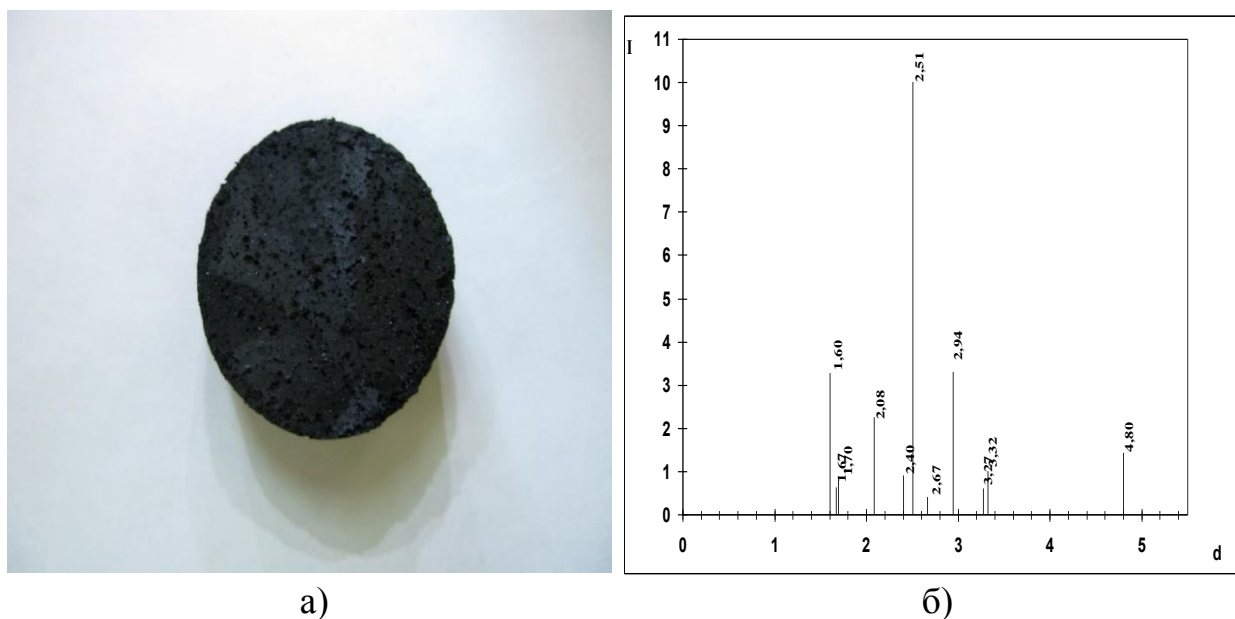


Рис. 3.51. а) Внешний вид образца NiCr_2O_4 , б) Штрихрентгенограмма NiCr_2O_4 .

При синтезе партии № 1 теоретический расчет проведен на массу 500,00 г, реальный выход хромита никеля составил 490,44 г, процент выхода составил 98,08%. Партия №1 передана на предприятие ПАО РКК «Энергия» для создания покрытий плазменным напылением.

При синтезе партии № 2 теоретический расчет проведен на массу 200,00 г, реальный выход хромита никеля составил 194,23 г, процент выхода составил 97,11%. Партия №2 передана на предприятие АО «Композит» для создания покрытий по лакокрасочной технологии.

Изготовление опытных партий хромита никеля по разработанной методике показало хорошую воспроизводимость синтеза с высоким выходом (более 97,00%). При сравнении технологических данных (табл. 3.16)

разработанной методики и высокотемпературной технологией получения NiCr_2O_4 (УкрНИИО) установлено, что синтез спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве позволяет снизить температуру процесса с 1720 °С до 950 °С, уменьшить продолжительность синтеза со 100 часов до 8 часов при сохранении функциональных характеристик: высокой степени черноты $\epsilon = 0,94$; зернового состава порошка (40-100мкм) для плазменного напыления; зерновой состав менее 40 мкм для лакокрасочных технологий, что указывает на ее высокую эффективность.

ПАСПОРТ

опытной партии хромоникелевой шпинели

Настоящий паспорт распространяется на партию №1 хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 . (НТЗ технология)
 Масса партии – 622,5 г.

№	Наименование показателя	Показатель
1.	технология	низкотемпературная
2.	Внешний вид	Порошок однородный, без комков, черно-серого цвета
3.	Расчетный химический состав	NiCr_2O_4
4.	Основные рентгеновские рефлексы: D_{hkl} ($I_{отн}$) D_{hkl} - межплоскостное расстояние, Å $I_{отн}$ – относительность интенсивность рефлекса, %	2,503 (100) 2,936 (35,6) 1,598 (32,7) 2, 077 (21,4)
5.	Фазовый состав NiCr_2O_4 не менее	95 %
6.	Идентификация по картотеке JCPDS Пространственная группа Точечная группа Структурный тип	Fd3m 227 шпинель
7.	Рассчитанные параметры элементарной ячейки: a , Å	8,303
8.	Пикнометрическая плотность, г/см ³	4,80
9.	Масса фракции (зерновой состав 40-100 мкм), г	342,6
10.	Содержание Fe (металлический), масс. %	не более 0,1

4. ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ ШПИНЕЛИ NiCr_2O_4 , СИНТЕЗИРОВАННОЙ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

Морфологические особенности кристаллических твердых тел характеризуются простыми формами ограничения, которые возникают при кристаллизации вещества. Простые формы ограничения определяются принадлежностью того или иного вещества к категории, сингонии и пространственной группе. Хромоникелевая шпинель принадлежит к высшей категории, кубической сингонии и имеет пространственную группу $Fd\bar{3}m$, параметры элементарной ячейки NiCr_2O_4 : $a = 8,316\text{Å}$. Для кубической сингонии характерны следующие простые гранные формы: куб, октаэдры и его производные (тригонтриоктаэдр, тетрагонтриоктаэдр, пентагонтриоктаэдр), тетраэдр и его производные (тригонритетраэдр, тетрагонритетраэдр, пентагонритетраэдр), ромбододекаэдр и другие. Для пространственной группы шпинели наиболее характерны простые формы ограничения в виде куба, октаэдра, ромбододекаэдра. Для природного минерала хромоникелевой шпинели нихромита характерно ограничение в виде октаэдра.

Морфологический облик кристаллов зависит от условия их формирования: температуры, давления, пересыщения, способа получения, причем могут реализовываться различные гранные формы и их сочетания в зависимости от условий кристаллизации.

Известно, что термодинамическая устойчивость грани зависит от ее поверхностной энергии. Представляет интерес изучение морфологического облика хромоникелевой шпинели, получаемой спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве хлорида натрия. Ранее таких исследований не проводилось.

Особый интерес исследования морфологии NiCr_2O_4 представляет для характеристики кристаллических порошков для плазменного напыления.

Морфологические особенности синтезированной хромоникелевой шпинели описаны в работе с использованием компьютерного моделирования

форм ограничения на основе данных рентгенофазового анализа и кристаллохимических характеристик хромоникелевой шпинели.

Программа компьютерного моделирования позволяет построить возможные формы ограничения и их комбинирование для визуализации внешнего облика кристаллов. Последующее сравнение полученных моделей с данными электронной микроскопии позволит установить преобладающие формы роста при спонтанной кристаллизации NiCr_2O_4 из расплава хлорида натрия.

Для построения и установления закономерностей возможных комбинаций простых форм ограничения синтезированной хромоникелевой шпинели была использована информация по рентгеновским рефлексам базы данных JCPDS (идент. карта 77-008) и дифрактограмме полученного NiCr_2O_4 . Сопоставлением дифрактограммы синтезированной хромоникелевой шпинели и данных JCPDS установлено соответствие межплоскостных расстояний и индексов (hkl) (табл. 4.1.).

Таблица. 4.1.
Межплоскостные расстояния D , Å, индексы Миллера hkl, интенсивность I и формы ограничения NiCr_2O_4 .

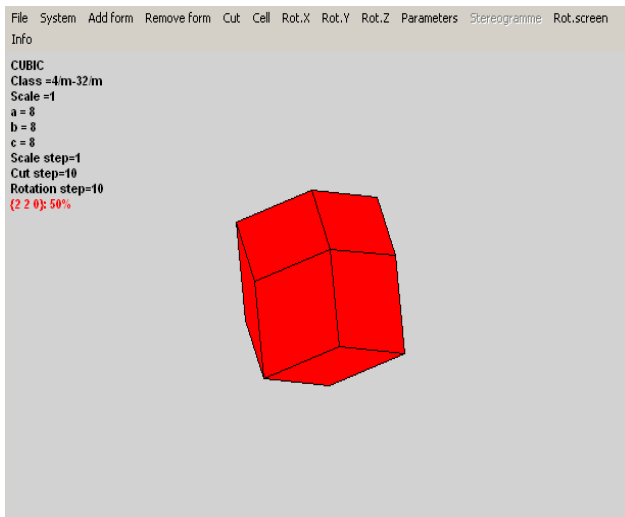
№	hkl	D , Å	I , имп.	Форма ограничения
1	111	4,797	126	октаэдр
2	220	2,943	331	ромбододекаэдр
3	311	2,509	999	тетрагонтриоктаэдр
4	222	2,404	68	октаэдр
5	400	2,080	192	куб
6	422	1,698	82	тетрагонтриоктаэдр
7	511	1,601	273	тетрагонтриоктаэдр

Для визуализации возможных форм ограничения по индексам (hkl) для межплоскостных расстояний синтезированного NiCr_2O_4 с помощью

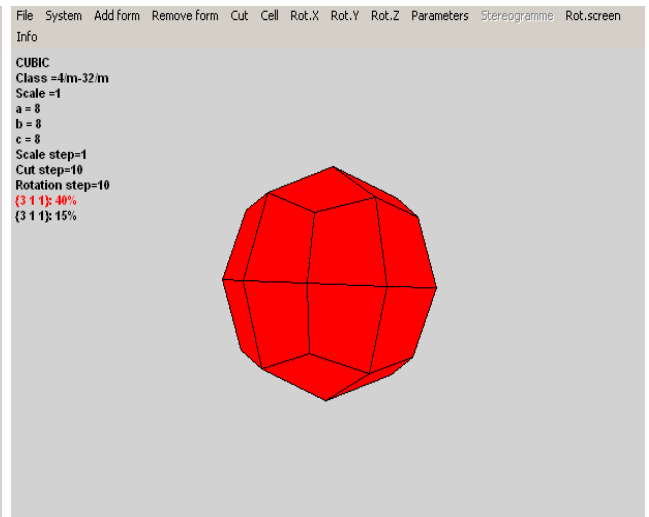
компьютерной программы построены простые формы ограничения, отвечающие данным индексам. Построение показало, что для хромита никеля NiCr_2O_4 со структурным типом шпинели при кристаллизации из расплава хлорида натрия наиболее характерными являются следующие гранные формы: октаэдры с индексами (111, 222), куб (400), ромбододекаэдр (220), тетрагонтриоктаэдры (311, 511, 422) (табл. 4.1). Все характерные для хромоникелевой шпинели простые формы ограничения представляют собой закрытые формы ограничения, поэтому могут участвовать в ограничении самостоятельно. Анализ форм ограничения природных шпинелей показывает, что возможно совмещение простых форм ограничения, поэтому целесообразно провести построение, сочетая данные гранные формы при их различном объемном заполнении.

Построение простых форм ограничения приведено на рисунке 4.1: а) - ромбододекаэдр, б) - тетрагонтриоктаэдр, в) - октаэдр, г) - куб, д) - тетрагонтриоктаэдр, ж) - тетрагонтриоктаэдр. Исследование морфологии на электронном микроскопе показало совпадение реального внешнего облика кристаллов и смоделированного в программе SHAPE V 6.0 простых форм ограничения (рис. 4.2).

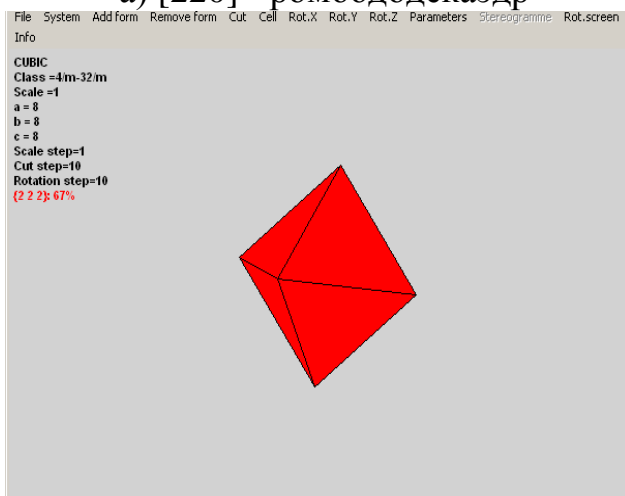
При кристаллизации возможно так же ограничение несколькими простыми формами. Анализ данных электронной микроскопии показал, что возможно совместное ограничение октаэдра и куба. Моделирование (рис.4.3) совмещения куба и октаэдра при ограничении NiCr_2O_4 показало так же хорошее совпадение с изображением реального внешнего вида кристаллов. Кристаллизация хромита никеля в виде октаэдра, куба, тетрагонтриоктаэдра подтверждает, что синтезированный NiCr_2O_4 принадлежит к структурному типу шпинели.



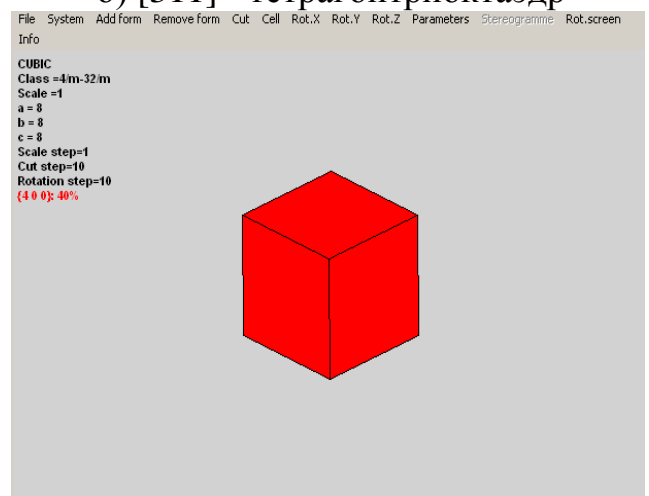
а) [220] - ромбододекаэдр



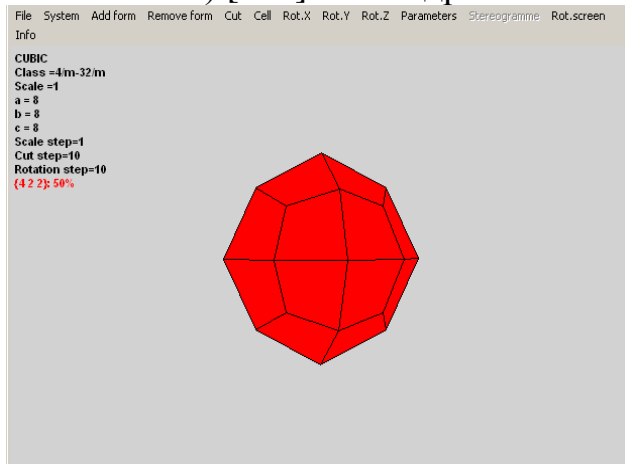
б) [311] - тетрагонтриоктаэдр



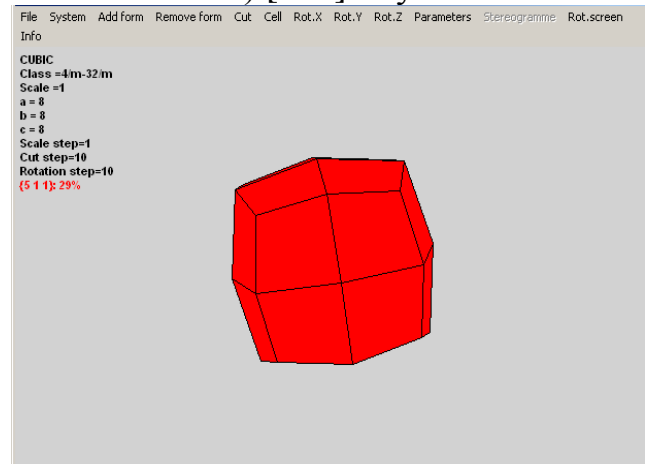
в) [222] - октаэдр



г) [400] - куб

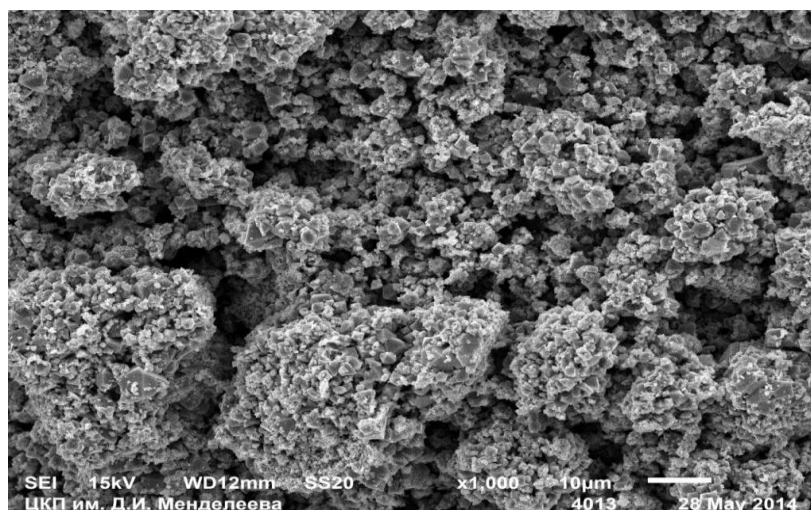


д) [422] - тетрагонтриоктаэдр

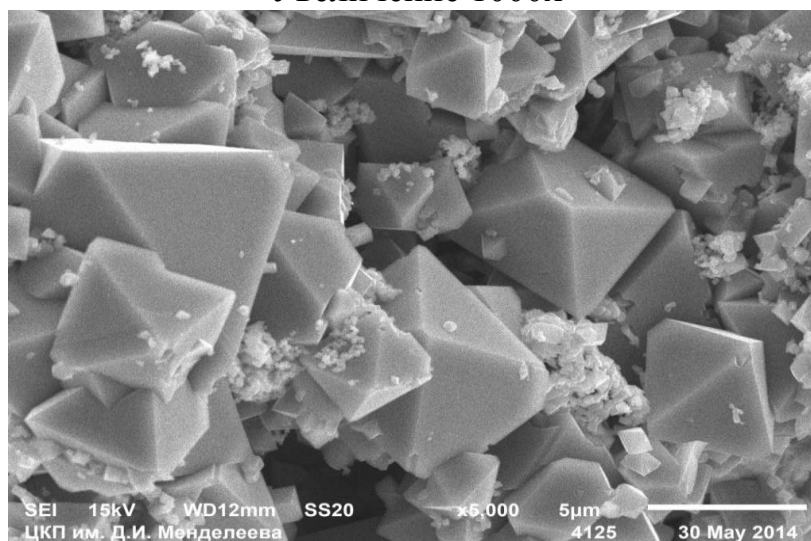


ж) [511] - тетрагонтриоктаэдр

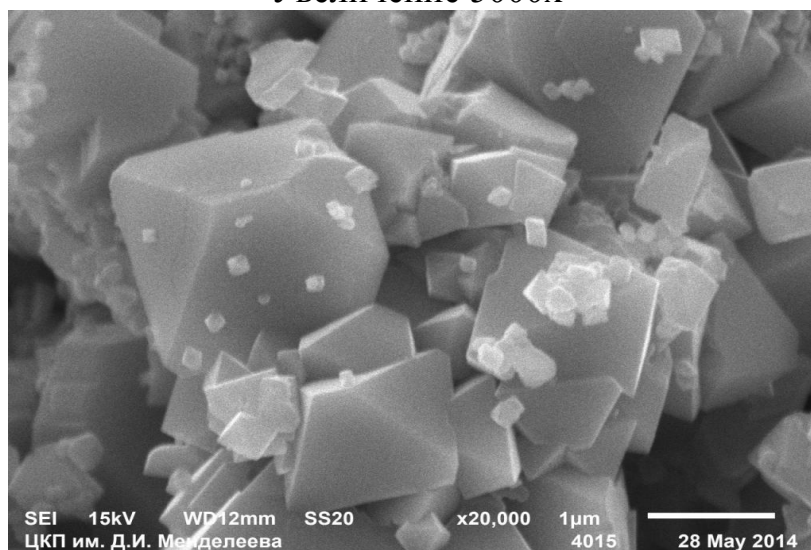
Рис. 4.1. Моделирование простых форм огранения NiCr_2O_4 .



Увеличение 1000x



Увеличение 5000x



Увеличение 20000x

Рис. 4.2. Морфология хромоникелевой шпинели NiCr₂O₄ (СЭМ, увеличение 1000x, 5000x, 20000x).

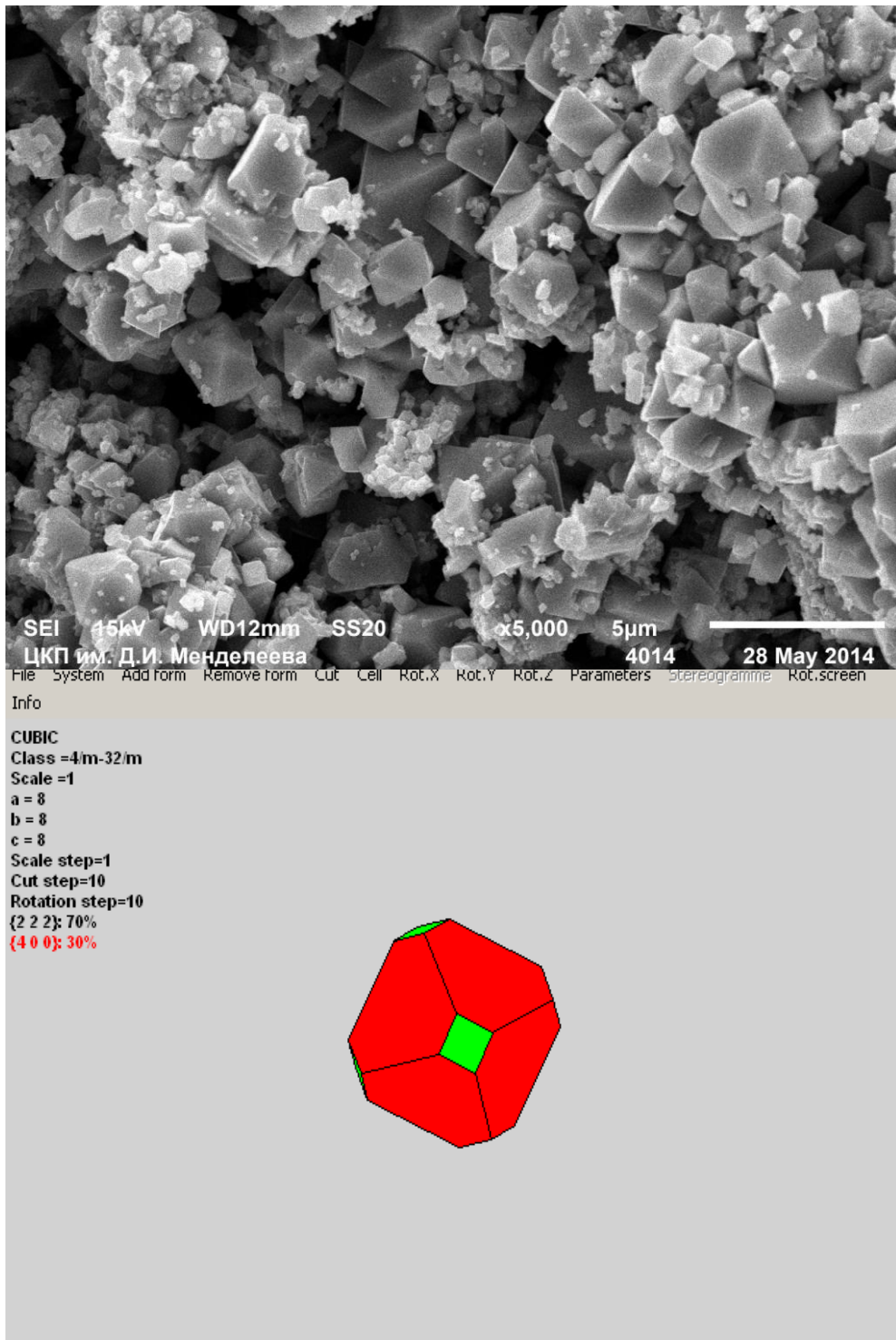


Рис. 4.3. Реальная и смоделированная форма огранения NiCr_2O_4 .

5. ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ NiCr_2O_4 , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПОНТАННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ.

В разделе исследованы спектральные характеристики синтезированного методом спонтанной кристаллизации хромита никеля: инфракрасные спектры и спектры диффузного отражения.

5.1. Исследование инфракрасных спектров хромита никеля NiCr_2O_4 .

Инфракрасные спектры определяются химическим составом и кристаллической структурой соединения. Хромит никеля NiCr_2O_4 имеет кристаллическую структуру типа шпинели, пространственная группа $Fd\bar{3}m$. Особенность кристаллических структур типа шпинели является возможность формирования прямой и обращенной шпинели. Анализ научно-технической литературы показал, что однозначного ответа на вопрос, к какому типу шпинели относится хромит никеля NiCr_2O_4 нет. Хотя особенности строения в данном случае могут оказать существенное влияние на спектральные характеристики и функциональные свойства NiCr_2O_4 . Следует рассмотреть отличие между прямой и обращенной шпинелью. Для хромита никеля в случае формирования прямой шпинели (рис. 5.1) восемь ионов Ni^{2+} имеют координационное число, равное, 4 (тетраэдрическая координация), а 16 ионов Cr^{3+} имеют координационное число, равное, 6 (октаэдрическая координация).

При формировании обращенной шпинели 8 ионов Cr^{3+} имеют координационное число 4 (тетраэдрическая координация), 8 ионов Ni^{2+} и 8 Cr^{3+} имеют координационное число 6 (октаэдрическая координация). Ряд авторов считает, что хромиты металлов принадлежат к обращенным шпинелям, а также могут иметь различную степень обращенности.

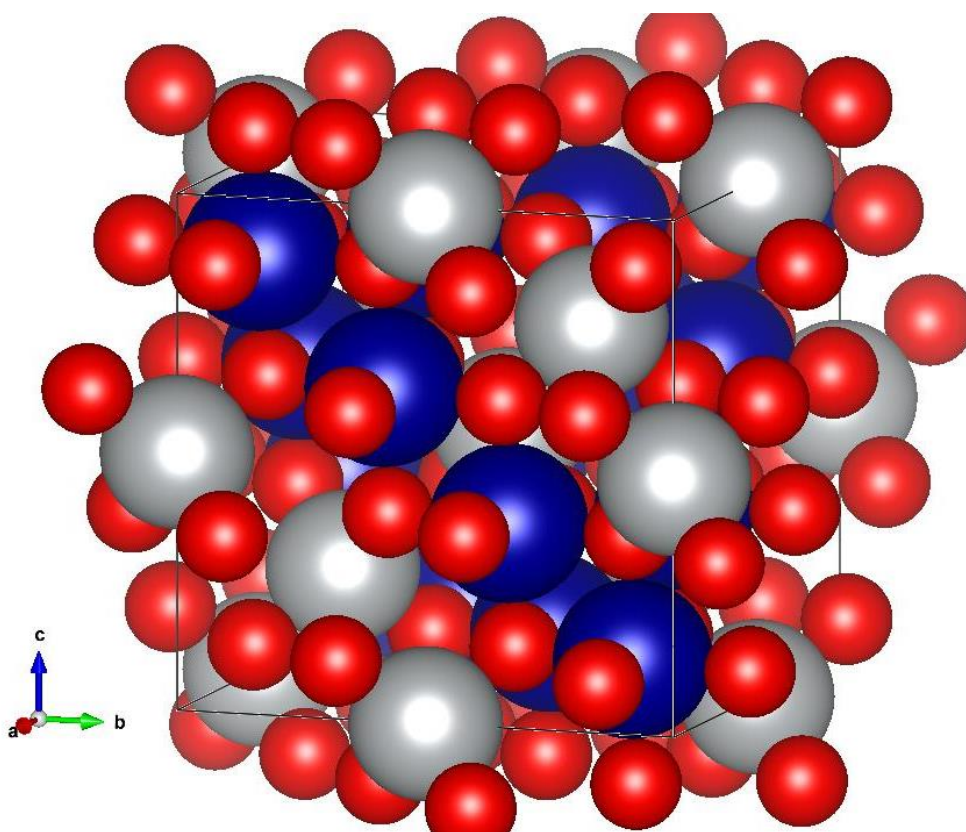


Рис. 5.1. Кристаллическая структура хромита никеля NiCr_2O_4 .

Изменение в кристаллической структуре при формировании координационных сфер ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} (степень обращенности шпинели) может приводить к изменению спектральных характеристик и функциональных свойств.

Исследование инфракрасных спектров (рис. 5.2) хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 в диапазоне от 400 до 4000 cm^{-1} позволило установить 14 характеристических полос, положение и интенсивности которых приведены в таблице 5.1.

Наиболее интенсивными пиками являются 493,09 cm^{-1} (0,375) и 617,07 cm^{-1} (0,404) отвечающие за колебания связи Cr-O [134]. Для NiCr_2O_4 синтезированным методом спонтанной кристаллизацией в области 400-500 cm^{-1} формируется 6 полос, в области 500-700 cm^{-1} 2 полосы, в области 700-2000 cm^{-1} 3 полосы, в области 2000-4000 cm^{-1} 3 полосы (табл. 5.1).

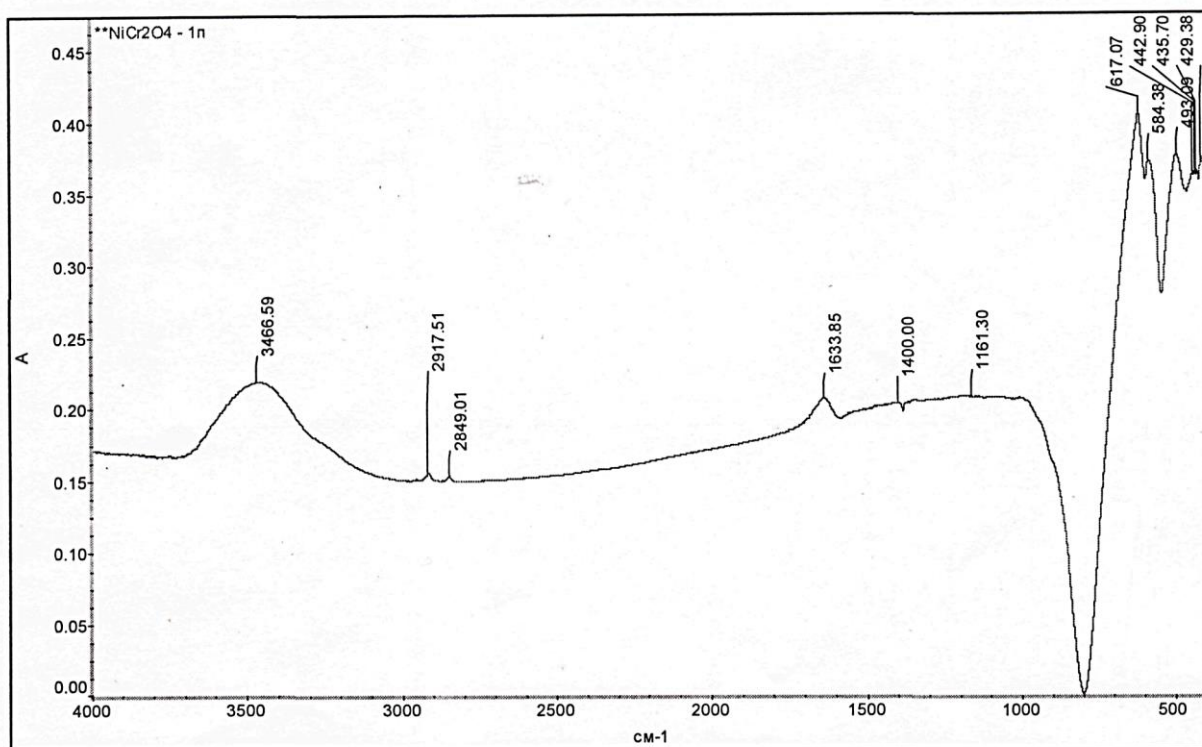


Рис. 5.2. Инфракрасные спектры хромита никеля NiCr_2O_4 (область 400 - 4000 cm^{-1}). (по оси x – волновое число cm^{-1} , по оси y – интенсивность поглощения A).

При формировании характеристических пиков (рис. 5.3 а, б) в инфракрасном спектре происходит наложение полос от различных структурных группировок $[\text{NiO}_4]$ и $[\text{CrO}_6]$. Для идентификации были получены инфракрасные спектры оксида никеля (NiO) и оксида хрома (Cr_2O_3). Инфракрасные спектры оксида никеля имели две характеристические полосы 428,30 cm^{-1} и 478,07 cm^{-1} ; спектры оксида хрома имели четыре характеристические полосы 413,76 cm^{-1} , 443,98 cm^{-1} , 567,77 cm^{-1} , 620,54 cm^{-1} . Сопоставление спектров оксидов со спектром синтезированного NiCr_2O_4 позволяет отнести полосу 429,38 cm^{-1} и полосу 493,09 cm^{-1} к колебаниям связи $\text{Ni}^{2+}\text{-O}$, полосу 414,3 cm^{-1} , полосу 584,38 cm^{-1} и полосу 617,07 cm^{-1} – к колебаниям связи $\text{Cr}^{3+}\text{-O}$.

Сопоставление полученных результатов по инфракрасным спектрам синтезированного хромита никеля NiCr_2O_4 с известными литературными данными показывает, что инфракрасные спектры существенно зависят от способа получения кристаллических порошков.

Авторами [32] исследован спектр в инфракрасном диапазоне хромита никеля, полученного методом совместного соосаждения с последующим обжигом при температурах от 700 до 1000 °С. Получены только четыре характеристических полосы 623 см⁻¹, 508 см⁻¹, 371 см⁻¹, 183 см⁻¹, причем наблюдается смещение полос в сторону уменьшения волновых чисел: полоса 493,09 см⁻¹ соответствует полосе 508 см⁻¹; полоса 617,07 см⁻¹ соответствует полосе 623 см⁻¹. Авторы [1] приводят инфракрасный спектр хромита никеля без указания полиморфной модификации, который имеет 8 характеристических полос: 625 см⁻¹, 617 см⁻¹, 512 см⁻¹, 500 см⁻¹, 510 см⁻¹, 374 см⁻¹ и 182 см⁻¹. Сопоставление его с исследуемым спектром NiCr₂O₄ показало наличие расщепление полос поглощения.

Таблица 5.1.
Положение и интенсивность характеристических полос NiCr₂O₄ в ИК-спектрах.

NiCr ₂ O ₄			NiCr ₂ O ₄		
Положение полос		Интенсивность	Положение полос		Интенсивность
ν , см ⁻¹	λ , мкм		ν , см ⁻¹	λ , мкм	
401,14	24,94	0,370	617,07	16,2	0,404
414,31	24,14	0,374	1161,30	8,61	0,207
429,38	23,29	0,364	1400,00	7,14	0,203
435,70	22,95	0,365	1633,85	6,12	0,205
442,90	22,58	0,364	2849,01	3,51	0,152
493,09	20,28	0,375	2917,51	3,43	0,154
584,38	17,11	0,371	3466,60	2,88	0,218

Анализ и сопоставление с известными данными по характеристическим полосам для колебаний связи Cr³⁺-O и Ni²⁺-O позволило также провести отнесение полос спектра, синтезированного методом спонтанной кристаллизацией хромита никеля, следующим образом: (429,38 см⁻¹; 435,70 см⁻¹

1) – колебания типа $\nu_s \text{Cr}^{3+}\text{-O} + \nu_s \text{Ni}^{2+}\text{-O}$, $584,38 \text{ см}^{-1}$ – колебания типа $\nu_s \text{Cr}^{3+}\text{-O}$, $617,07 \text{ см}^{-1}$ - $\nu_{as} \text{Cr}^{3+}\text{-O}$, полоса $1633,85 \text{ см}^{-1}$ – колебания группы $[\text{OH}]^-$, $3466,6 \text{ см}^{-1}$ – колебания H_2O [134]. Данные колебания характерны для кристаллической структуры шпинели. Таким образом, при исследовании инфракрасных спектров хромита никеля NiCr_2O_4 , синтезированного методом спонтанной кристаллизацией, установлено формирование 14 характеристических полос в инфракрасной области, с наиболее интенсивными пиками $493,09 \text{ см}^{-1}$ (0,375) и $617,07 \text{ см}^{-1}$ (0,404), обусловленные колебаниями связи Cr-O.

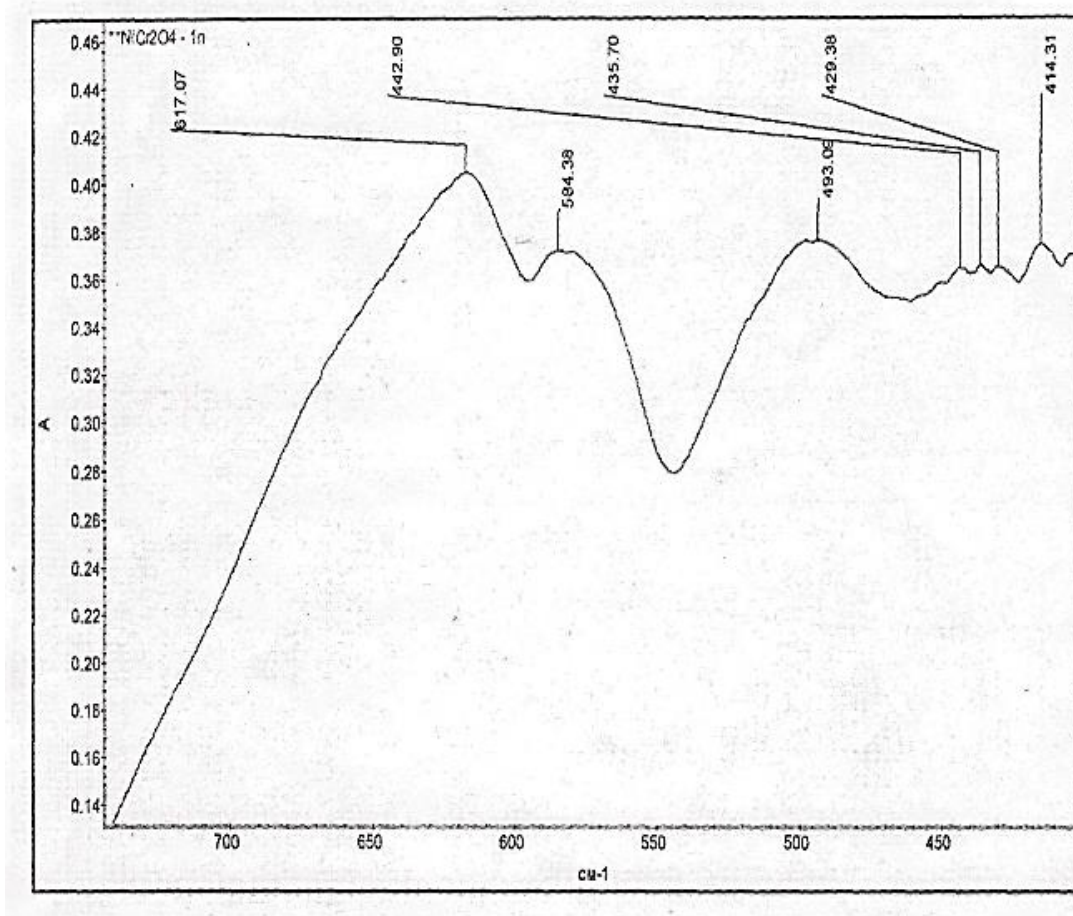


Рис. 5.3 а. Инфракрасные спектры NiCr_2O_4 (область $400\text{-}750 \text{ см}^{-1}$): (по оси x – волновое число см^{-1} , по оси y – интенсивность поглощения A).

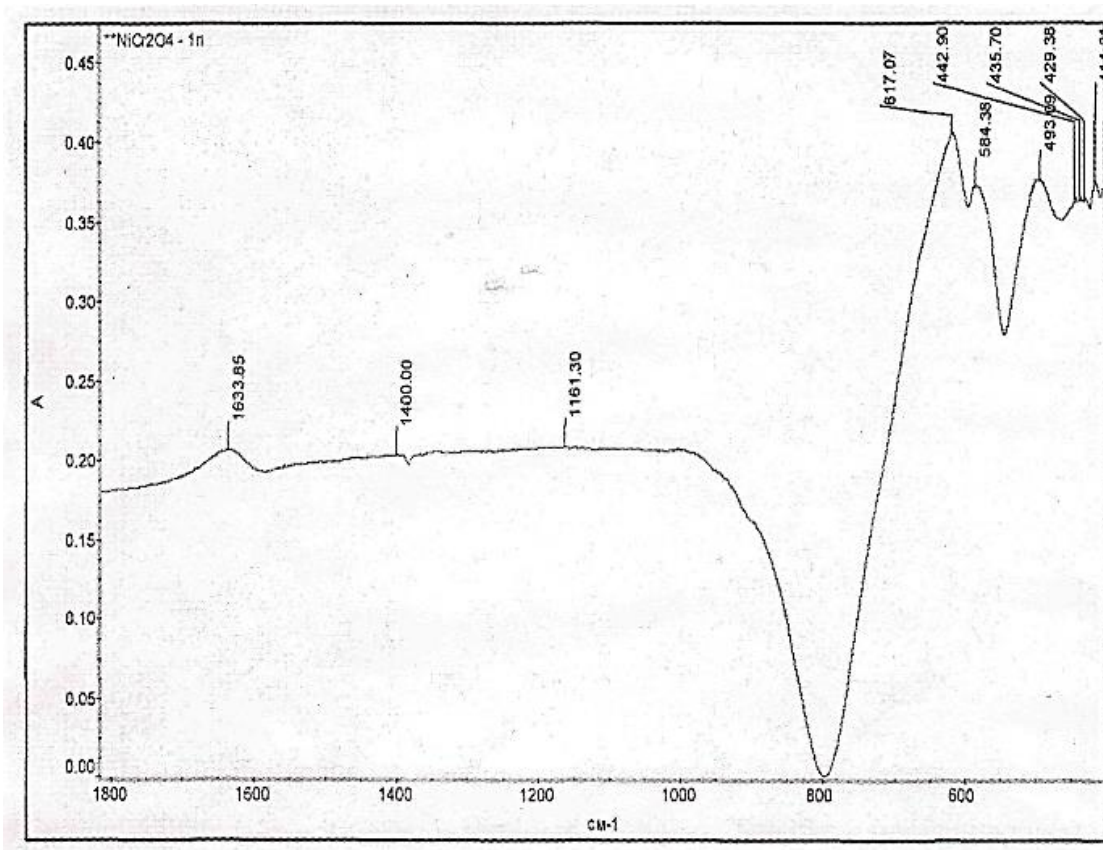


Рис. 5.3 б. Инфракрасные спектры NiCr₂O₄ б) (область 400-1800 см⁻¹): (по оси x – волновое число см⁻¹, по оси y – интенсивность поглощения A).

5.2. Исследование спектров диффузного отражения хромита никеля NiCr₂O₄.

Существенное значение для функциональных свойств хромоникелевой шпинели как материала с высокой излучательной способностью имеют спектры диффузного отражения. Спектры диффузного отражения кристаллических порошков хромита никеля NiCr₂O₄ 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% (рис. 5.4), что и определяет ее высокую степень черноты.

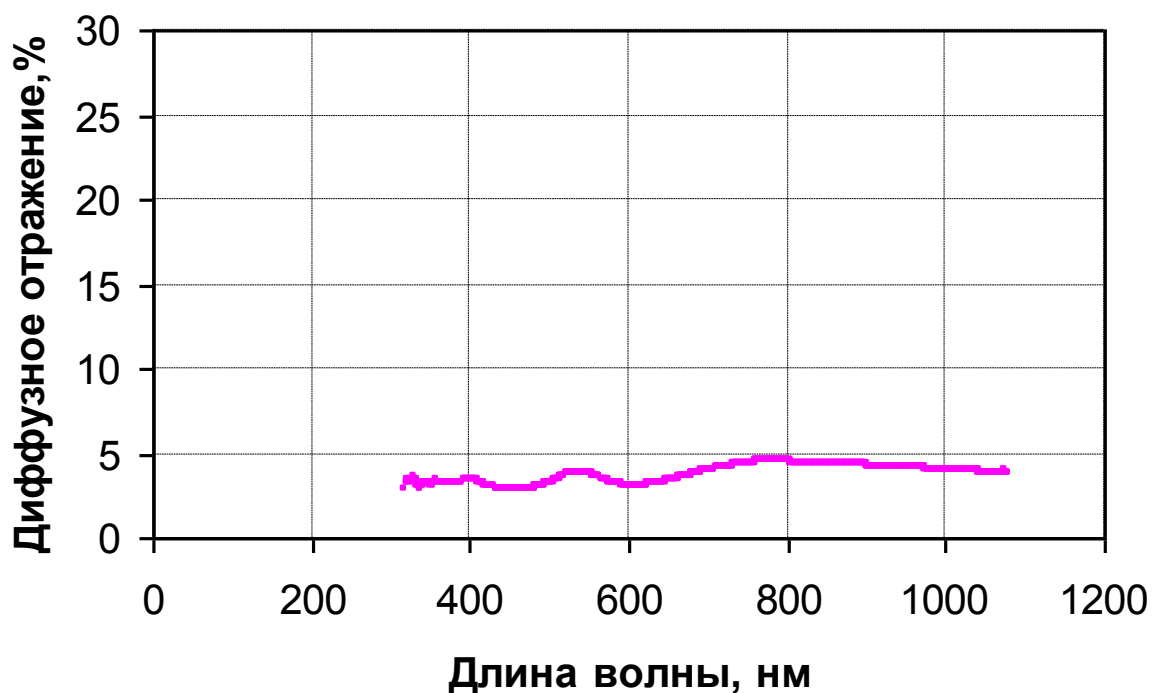


Рис. 5.4. Спектры диффузного отражения хромита никеля NiCr_2O_4 , синтезированного спонтанной кристаллизацией.

6. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ХРОМИТА НИКЕЛЯ NiCr_2O_4 .

Покрyтия на основе кристаллических порошков хромита никеля могут быть получены различными способами (плазменным напылением, по лакокрасочной технологии и в виде стекловидных покрyтий). На предприятиях «Роскосмоса» используются в настоящее время покрyтия, полученные плазменным напылением (ПАО РКК «Энергия») и по лакокрасочной технологии (АО «Композит»).

6.1. Получение, свойства и применение покрyтий на основе хромита никеля NiCr_2O_4 , нанесенных плазменным напылением.

В работе были синтезированы две опытные партии кристаллических порошков хромоникелевой шпинели. Партия №1 имела массу 622,5 г., партия №2 имела массу 342,6 г.

Опытные партии кристаллических порошков хромоникелевой шпинели были переданы на предприятие ПАО РКК «Энергия» для проведения сравнительных испытаний на соответствие параметрам и возможности его использования для нанесения покрытий на изделия предприятия методом плазменного напыления. Проведена оценка зернового и фазового состава, морфология частиц, а также технологических свойств (сыпучесть) по сравнению со штатным порошком хромоникелевой шпинели для плазменного напыления ТУ – 14 -207-60-91 производства УкрНИИО (г. Харьков). Установлено, что синтезированные кристаллические порошки по своим технологическим свойствам соответствуют параметрам порошка для плазменного напыления. Зерновой состав по своим параметрам близок к штатному порошку хромоникелевой шпинели (ТУ – 14 -207-60-91).

Кроме того, оценке подвергались:

1. Транспортировочные свойства порошка по порошковым трактам подачи порошка (дозатор - транспортный канал - сопло плазматрона) при различных уровнях его дозирования.
2. Степень подверженности сепарационного разделения порошка при вводе его в струю плазмы.
3. Эффективность напыления при рекомендованных режимах дозирования порошка и вкладываемой в плазменную струю мощности.
4. Внешний вид поверхности напыленного покрытия (шероховатость, цвет).

Для напыления были использованы плоские и цилиндрические образцы сплавов. Поверхность образцов предварительно была подвержена пескоструйной обработке. На обработанную поверхность предварительно был нанесен подслоя оксида алюминия толщиной от 100 до 150 микрон. Напыление проводили с помощью струи аргонно-азотной плазмы (70% азота, 30% аргона), при вкладываемой мощности (25+/-2) кВА при силе тока от 370 до 400 ампер, напряжении от 50 до 70 вольт. Внешний вид напыленных образцов приведены на рис. 6.1.



Рис.6.1. Внешний вид покрытия на основе синтезированной хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 , нанесенной методом плазменного напыления.

Полученные слои методом плазменного напыления хромоникелевой шпинели имели толщину от 80 до 160 микрон. Исследования морфологии поверхности нанесенного покрытия на основе синтезированной хромоникелевой шпинели показало (рис. 6.2) однородность, сплошность и равномерность покрытия. Как видно покрытие не имеет трещин, что указывает на адгезионную прочность последнего.

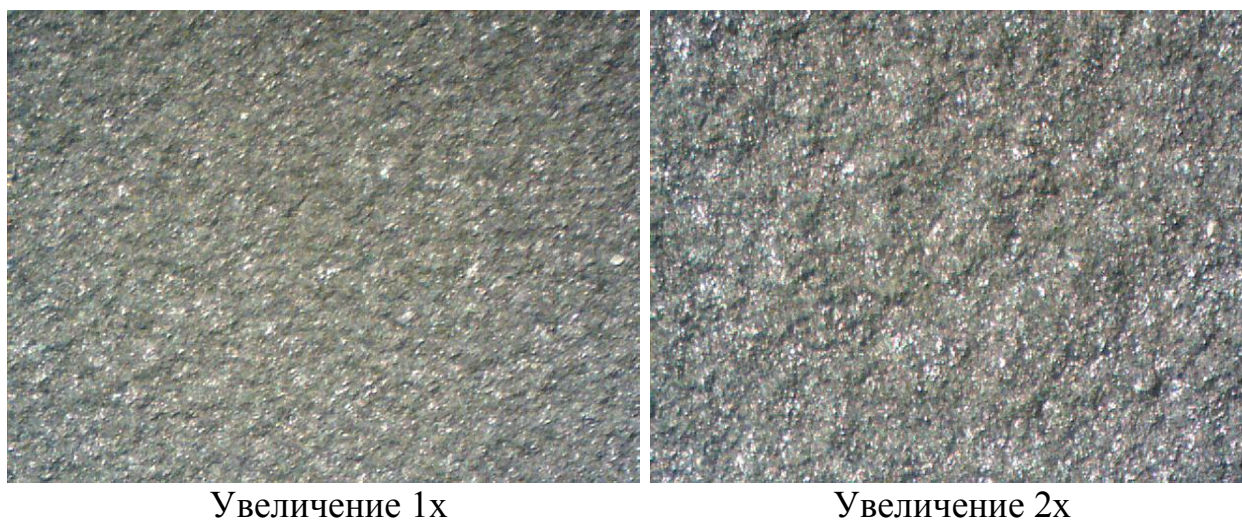


Рис.6.2. Морфология поверхности нанесенного покрытия хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 (микроскоп МБС - 10, увеличении 1x, увеличении 2x).

Исследование покрытий на основе хромоникелевой шпинели, полученных плазменным напылением с помощью электронного микроскопа с увеличением 100х, 1000х, 5000х, 10000х показало, что при напылении кристаллы хромоникелевой шпинели подвергаются оплавлению и формируют сплошное покрытие (рис. 6.3), в котором не определяется форма огранения хромита никеля, но отчетливо видны агломераты из отдельных кристаллов.

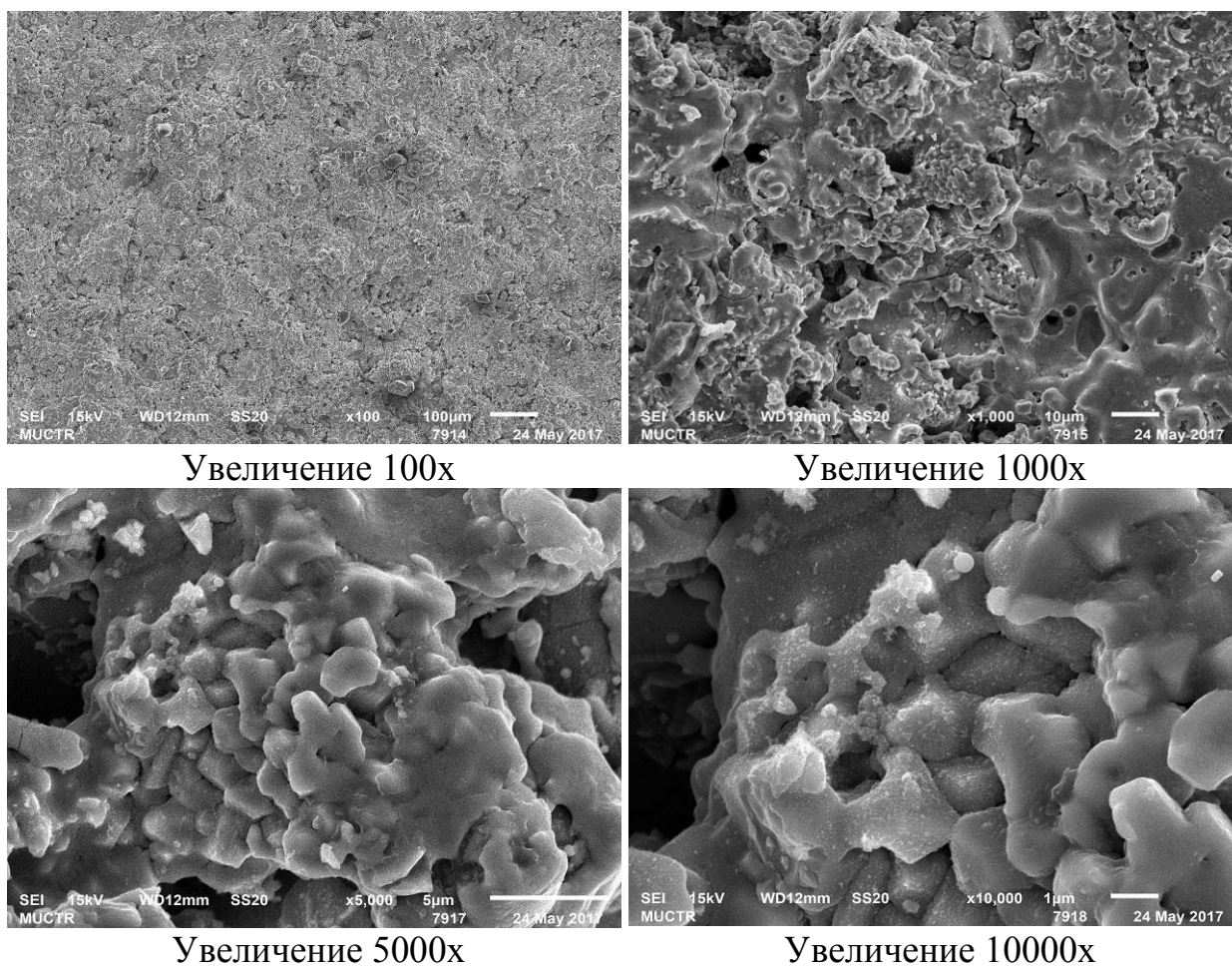


Рис. 6.3. Сэм-микрофотография образцов покрытия полученного плазменным напылением на основе хромита никеля NiCr_2O_4 .

Поверхность полученных методом плазменного напыления покрытий на основе хромоникелевой шпинели была исследована с помощью конфокального микроскопа для определения качества получаемой поверхности (рис. 6.4.). Установлено, что покрытие имеет высокую степень равномерности.

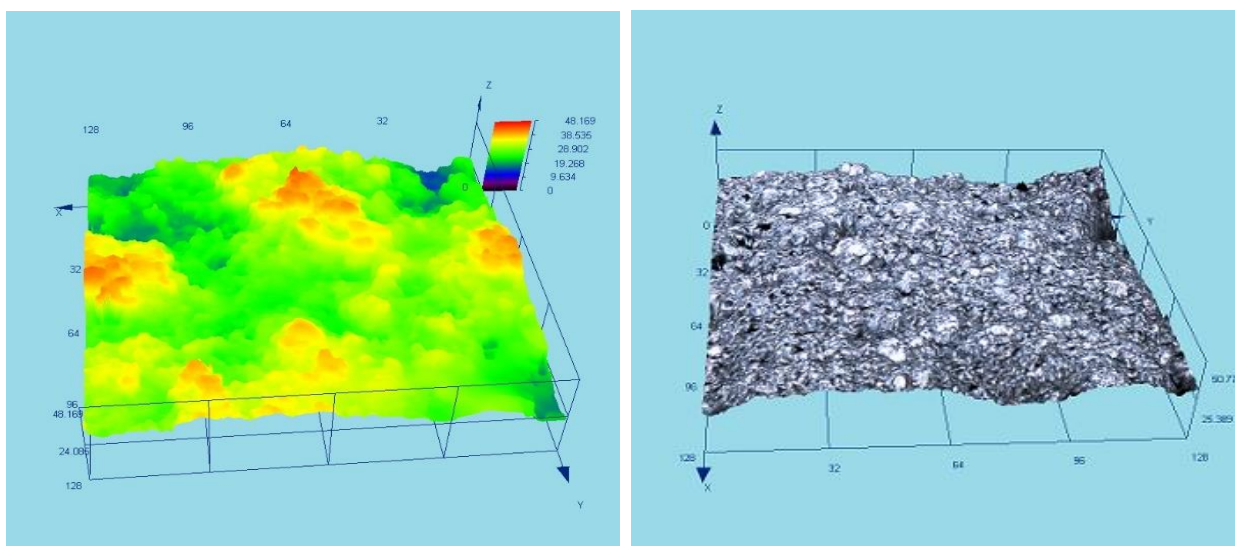


Рис. 6.4. Морфология поверхности покрытия хромита никеля NiCr_2O_4 , полученного методом плазменного напыления (конфокальный микроскоп).

Таким образом, хромит никеля, синтезируемый методом спонтанной кристаллизации, обеспечивает возможность получения качественных покрытий методом плазменного напыления, которое подтверждено протоколом испытания ПАО РКК «Энергия» (приложение 2).

Для дальнейших исследований будут проведены определения полусферической интегральной излучательной способности получаемых покрытий.

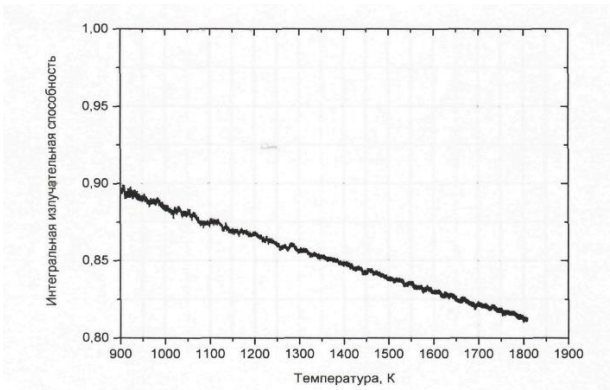
Исследование интегральной излучательной способности синтезированной хромоникелевой шпинели проводили на предприятии ПАО РКК «Энергия» в сравнении с хромоникелевой шпинелью других производителей.

Исследования интегральной излучательной способности покрытий на основе хромоникелевой шпинели различных производств: производства «УкрНИИО» (паспорт №28-101-084), «НПО Луч» (паспорт №53-101-084), «Поликор» (паспорт №40-101-084) и синтезированной спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве в данной работе проводили при температурах от 800 до 1500 °С на специализированной установке на предприятии ПАО РКК «Энергия».

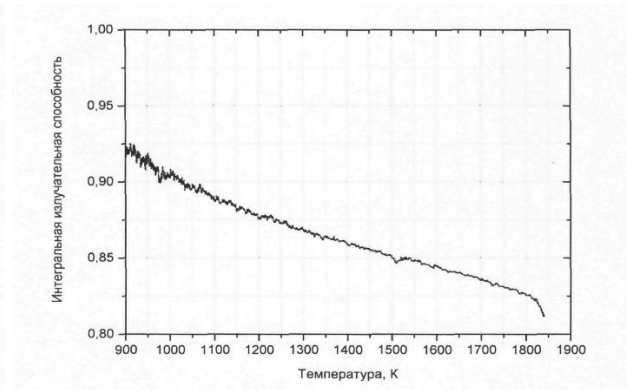
Значение интегральной излучательной способности (ИИС) покрытий на основе хромоникелевой шпинели различных производителей определяли следующим способом: образец устанавливали в вакуумной камере так, чтобы исследуемая поверхность была обращена к пирометрам. Затем камеру откачивали до давления 0,13 Па. Затем камеру наполняли аргоном до давления 105 Па. На поверхность образца фокусировали объективы полихроматического пирометра и пирометра полного излучения, на обратную поверхность образца фокусировали излучение лазера в пятно диаметром 8 мм. В процессе нагрева и охлаждения образца производили синхронные измерения температуры поверхности полихроматическим пирометром и радиационной температуры поверхности пирометром полного излучения. Далее с использованием полученных данных определяли значение интегральной излучательной способности $\epsilon_t(T) = (T_{\text{рад}}/T_{\text{ист}})^4$, где $T_{\text{рад}}$ - температура, измеренная радиационным пирометром, а $T_{\text{ист}}$ - истинная температура образца. Результаты измерений приведены в таблице 6.1. и на рис. 6.5.

Таблица 6.1.
Результаты исследования излучательной способности покрытий на основе хромоникелевой шпинели различных производителей.

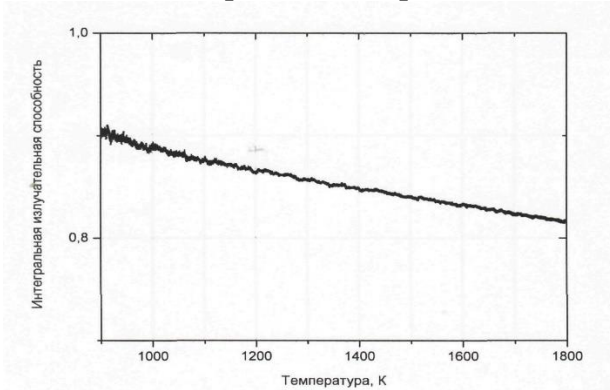
Температура, К	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673	1773
Организации	Коэффициент излучательной способности ϵ							
ИИС («УкрНИИО»)	0,91	0,9	0,88	0,87	0,85	0,84	0,82	0,82
ИИС («Поликор»)	0,89	0,87	0,86	0,84	0,83	0,82	0,81	0,8
ИИС («РХТУ им Д.И. Менделеева»)	0,87	0,87	0,86	0,85	0,84	0,83	0,83	0,82
ИИС («НПО Луч»)	0,89	0,87	0,85	0,84	0,83	0,81	0,8	0,79



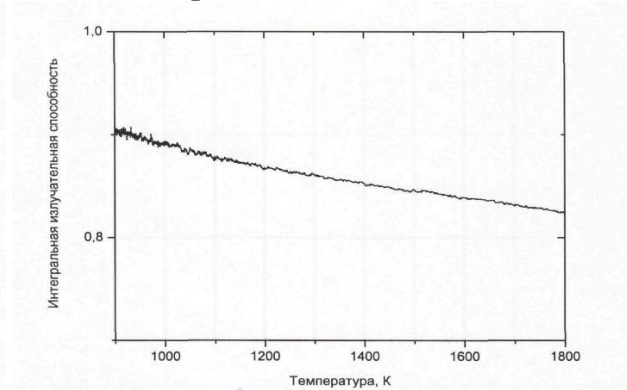
УкрНИИО нагрев



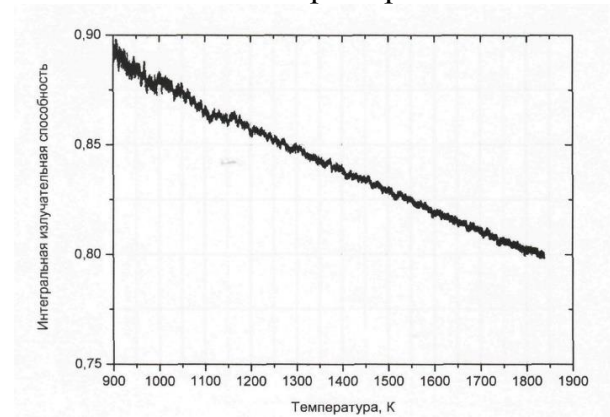
УкрНИИО охлаждение



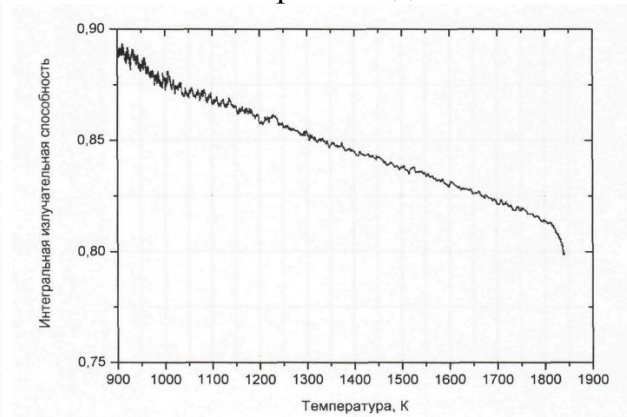
Поликор нагрев



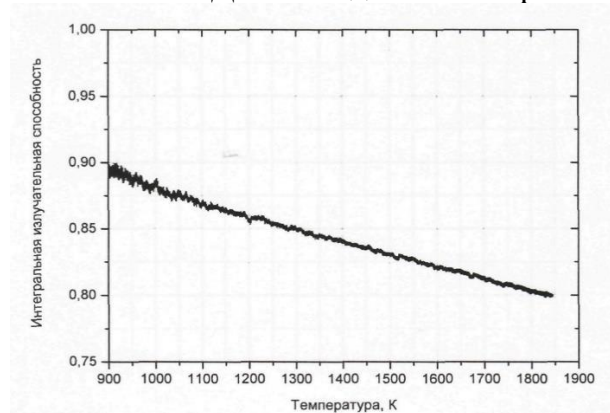
Поликор охлаждение



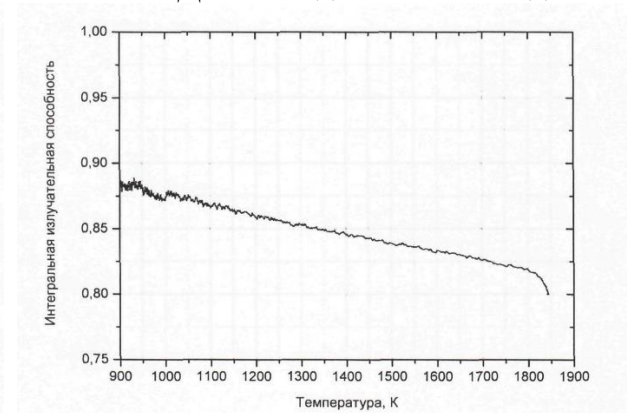
РХТУ им Д.И. Менделеева нагрев



РХТУ им Д.И. Менделеева охлаждение



НПО Луч нагрев



НПО Луч охлаждение

Рис. 6.5. Испытания коэффициента излучения хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 различных производств при нагреве и охлаждении.

Установлено, что в диапазоне температур от 1073 К до 1773 К значения коэффициента излучения варьируются от 0,79 до 0,91 (рис. 6.5, рис. 6.6.). При температуре 1073 К максимальное значение коэффициент излучения имеет образец «УкрНИИО» и составляет 0,91, а при температуре 1073 К максимальные значения имеют образцы «УкрНИИО» и «РХТУ им Д.И. Менделеева» и составляет 0,82.

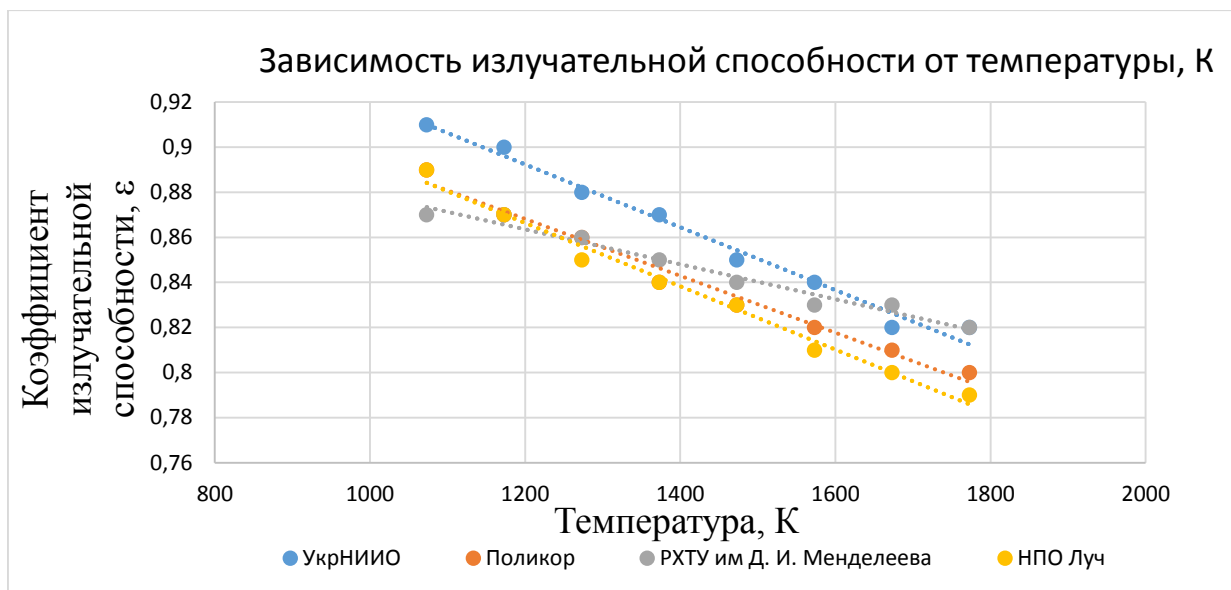


Рис. 6.6. Зависимость коэффициента излучательной способности NiCr_2O_4 (производителей «УкрНИИО», «Поликор», «РХТУ им Д.И. Менделеева», НПО «Луч») от температуры.

На основании данных по измеренным коэффициентам получены температурные зависимости коэффициента излучательной способности хромита никеля различных производителей, которые описываются уравнением вида: $\varepsilon = \varepsilon_n - bT$, где b – коэффициент температурной зависимости коэффициента излучательной способности соединения NiCr_2O_4 . Установлено, что с возрастанием температуры коэффициент излучательной способности уменьшается, мерой снижения его величины является коэффициент $-b$. Для NiCr_2O_4 различных производителей уравнения имеют вид:

$$\varepsilon = 0,91 - 0,00014T \text{ («УкрНИИО»)}$$

$$\varepsilon = 0,89 - 0,00013T \text{ («Поликор»)}$$

$$\varepsilon = 0,87 - 0,00008T \text{ («РХТУ им Д.И. Менделеева»)}$$

$$\varepsilon = 0,89 - 0,00014T \text{ (НПО «Луч»)}$$

Сопоставление (табл. 6.2) начального коэффициента излучательной способности ε_n и температурного коэффициента хромоникелевой шпинели различных производителей приведено на рис. 6.7 и рис. 6.8 соответственно. Следует отметить, что наименьшее падение коэффициента излучения имеет образец синтезированной спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве хромоникелевой шпинели в данной работе. Это указывает на высокую температурную стойкость хромоникелевой шпинели, синтезированной спонтанной кристаллизацией.

Таблица 6.2.
Коэффициент излучательной способности, температурный коэффициент хромоникелевой шпинели различных производителей.

	Производитель	ε_n	b
1	«УкрНИИО»	0,91	0,00014
2	«Поликор»	0,89	0,00013
3	«РХТУ им Д.И. Менделеева»	0,87	0,00008
4	НПО «Луч»	0,89	0,00014

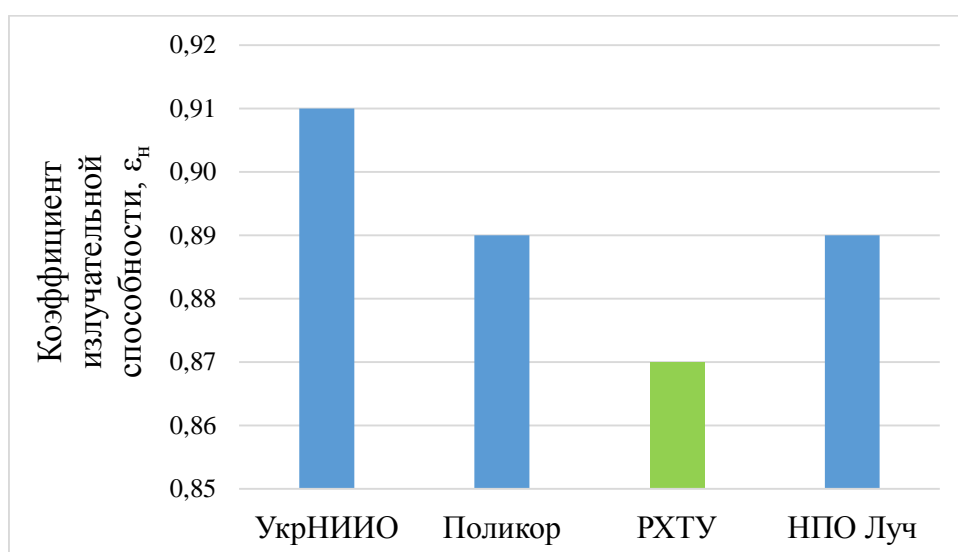


Рис. 6.7. Коэффициент излучательной способности ε_n хромоникелевой шпинели различных производителей.

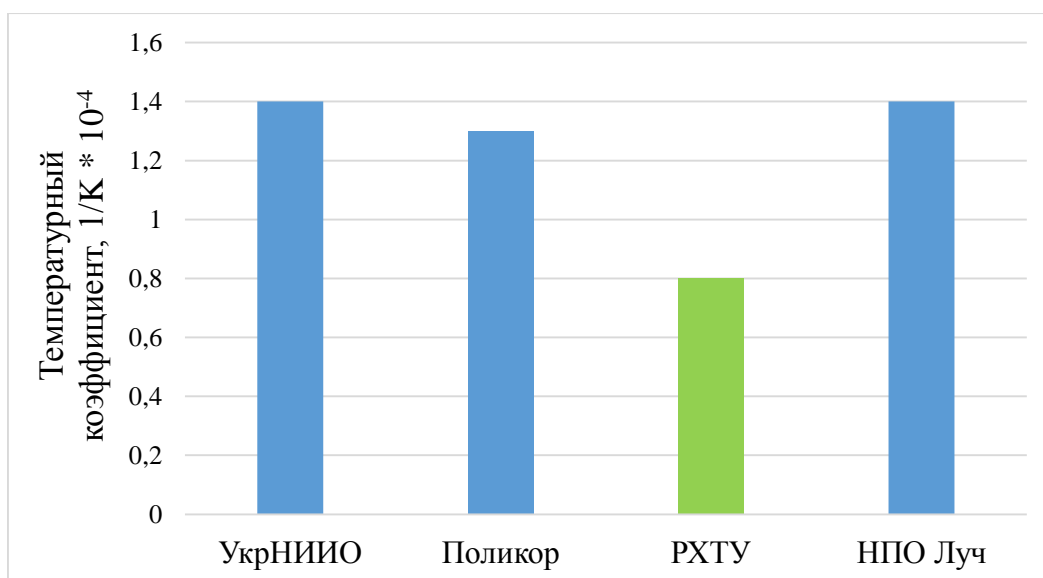


Рис. 6.8. Температурный коэффициент излучательной способности хромоникелевой шпинели различных производителей.

Проведенные исследования технологических и эксплуатационных свойств порошков хромоникелевой шпинели, в том числе высокотемпературной интегральной излучательной способности полученных из них покрытий, подтвердили возможность его использования для формирования терморегулирующих покрытий методом плазменного напыления: получен акт № 084-1/219-18 от 20.12.18 о практическом использовании (приложение 2). В ПАО РКК «Энергия» на основе хромоникелевой шпинели методом плазменного напыления сформировано покрытие, которое по физико-химическим свойствам соответствует 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» (приложение 1).

Хромоникелевая шпинель ТУ 2610-018-02066492-2016 введена в ОСТ 92-0929-89 в качестве исходного компонента для получения покрытий с высокой излучательной способностью (приложение 2).

6.2. Получение, свойства и применение покрытий на основе хромита никеля NiCr_2O_4 , нанесенных по лакокрасочной технологии.

В работе была синтезирована опытная партия кристаллических порошков хромоникелевой шпинели по методике спонтанной кристаллизации (раздел 3.5.). Партия №3 имела массу 205 г.

Опытная партия кристаллических порошков хромоникелевой шпинели была передана на предприятие АО «Композит» для исследования возможности получения эмалей черного цвета для получения терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» по лакокрасочной технологии. На предприятии на основе синтезированной хромоникелевой шпинели изготовлена эмаль черного цвета, которой присвоена марка ЭКОМ-14.

На основе эмали ЭКОМ-14 изготовлены терморегулирующие покрытия на пластинах алюминиевого сплава АМГ-6, внешний вид покрытия приведен на рис. 6.9. Установлено, что формируется покрытие черного цвета с хорошей адгезией, обладающей равномерностью и отсутствием трещин. Поверхность полученных по лакокрасочной технологии покрытий на основе хромоникелевой шпинели была исследована с помощью конфокального микроскопа для определения качества получаемой поверхности (рис. 6.10). Установлено, что покрытие имеет высокую степень равномерности.

Существенное значение для терморегулирующих покрытий имеет устойчивость его спектральных характеристик к воздействию факторов космического пространства. На АО «Композит» проведены штатные испытания устойчивости черных покрытий на основе синтезированной хромоникелевой шпинели. При испытаниях образцы полученных покрытий были облучены в условиях, имитирующих воздействие факторов космического пространства, на экспериментальной установке «УВ -1/2» АО «Композит».

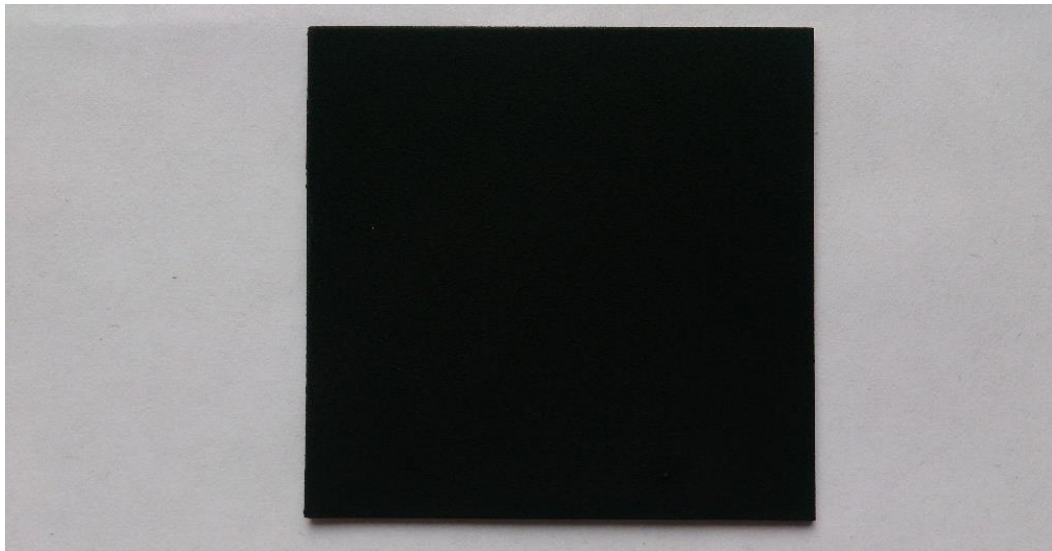


Рис.6.9. Внешний вид покрытия на основе синтезированной хромоникелевой шпинели нанесенного по лакокрасочной технологии.

При исследовании на экспериментальной установке «УВ – 1/2» были измерены следующие спектральные характеристики: коэффициент поглощения солнечного излучения – A_s ; коэффициент излучения – ε образцов при облучении моноэнергетическими потоками электронов, протонов заданной энергии и ЭМИ Солнца в вакууме.

Условия (режимы) испытаний составляли: энергия электронов $E_e = 50$ кэВ, средняя плотность потока электронов $\phi_e = 2,0 \times 10^{12} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$, суммарный флюенс электронов $\Phi_e = 8,0 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, энергия протонов $E_p = 20$ кэВ, средняя плотность потока протонов $\phi_p = 2,0 \times 10^{11} \text{ см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$, суммарный флюенс протонов $\Phi_p = 1,0 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$, температура образцов $T < 100 \text{ }^\circ\text{C}$, вакуум $P \leq 4,0 \times 10^{-4} \text{ Па}$, расчетное время облучения $\tau_{\text{расч.}} = 14$ часов.

Режимы испытаний: вакуум $P_{\text{нач.}} = 2,4 \times 10^{-4} \text{ Па}$, $P_{\text{кон.}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ Па}$, температура образцов $T_{\text{мин.}} = 26,1 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{макс.}} = 91,7 \text{ }^\circ\text{C}$, энергия электронов $E_e = 50$ кэВ, энергия протонов $E_p = 20$ кэВ, время облучения $\tau = 11,5$ часов. Основные характеристик имитирующих факторов космического пространства приведены в таблице 6.3. – 6.4.

Таблица 6.3.
Плотности и флюенсы электронов.

Номер мишени	Плотности потока	Время облучения	Флюенс	№ образца
	$\Phi_{cp} \times 10^{12}$ (ч/см ² ×с)	t1 (с)	$\Phi_{s1} \times 10^{16}$ (ч/см ²)	
1	1,81	41400	8,23	2ч
2	1,78	41400	8,28	3ч
3	1,59	41400	7,05	1ч

Таблица 6.4.
Плотности и флюенсы протонов.

Номер мишени	Плотности потока	Время облучения	Флюенс	№ образца
	$\Phi_{2cp} \times 10^{11}$ (ч/см ² ×с)	t2 (с)	$\Phi_{s2} \times 10^{16}$ (ч/см ²)	
1	1,79	41400	0,71	2ч
2	2,61	41400	0,95	3ч
3	2,58	41400	1,15	1ч

Эквивалентная солнечная облученность и эквивалентная солнечная экспозиция составили соответственно: $E_s = 2,25$ ЭСО, $H_s = 37,5$ э.с.ч.

Измерения проводили на следующих образцах: образцы терморегулирующих покрытий, нанесенные на подложку диаметром 30 мм в количестве 6 штук и образцы порошков, утрамбованных в обечайку внутренним диаметром 26 мм в количестве 3 штуки, перечень образцов приведен в таблице 6.5.

Таблица 6.5.
Образцы NiCr₂O₄.

Наименование образца	Номер образца	Диаметр образца, мм
Покрытие черное АС + NiCr ₂ O ₄	1	30
Покрытие черное АС + NiCr ₂ O ₄	2	30
Покрытие черное АС + NiCr ₂ O ₄	3	30

Результаты измерений коэффициента поглощения солнечного излучения (A_s) и коэффициента излучения (ϵ) исследуемых образцов до и после воздействия облучения (табл. 6.6) показали, что покрытия имеют воспроизводимый, высокий коэффициент излучения ($\epsilon = 0,929-0,931$) и коэффициент поглощения ($A_s = 0,948-0,949$), сохраняющие свои значения после облучения.

Таблица 6.6.

Коэффициент поглощения солнечного излучения (A_s), коэффициент излучения (ϵ) образцов покрытия на основе синтезируемой хромоникелевой шпинели.

Наименование образца	Номер образца	A_s , до облучения	A_s , после облучения	ϵ , до облучения	ϵ , после облучения
Покрытие черное АС + $NiCr_2O_4$	1	0,948	0,952	0,929	0,920
Покрытие черное АС + $NiCr_2O_4$	2	0,949	0,950	0,931	0,921
Покрытие черное АС + $NiCr_2O_4$	3	0,948	0,952	0,930	0,919

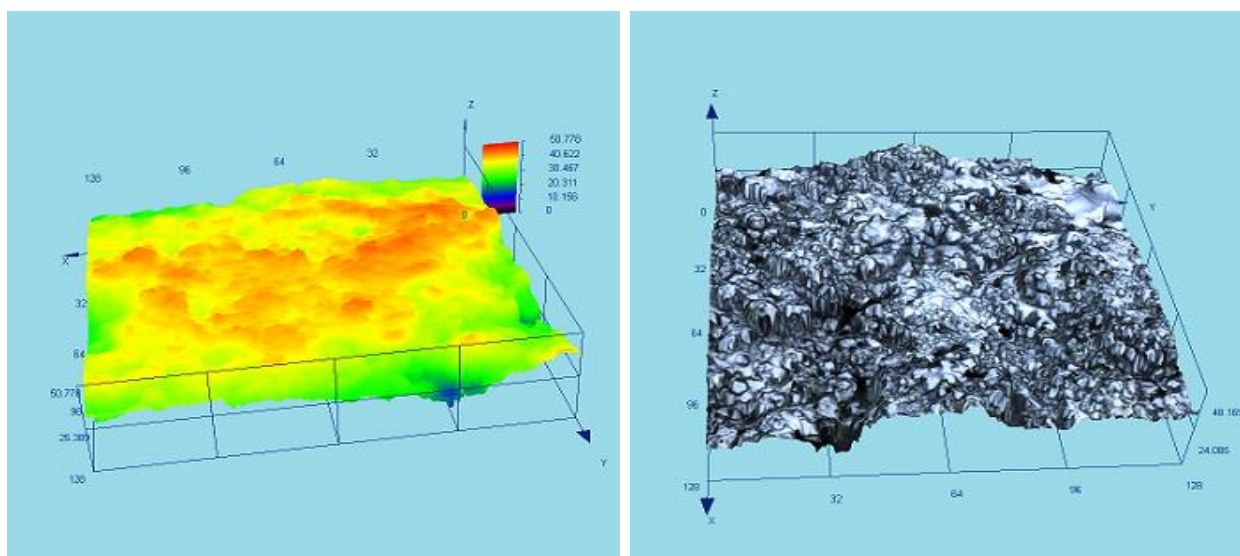


Рис. 6.10. Морфология поверхности покрытия хромита никеля, полученного по лакокрасочной технологии (конфокальный микроскоп).

На основании проведенных исследований получен акт № 0603-31 о практическом использовании результатов диссертационной работы на предприятии АО «Композит» (приложение 3). На основе кристаллических порошков хромита никеля, синтезированных спонтанной кристаллизацией получены и испытаны терморегулирующие покрытия на основе эмали ЭКОМ-14. Испытания показали, что покрытия имеют высокий коэффициент излучения ε (0,929-0,931) и устойчивы к воздействию факторов космического пространства. После облучения потоками электронов и протонов, соответствующим излучению космического пространства коэффициент излучения ε незначительно снижается (0,919-0,921), что позволяет использовать кристаллические порошки хромоникелевой шпинели, полученные спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве, для создания терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель».

В рамках работы изготовлена также опытная партия хромоникелевой шпинели массой 500 г для формирования на предприятии АО «Композит» лакокрасочных композиций для терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель» для предприятий ракетно-космической промышленности, в частности, АО ИСС (информационный спутниковые системы) для проведения испытаний.

6.3. Получение, свойства и применение стекловидных покрытий (глазури) на основе хромита никеля NiCr_2O_4 .

Исследование возможности применения синтезированного хромита никеля в качестве керамического пигмента черного цвета проводили на примере получения стекловидных покрытий (глазури). Для исследования была выбрана керамическая фарфоровая масса S-6110, предназначенная для изготовления фарфоровых изделий методом шликерного литья и пластического формования.

Для нанесения экспериментальных составов глазурей были приготовлены тестовые образцы из фарфоровой массы методом пластического

формования, раскатки и разрезаны на плитки размером 3x3x0,3см. Перед нанесением глазури в течение семи дней произведена естественная сушка подложки на воздухе при температуре 20 ± 3 °С. В качестве экспериментальных глазури были использованы: глазурь S-2145 (S-0145) и бесцветная прозрачная глазурь S-2128 (S-0128). Методика нанесения и обжига глазури приведена в разделе 2.3.3.

Для исследований изготовлены экспериментальные глазури на основе глазури S-2145, в качестве пигмента черного цвета использовали синтезированный спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве кристаллический порошок хромоникелевой шпинели, концентрационный ряд составил от 1 до 15% масс. пигмента. В данном диапазоне изготовлены 7 экспериментальных составов окрашенных глазури (S-2145) (табл. 6.7).

Таблица 6.7.

Составы экспериментальных глазури на основе хромоникелевой шпинели.

Глазурь S-2145 + NiCr ₂ O ₄			
Средний вес пробы глазури		7,99 г.	
Содержание пигмента			
Концентрация, пигмента, %.	Теоретическая масса, г.	Масса пигмента, г.	Цвет глазури до обжига
1%	0,08664	0,08185	Бело-серый
2%	0,17328	0,1682	Бело-серый
4%	0,34656	0,3311	Светло-серый
6%	0,51984	0,51645	Серый
8%	0,69312	0,6897	Серый
10%	0,8664	0,8025	Темно-серый
15%	1,2996	1,2965	Темно-серый

Экспериментальную чёрную глазурь на основе хромоникелевой шпинели NiCr₂O₄, наносили различной толщиной. При нанесении 0,5 мл

глазури на фарфоровую пластину теоретическая толщина слоя глазури составила 0,6 мм, экспериментальная средняя толщина слоя глазури после обжига – 0,4 мм (табл. 6.8). При нанесении 1 мл глазури на фарфоровую пластину теоретическая толщина слоя глазури составила 1,1 мм, экспериментальная средняя толщина слоя глазури после обжига – 0,7 мм (табл. 6.8). Расчет теоретической толщины слоя осуществляли, используя данные размеров фарфоровой пластины по уравнению - $h_{\text{теор.гл.}} = V_i/a \times b$, где V_i – объем глазури, a, b – размеры пластины, $h_{\text{теор.гл.}}$ – расчетная толщина нанесенной глазури (табл. 6.8).

Таблица 6.8.
Размеры фарфоровой пластины, толщины слоя глазури.

№	$V_i, \text{мм}^3$	$a, \text{мм}$	$b, \text{мм}$	$h_{\text{теор.гл.}}, \text{мм}$	$h_{\text{пл.}}, \text{мм}$	$h_{\text{пл.+гл.}}, \text{мм}$	$h_{\text{гл.}}, \text{мм}$
1	500	30	30	0,6	3,1	3,5	0,4
2	1000	30	30	1,1	3,1	3,8	0,7

V_i – объем нанесенной глазури.

$a, b, h_{\text{пл.}}$ – размер фарфоровой пластинки.

$h_{\text{пл.+гл.}}$ – высота фарфоровой пластинки вместе с нанесенной глазурью.

$h_{\text{теор.гл.}}$ – расчетная толщина нанесенной глазури.

$h_{\text{гл.}}$ – экспериментальная толщина нанесенной глазури.

Для оптимальной концентрации пигмента для формирования черной глазури получены 7 покрытий с различной концентрацией пигмента хромоникелевой шпинели от 1 до 15 % масс. при нанесении 0,5 мл глазури, который формирует толщину слоя 0,4 мм. Внешний вид полученных образцов приведен на рисунке 6.11, имеют цвет от светло-серого до темно-серого.

Экспериментальные образцы были обожжены при 1260 °С (см. раздел 3.3.). Внешний вид образцов с нанесением 0,5 мл глазури приведен на рис. 6.12. Как видно, в зависимости от концентрации цвет глазури меняется от зеленого до черного цвета.



Рис. 6.11. Внешний вид образцов экспериментальных глазурей на основе пигмента хромоникелевой шпинели заданного концентрационного ряда при нанесении 0,5 мл капли глазури (до обжига).



Рис. 6.12. Внешний вид обожжённой глазури (S-2145, при нанесении 0,5 мл глазури).

При нанесении 1 мл глазури, который формирует толщину слоя 0,7 мм были получены 7 покрытий с различной концентрацией пигмента от 1 до 15 % масс. Внешний вид приведен на рисунке 6.13, при увеличении концентрации цвет покрытия меняется от светло-серого до серого цвета.



Рис. 6.13. Внешний вид образцов экспериментальных глазурей на основе пигмента хромоникелевой шпинели заданного концентрационного ряда при нанесении 1 мл капли глазури.

После обжига образцов с нанесением 1 мл глазури был получен черный цвет различной степени черноты (рис. 6.14). В зависимости от концентрации хромоникелевой шпинели цвет глазури меняется от темно-зеленого до черного цвета. Образцы с 1%, 2% и 4% масс. пигмента на основе хромоникелевой шпинели черного цвета не дают, но обладают оттеночной градацией зеленого цвета, с появлением все более темного оттенка с ростом концентрации. Черного цвета удалось добиться, согласно рецептуре глазурей от 5% масс. пигмента. Проба 4% масс. пигмента хромоникелевой шпинели черным цветом не обладает, проба 6% масс. пигмента дает образец глазури черного цвета, черный цвет глазури воспроизводится и при дальнейшем

увеличении концентрации пигмента хромоникелевой шпинели, по крайней мере до 15% масс. Недостатком образцов глазурей на основе S-2145 является нарушение целостности поверхности глазури, но их цветовые характеристики нареканий не вызывают.



Рис. 6.14. Внешний вид обожжённой глазури (S-2145, при нанесении 1 мл).

Исследована также возможность формирования черных глазурей на основе глазури S-2128 в концентрационном ряду.

Покрывной материал на основе глазури S-2128 с использованием пигмента черного цвета на основе хромоникелевой шпинели исследовали в концентрационном ряду от 1 до 15% масс. пигмента. Были приготовлены в этом диапазоне 7 экспериментальных составов окрашенных глазурей. Составы окрашенных глазурей приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.9.
Составы экспериментальных глазурей.

Глазурь S-2128 + NiCr ₂ O ₄			
Средний вес пробы глазури		7,7167 г.	
Содержание пигмента			
Концентрация пигмента, %.	Теоретическая масса, г.	Масса пигмента, г.	Цвет глазури до обжига
1%	0,07798	0,08575	Бело-серый
2%	0,15596	0,16911	Бело-серый
4%	0,31192	0,31053	Светло-серый
6%	0,46788	0,46787	Серый
8%	0,62384	0,61881	Серый
10%	0,7798	0,77947	Темно-серый
15%	1,1697	1,16988	Темно-серый

Экспериментальную черную чёрную глазурь на основе синтезированного NiCr₂O₄, наносили различной толщиной.

При нанесении 0,5 мл глазури, который формирует толщину слоя 0,4 мм, были получены 7 покрытий с различной концентрацией пигмента от 1 до 15 %. Внешний вид приведен на рисунке 6.15: образцы покрытия имеют цвет от светло-серого до серого.

При нанесении 1 мл глазури, который формирует толщину слоя 0,7 мм, были получены 7 покрытий с различной концентрацией пигмента от 1 до 15 %. Внешний вид приведен на рисунке 6.15: образцы покрытия имеют цвет от светло-серого до серого

Изучение влияния концентрации пигмента на цветовые характеристики покрывного материала показывает, что при увеличении концентрации цвет покрытия меняется от бело-серого до темно-серого цвета.

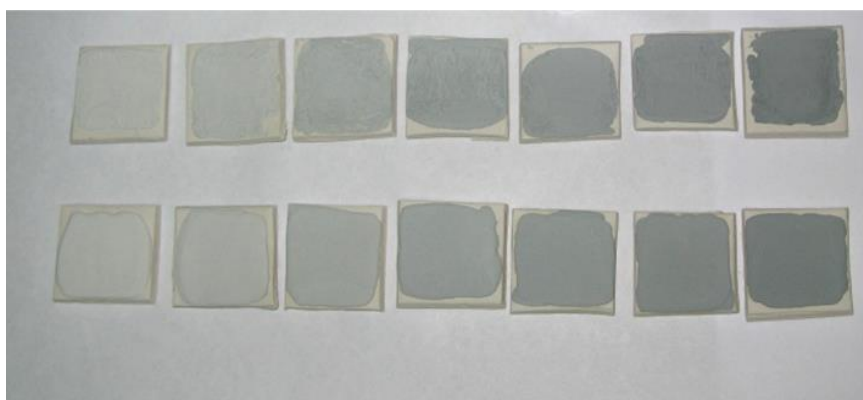


Рис. 6.15. Концентрационный ряд глазури (S-2128) в диапазоне от 1 до 15% масс. пигмента на основе хромоникелевой шпинели (верхний ряд - нанесение 0,5 мл глазури, нижний ряд - нанесение 1,0 мл глазури).

Экспериментальные образцы были обожжены при 1230 °С. Покрытие равномерное, без разрывов, внешний вид образцов с нанесением 0,5 мл глазури приведен на рис. 6.16. В зависимости от концентрации пигмента цвет глазури меняется от темно-зеленого до черного цвета.

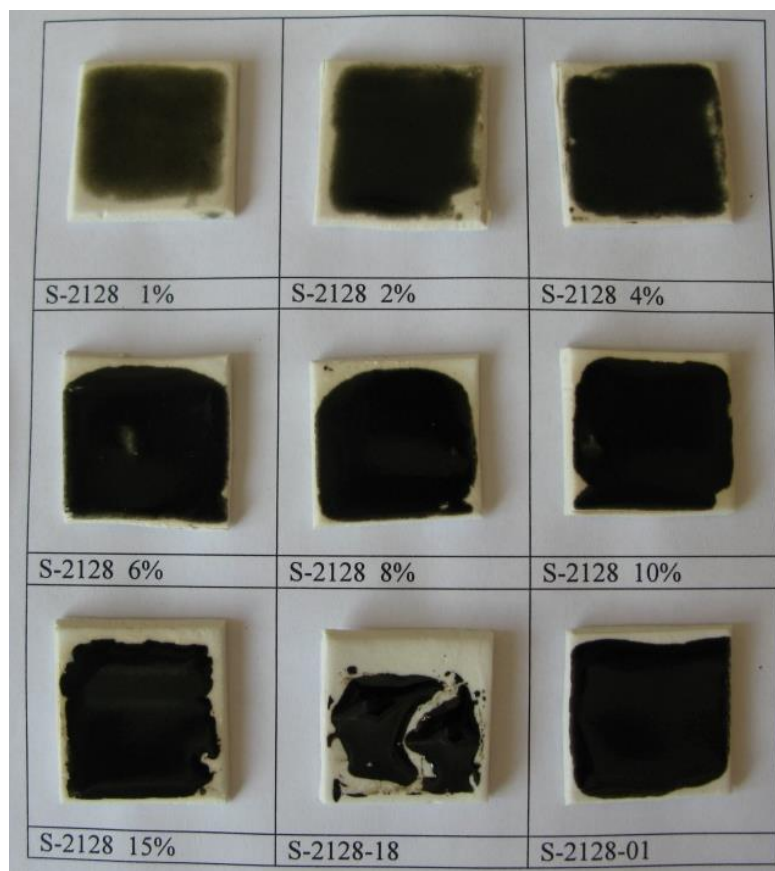


Рис. 6.16. Внешний вид обожжённой глазури (нанесение 0,5 мл глазури).

Внешний вид образцов с нанесением 1 мл глазури приведен на рис. 6.17. Здесь также в зависимости от концентрации введенного пигмента цвет глазури меняется от темно-зеленого до черного цвета.

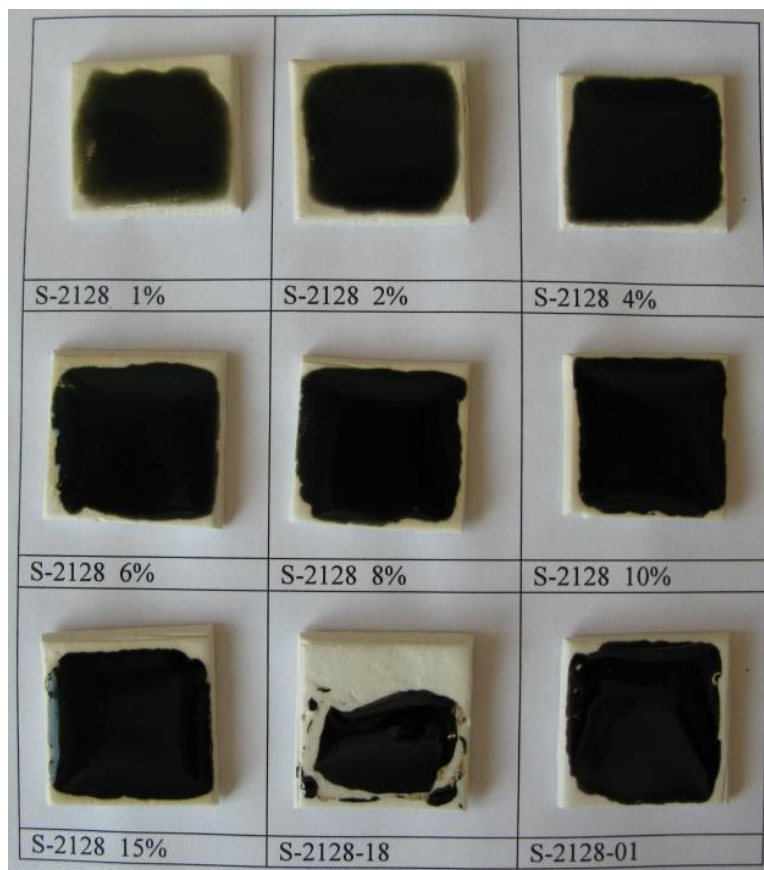


Рис. 6.17. Внешний вид обожжённой глазури (нанесение 1,0 мл глазури).

Увеличение количества нанесенной глазури приводит к формированию более плотного цветового окрашивания и увеличивает глубину цвета. Образцы с 1%, 2% и 4% масс. пигмента на основе хромоникелевой шпинели черного цвета не дают, но обладают оттеночной градацией зеленого цвета, с появлением все более темного оттенка с ростом концентрации. Черного цвета удалось добиться, согласно рецептуре глазурей: от 5% масс. пигмента. Проба 4% масс. пигмента хромоникелевой шпинели черным цветом не обладает, проба же 6% масс. пигмента дает первый концентрационный образец черного цвета. Вплоть до концентрации 15% масс. пигмента происходит набор образцами глубины черного цвета, сравнимой с полученной в пробах

коммерческих глазурей. Исследование влияния концентрации пигмента NiCr_2O_4 на оптико-цветовые характеристики, по визуальной оценке, показало, что при концентрации пигмента 1, 2 и 4 масс. % формируются глазури черного цвета с зелено-серым оттенком. Глубокий черный цвет формируется при концентрации от 6 масс. % пигмента, вплоть до 15 масс. %. Наиболее оптимальная окраска формируется при концентрации 8 масс. % пигмента.

Для достоверного выбора оптимальной концентрации пигмента, обеспечивающей черный цвет глазури, были измерены спектры диффузного отражения глазурованных поверхностей в диапазоне длин волн от 320 до 1080 нм для концентрационного ряда от 1 до 15 масс. % керамического пигмента, на основе синтезированного NiCr_2O_4 в бесцветной прозрачной глазури S-2128. На основании измеренных спектров диффузного отражения полученных черных глазурей (рис. 6.18) установлено, что коэффициент диффузного отражения составляет от 4,207 (концентрация пигмента 15 масс. %) до 7,542 % (концентрация пигмента 2 масс. %).

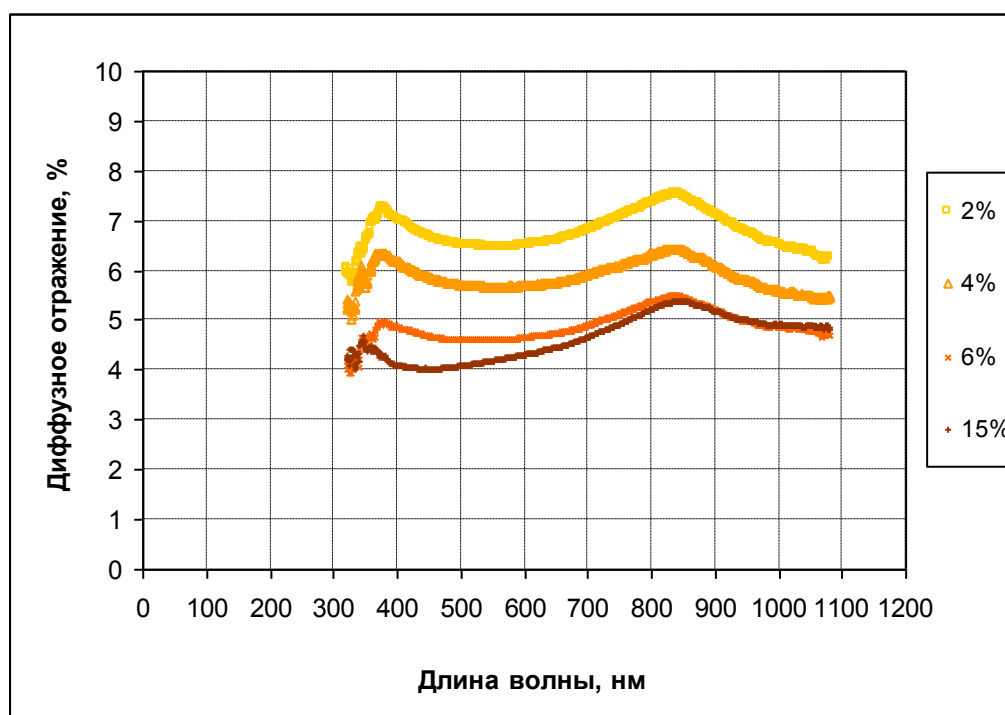


Рис. 6.18. Спектры диффузного отражения образцов глазури с содержанием пигмента 2 масс. %, 4 масс. %, 6 масс. % и 15 масс. % NiCr_2O_4 .

Анализ спектров диффузного отражения полученных черных глазурей показывает, что для всех концентраций спектры имеют идентичный вид, наблюдается наличие максимума коэффициента диффузного отражения в области 350-400 нм, минимума в области 400-500 нм, и последующего максимума в области 840-850 нм, значение коэффициентов диффузного отражения приведены в таблице 6.10.

Таблица 6.10.

Экстремальные значения коэффициентов диффузного отражения черных глазурей.

Масс. % пигмента NiCr ₂ O ₄	Максимум 1		Минимум на плато		Максимум 2	
	Длина волны, нм	% дифф. отражени я	Длина волны, нм	% дифф. отражения	Длина волны, нм	% дифф. отражения
2%	378,81	7,274	562,46	6,458	844,43	7,54
4%	382,76	6,316	577,99	5,687	843,68	6,43
6%	382,76	4,942	521,93	4,604	847,42	5,47
15%	346,31	4,701	453,75	4,02	854,16	5,38

Для аппроксимации зависимости коэффициента диффузного отражения (КДО) глазури от концентрации введенного пигмента NiCr₂O₄, проведено усреднение значений КДО на плато в диапазоне от 350 до 850 нм.

Концентрационная зависимость усредненных значений коэффициента диффузного отражения (рис. 6.19) имеет монотонно убывающий характер, причем при концентрациях более 6 масс. % пигмента его изменение незначительно, что указывает на нецелесообразность увеличения концентрации черного пигмента более 6-8 масс. %.

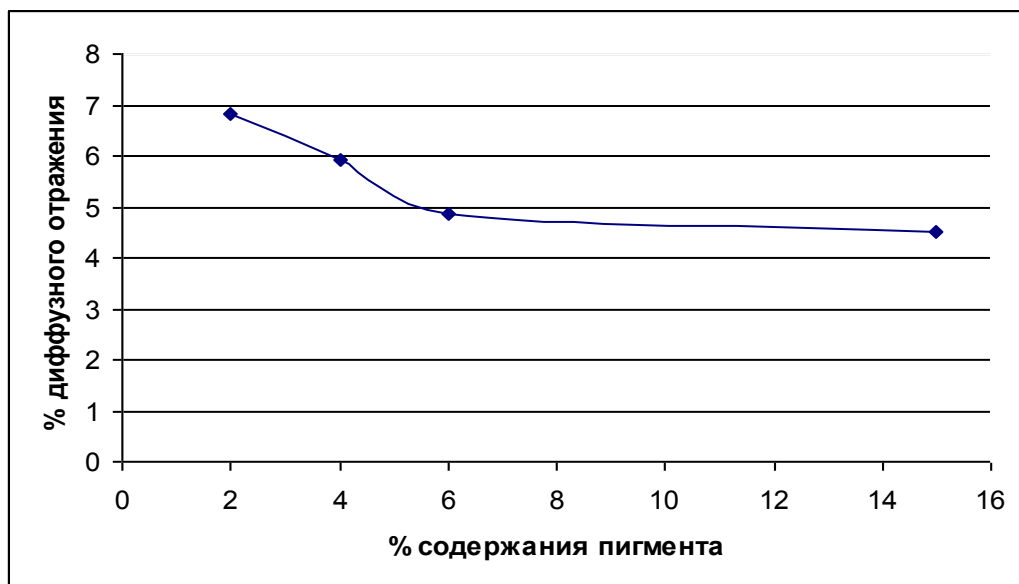


Рис. 6.19. Зависимость коэффициента диффузного отражения черных глазурей от концентрации содержания пигмента NiCr_2O_4 .

Таким образом, показана эффективность использования синтезированной спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве хромоникелевой шпинели NiCr_2O_4 в качестве керамического пигмента с высокой степенью черноты: коэффициент диффузного отражения от 2,65 до 4,81% в диапазоне 320-1080 нм. Установлена возможность его использования для формирования глазурей черного цвета на основе бесцветной прозрачной глазури S-2128 с устойчивым окрашиванием при концентрации NiCr_2O_4 более 6 масс. % и коэффициентом диффузного отражения менее 4,60 %.

ВЫВОДЫ.

1. Впервые показано, что при спонтанной кристаллизации из раствора в расплаве формируется хромит никеля NiCr_2O_4 со структурой шпинели. Основными технологическими 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 $\varepsilon = 0,94$; 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 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, 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 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$.

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: $\varepsilon = 0,87$ при температуре 800 °С; $\varepsilon = 0,82$ 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».

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.

1. Иванов В. В., Ульянов А. К., Шабельская Н. П. Ферриты-хромиты переходных элементов: синтез, структура, свойства. М.: Изд.-во Академия Естествознания, 2013. 93 с.
2. Способ получения катализатора на основе никель-медного хромита: пат. 2207905 Рос. Федерация. № 2001127342/04; заявл. 08.10.2001; опубл. 10.07.2003, Бюл. № 19.
3. Зайчук А. В., Белый Я. И. Керамические пигменты черно-коричневого ряда на основе шлака сталеплавильного производства // Вестник НТУ ХПИ. 2012. № 59. С. 25-35.
4. Mineralogy Database [Электронный ресурс] // URL: <http://webmineral.com> (дата обращения: 14.05.2015).
5. Абрамович Б. Г., Гольдштейн В. Л. Интенсификация теплообмена излучением с помощью покрытий. Москва, 1977. 256 с.
6. Материал покрытия с высокой излучательной способностью: пат. 2262552 Рос. Федерация. № 2004100434/02; заявл. 15.01.2004; опубл. 20.10.2005, Бюл. № 29.
7. Диаграммы состояния силикатных систем / Н. А. Торопов [и др.] Л.: Изд.-во Наука - 2-е изд., 1969. 822 с.
8. David Y. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier, 2008. P. 574.
9. Шабельская Н. П., Таланов М. В., Захарченко И. Н., Кирюшина Р. О., Ульянов А. К., Резниченко Л. А. Исследование процессов образования хромитов $M\text{Cr}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}$) // Известия ВУЗ. Сер.: химия и хим. техн. 2013. Т. 56. № 8. С. 59-62.
10. Шабельская Н. П., Захарченко И. Н., Ульянов А. К. О влиянии природы катиона на процесс синтеза шпинели // Известия ВУЗ. Сер.: химия и хим. техн. 2014. Т. 57. № 8. С. 23-26.

11. Shabel'skaya N. P., Ivanov V. V., Talanov V. M., Reznichenko L. A., Talanov M. V., Ul'yanov A. K. Synthesis and phase formation in the system NiO-CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ // *Glass and Ceramics*. 2014. V. 71. No. 1-2. P. 18-22.
12. Shabel'skaya N. P. Phase Formation Processes in the NiO – CuO – Fe₂O₃ – Cr₂O₃ System upon Salt Decomposition // *Inorg. Mat.* 2014. V. 50. No. 11. P. 1114-1118.
13. Shabel'skaya N. P. Synthesis and Properties of Binary Spinel in a NiO-CuO-Fe₂O₃-Cr₂O₃ System // *Glass Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 43, Is. 1. P. 240-245.
14. Таланов В. М., Шабельская Н. П., Ульянов А. К., Козаченко П. Н. Механизм образования фаз шпинелей ZnFe_{2-x}Cr_xO₄ в присутствии малых добавок хлорида калия // *Фундаментальные исследования*. 2006. № 8. С. 92.
15. Шабельская Н. П., Таланов В. М., Ульянов А. К. Изучение механизма формирования тетрагональных фаз в процессе получения шпинелей NiFe_{2-x}Cr_xO₄ // *Изв. ВУЗов. Сев.-Кав. регион. Техн. науки*. 2006. № 3. С. 56-59.
16. Шабельская Н. П., Таланов В. М., Ульянов А. К. Особенности синтеза твердых растворов NiFe_{2-x}Cr_xO₄ // *Современные наукоемкие технологии*. 2006. № 2. С. 83-84.
17. Ivanov V. V., Talanov V. M., Shabel'skaya N. P. Phase relations in the NiFe₂O₄-NiCr₂O₄-CuCr₂O₄ // *J. In. Mat.* 2001. Vol. 37. P. 839-845.
18. Ziemniak S. E., Gaddipati A. R., Sander P. C. Immiscibility in the NiFe₂O₄-NiCr₂O₄ spinel binary // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2005. V.66. P. 1112-1121.
19. Шабельская Н. П., Зеленская Е. А., Чернышев В. М., Сулима С. И. Постников А. А., Власенко А. И., Таранушич В. А., Сулима Е. В. Синтез наноразмерных ферритов-хромитов цинка и их каталитические свойства // *Вопросы материаловедения*. 2016. № 1(85). С. 29-35.
20. Кирсанова А. И., Клякин Г.Ф., Таланов В. М., Шабельская Н. П. Изучение каталитических свойств шпинелей вблизи критических элементов фазовых диаграмм // *Изв. Вузов. Сев.-Кав. регион. Техн. науки*. 2006. № 4. С. 38-40.

21. Crottaz O., Kubel F., Schmid H. Jumping crystals of the spinels NiCr_2O_4 and CuCr_2O_4 // J. Mater. Chem. 1977. V.1. №7. P. 143-146.
22. База данных порошковой дифракции JCPDS [Электронный ресурс] // URL: <http://icdd.com> (дата обращения: 21.01.2016).
23. Ормонд Б. Ф. Структуры неорганических веществ. М.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1950. 968 с.
24. Нараи С. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, 1969. 396 с.
25. Mineralogy Database [Электронный ресурс] // URL: <http://минкрисст.com> (дата обращения: 18.05.2016).
26. Augustion C. O., Prabhakaran D., Srinivasan L. K. Fabrication and characterization of NiCr_2O_4 spinel // Journal of Material Science. 1993. Vol. 12. P. 383-386.
27. Stefanescu M., Barbu M., Barvinshi P., Stefanescu O. The obtaining of NiCr_2O_4 nanoparticles by unconventional synthesis methods // J. Therm Anal Calorim. 2013. Vol. 111. P. 1121-1127.
28. Greskovich C. Kinetic of NiCr_2O_4 formation and diffusion of Cr^{3+} ions in NiO // J. American Ceramic Society. 1970. Vol. 53. P. 498-502.
29. Kingery W. D., Hill D. C., Nelson R. P. Oxygen mobility in polycrystalline NiCr_2O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ // J. American Ceramic Society. 1960. Vol.43. P. 473-476.
30. Nowotny J., Oblakowski J., Sadowski A., Wagner J. B. Reequilibration kinetics of the heterogeneous system $\text{NiO-NiCr}_2\text{O}_4$ // J. Oxidation of Metals. 1981. Vol.15. P. 191-198.
31. Terauchi H., Mori M., Yamada Y. X-ray critical scattering in NiCr_2O_4 // J. Phys. Soc. Of Japan. 1972. Vol. 32. P. 1049-1058.
32. Ptak M., Maczka M., Gagor A., Pikul A., Macalik L., Hanuza J. Temperatures-dependent XRD, IR, magnetic, SEM and TEM studies of Jahn-Teller distorted NiCr_2O_4 powders // Journal of Solid State Chemistry. 2013. V. 201. P. 270-279.
33. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакции в смесях твердых веществ. М.: Стройиздат., 1965. 475 с.

34. Шабельская Н. П., Захарченко И. Н., Васильева Р. О., Ульянов А. К. Образование хромитов переходных элементов // International journal of applied and fundamental research. 2013. № 6. С. 48.
35. Li S. N., Chen Y., Hu Ch., Hsieh C., Lo S. Stabilization of nickel-laden sludge by a high-temperature NiCr_2O_4 synthesis Process // J. Haz. Mat. 2011. V.198. P. 356-361.
36. Низкотемпературный синтез полупроводниковых фаз со структурой шпинели: сб. тез. / VII Межд. Конф. Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии. А. А. Нестеров, В. В. Криков. Кисловодск, Ставрополь: СевКавГТУ, 2007. 510 с.
37. Durrani S. K., Hussain S. Z., Saeed K., Khan Y., Arif M., Ahmed N. Hydrothermal synthesis and characterization of nanosized transition metal chromite spinels // Turk J Chem. 2012. V. 36. P. 111-120.
38. Витинг Л. М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: МГУ, 1991. 221 с.
39. Yé Z. G., Crottaz O., Vaudano F., Kubel F., Tissot P., Schmid H. Single crystal growth, structure refinement, ferroelastic domains and phase transitions of the hausmannite CuCr_2O_4 // Ferroelectrics. 1994. V. 162. № 1. P. 103-118.
40. Kirsanova A. I., Talanov V. M., Shabel'skaya N. P., Savost'yanov A. P., Bakun V. G., Semenov O. A. Temperature-programmed reduction study of $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ solid solutions // Rus. Journ. of Inorg. Chem. 2002. V. 47. № 1. P. 101-104.
41. Шабельская Н. П., Захарченко И. Н., Васильева Р. О., Ульянов А. К. Образование хромитов переходных элементов // International journal of applied and fundamental research. 2013. № 6. С. 48.
42. Шабельская Н. П., Власенко А. И., Сулима С. И., Сулима Е. В. Изучение процессов формирования структуры ферритов-хромитов переходных элементов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 8. С. 99-103.

43. Шабельская Н. П., Яценко Н. Д., Таранушич В. А., Хентов В. Я., Чернышев В. М. Синтез и фазообразование в системе Cu-Cr-O // Стекло и керамика. 2017. № 1. С.22-24.
44. А.с. 346287 СССР, М. Кл. С 04Б 35/24. Шпинель. Изобретение относится к составам хромоникелевой шпинели, применяемым в качестве покрытий с высокой излучательной способностью, наносимых методом плазменного напыления / Орлова И.Г., Прокопенко М.И., Кивман В.Я., Никулина В.Л., Суханов А.Н., Вишнеvский И.И., Алапин Б.Г., Усатилов И.Ф. (СССР). – 1469024/29-33; заявлено 24.07.70; опублик. 28.07.1972, Бюл. 23. – С. 1.
45. Qua W., Jian L., Hill J. M., Ivey D. G. Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects// J. Power Sources. 2006. V.153. P. 114–124.
46. Тимофеева В. А. Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Изд. Наука, 1978. 268 с.
47. Кристаллизация феррогранатов и ортоферритов из раствора-расплава / Обзоры по электронной технике; Генделев С. Ш., Титова А. Г. М.: ЦНИИ Электроника, 1970. Т. № 15.
48. Вильке К. Т. Методы выращивания кристаллов. Л.: Недра, 1968. 424 с.
49. Chase A. B. Habit changes and growth mechanisms of In_2O_3 growth from $\text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$ melts // J. Amer. Ceram. Soc. 1968. V. 51. № 9. P. 507.
50. Chase A. B., Tippins H. H. Effects of MgO on the crystal-growth defects and optical absorption of flux-grown In_2O_3 // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. P. 2469.
51. Ganguli D., Saha P. Crystal growth of beryllium oxide from borate melts // Indian J. Technol. 1969. V. 7. P. 320.
52. Anthony A. M., Vutien M. Loc. Preparation de monocristaux de zircone pure monoclinique // C. r. Acad. Sci. Paris. 1965. V. 260, № 5. P. 1383 - 1385.
53. Linares R. C. Properties and growth of flux ruby // J. Phys. Chem. Solids. 1965. V. 26, P. 1817 - 1820.
54. Lories I., Vichr M. Growth of yttrium vanadate single crystal by a combined pulling-flux-method // J. Crystal Growth. 1972. V. 13. № 14. P. 593.

55. Kestigian M. Yttrium-iron garnet single crystal growth by the combined Czochralski-molten salt solvent technique // J. Amer. Ceram. Soc. 1967. V. 50. P. 65.
56. Об управляемом росте монокристаллов железиттриевого граната при выращивании из раствора $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ / Труды конф. по электронной технике; Безматерных Л. Н., Шварцман Г. И., Машенко В. Г. М.: ЦНИИ Электроника, 1970. Т. 9 (25), 158-160 с.
57. Quon H. H., Eastwood H. K., Potvin P. J. Crystal growth in the system $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$ // J. Canad. Ceram. Soc. 1970. V. 39. P. 27.
58. Титова А. Г., Сапожников Ю. Л. Выращивание монокристаллов иттриевого ферриграната из растворителя // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1969. Т. 5. №3. С. 569.
59. Damen J. P. M. Measurement of growth rate and nucleation temperature of flux-growth Yb_3FeO_3 // J. Crystal Growth. 1976. V. 33. №2. P. 266 – 270.
60. Schieber M. Growth of oxide crystals by the flux method. // J. Amer. Ceram. Soc. 1964. V. 47. № 10. P. 537.
61. Flanders P. J., Remeika J. P. Magnetic properties of hematite single crystals // Philos. Mag. 1965. V. 11. P. 1271.
62. Петраковский Г. А., Саблина К. А., Селезнев В. Н. Выращивание и исследование свойств монокристаллов медного феррита // Электронная техника. Ферритовая техника. 1968. Т. 7. № 3. С. 56-58.
63. Благдасаров Х. С. Проблемы синтеза тугоплавких оптических монокристаллов. В кн.: Рост кристаллов. Ереванский гос. ун-т., 1977. 179 с.
64. Беляев Л. М., Чернов А. А. Выращивание кристаллов и исследование кинетики их образования // Кристаллография. 1982. Т. 7. №5. С. 659-663.
65. Мильвидский М. Г., Освенский В. Е. Получение совершенных монокристаллов полупроводников при кристаллизации из расплава. В кн.: Рост кристаллов. Т.12. Ереванский гос. ун-т., 1977. 257 с.
66. Чернов А. А. Теория устойчивости гранных форм роста кристаллов // Кристаллография. 1971. Т. 16. №4. С.842-863.

67. Zhongwu W., Saxena S. K, Lazor P., O'Neill H.S.C. An in situ Raman spectroscopic study of pressure induced dissociation of spine NiCr_2O_4 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. V.64. P. 425-431.
68. Brian D. H. Raman spectroscopic study of solid solution spinel oxides // Phys Chem. 2001. V.13. P. 213-225.
69. Lenglet M., Arsene J., Bonnelle J. P., Jorgensen C. K. XANES, x-ray photoelectron and optical spectra of divalent nickel at the crystallographic transition in NiCr_2O_4 and the $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Cu}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$ system: correlation with the Jahn-Teller effect // J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. V.19. P. 363-368.
70. Park B. H., Kim D. S. Thermodynamic properties of NiCr_2O_4 - NiFe_2O_4 spinel solid solution // J. Bull. Korean Chem. Soc. 1999. V. 20. P. 939-942.
71. Rudnyi E. B, Kaibicheva E. A, Sidorov L. N, Varshavskii M. T, Men A. N. (Ion + molecule) equilibrium technique applied to the determination of the activities of Cr_2O_3 and NiO . Standard molar Gibbs energy of formation of NiCr_2O_4 // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1990. V.22. P. 623-632.
72. Müller F., Kleppa O. J. Thermodynamics of formation of chromite spinels // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1973. V.35. P. 2673-2678.
73. Singh R. K., Yadav A., Narayan A., Singh A. K., Verma L., Verma R. K. Thermal, structural and magnetic studies on chromite spinel synthesized using citrate precursor method and annealed at 450 and 650 °C // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V.107. № 1. P. 197-204.
74. Klemme S., Miltenburg J. C. Thermodynamic properties of nickel chromite (NiCr_2O_4) based on adiabatic calorimetry at low temperatures// Phys Chem. Min. 2002. V.29. P. 663-667.
75. Kino Y., Lüthi B., Mullen M. E. Elastic properties and cooperative Jahn-Teller effect in nickel chromite // Solid State Communications. 1973. V.12. P. 275-277.
76. Kollwe D., Gibson W. M. Observation of a cooperative Jahn-Teller phase transition in nickel chromite by particle channeling // Physics Letters A. 1978. V.65. P. 253-255.

77. Tomiyasu K., Kagomiya I. Magnetic structure of NiCr_2O_4 studied by neutron scattering and magnetization measurements // Journal of the Physical Society of Japan. 2004. Vol. 73. P. 2539-2542.
78. Saito N., Nakaaki I., Iwata H., Nishioka K. Structural and electrical properties of Ni–Cr oxide films prepared by magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2012. V.520. P. 3031-3034.
79. Ishibashi H., Yasumi T. Crystal structure of ferromagnetic phase of spinel compound NiCr_2O_4 .// Photon Factory Activity Report. 2006. V.23 (B). P.134.
80. Eustace D. A., McComb D. W., Craven A. J. Probing magnetic order in EELS of Chromite Spinel using both multiple scattering // J. Mater. Chem. 2010. V.41. P. 547-553.
81. Suchomel M. R., Shoemaker D. P., Ribaud L Spin-induced symmetry breaking in orbitally ordered NiCr_2O_4 and CuCr_2O_4 // J. Physical Review B. – 2012. – T. 86. – №. 5. – C. 054406.
82. Kocsis V., Bordacs S., Varjas D., Penc K., Abouelsayed A., Kuntscher C. A., Ohgushi K., Tokura Y., Kezsmarki I. Magnetoelasticity in ACr_2O_4 spinel oxides (A= Mn, Fe, Co, Ni, and Cu) // J. Physical Review B. – 2013. – T. 87. – №. 6. – C. 064416.
83. Sparks T. D., Kemei M. C., Barton P. T., Seshadri R., Mun E. D., Zapf V. Magnetocapacitance as a sensitive probe of magnetostructural changes in NiCr_2O_4 // J. Physical Review B. – 2014. – T. 89. – №. 2. – C. 024405.
84. Maignan A., Martin C., Singh K., Simon Ch., Lebedev O. I., Turner S. From spin induced ferroelectricity to dipolar glasses: Spinel chromites and mixed delafossites // Journal of Solid State Chemistry. 2012. V.195. P. 41-49.
85. Fahim R. B., Zaki M. I., Gabr R. M. The activity of nickel chromite catalyst // Powder Technology. 1981. V.30. P. 105-110.
86. Courty P., Raynal B., Rebours B., Prigent M., Sugler A. Exhaust gas catalytic reduction of nitrogen oxides over NiFe_2O_4 - NiCr_2O_4 solid solutions // J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1980. Vol. 19. P. 226-231.

87. Słoczyński J., Janas J., Machej T., Rynkowski J., Stoch J. Catalytic activity of chromium spinels in SCR of NO with NH₃ // Applied Catalysis B: Environmental. 2000. V.24. P. 45-60.
88. Zhuiykov S., Nakahano T., Kunimoto A., Yamazoe N., Miura N. Potentiometric NO_x sensor based stabilized zirconia and NiCr₂O₄ sensing electrode operating at high temperatures // Journal Electrochemistry Communication. 2001. Vol. 3. P. 97-101.
89. Barros¹ B. S., Costa A. C. F. M., Kiminami R. H. A. G., Gama L. Preparation and characterization of spinel MCr₂O₄ (M = Zn, Co, Cu and Ni) by combustion reaction.// J. Met. & Nan. Mat. 2004. V. 20-21. P. 325-332.
90. Tonon C., Duvignacq C., Teyssedre G., Dinguirard M., Degradation of the optical properties of ZnO-based thermal control coatings in simulated space environment // Journal of Physics D: Applied Physics. 2001. V.34. P. 124–130.
91. Meinel A. B., Meinel M. P. Applied solar energy: an introduction // NASA STI/Recon Technical Report A. – 1977. – T. 77.
92. Grigorevskiy A.V., Kiseleva L. V. Complex investigations of new thermal control coatings // Protection of Materials and Structures From the Space Environment. France. 2006. P. 177-185.
93. Токаръ С. В., Страполова В. Н., Григоревский А. В. Исследование радиационной стойкости терморегулирующих покрытий класса солнечный отражатель на силикатных связующих // Информатика и технология Межвузовский сборник: Материалы научно-технической конференции Московского университета приборостроения и информатики. Выпуск XVI. 2010. С. 187 – 193.
94. Massina C. J, Klaus D. M. Prospects for Implementing variable emittance thermal control of space suits on the martian surface // Journal of Thermal Science and Engineering Applications. 2016. V. 8. P. 1-8.
95. Kou J. L., Zoila J., Zhen C., Shanhui F., Austin J. M. Daytime radiative cooling using near-black infrared emitters // ACS Photonics. 2017. № 4 (3), P. 626–630.

96. Salomon Y., Miron S., Sternberg N. A., Gouzman I., Lempert G., Grossman E. K., Cotostiano R., Minton T. Qualification of Acktar Black coatings for space application // Proceedings of the International Symposium on Materials in a Space Environment. Aix-En-Provence. France. 2009.
97. Исследование новых ТРП класса истинный поглотитель / Сборник материалов III Международной конференции с элементами научной школы для молодежи Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества; Киселева Л. В., Страполова В. Н., Токарь С. В., Просвириков В. М., Костюк В. И. 2010. 15-18 с.
98. Исследование новых терморегулирующих покрытий класса истинный поглотитель / Сборник материалов IV Международной конференции Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества; Страполова В. Н. М.: ИМЕТ РАН, 2012. 285 – 286 с.
99. Страполова В. Н., Юртов Е. В., Киселева Л. В., Мурадова А. Г. Оценка начальных оптических коэффициентов черных пигментов и наполнителей для терморегулирующих покрытий класса истинный поглотитель // Сборник научных трудов Успехи в химии и химической технологии. 2013 Т. 27. С. 113-115.
100. Фреймаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители. М.: Профессия, 2007. 528 с.
101. Способ получения черных термостойких неорганических пигментов: пат. 2268906 Рос. Федерация. № 2003132777/15; заявл. 10.11.2003; опубл. 27.01.2006, Бюл. № 3.
102. Способ получения пигмента из шунгита: пат. 2220175 Рос. Федерация. № 2002116881/15; заявл. 26.06.2002; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 36.
103. Способ получения термостойких неорганических пигментов: пат. 2114886 Рос. Федерация. № 97111771/25; заявл. 08.07.1997; опубл. 10.07.1998.
104. Способ получения пигментов на основе алюмоаммиачных квасцов: пат. 2270176 Рос. Федерация. № 2004109826/03; заявл. 01.04.2004; опубл. 20.02.2006, Бюл. № 5.

105. Способ получения железистоокисных пигментов: пат. 2256679 Рос. Федерация. № 2004105052/15; заявл. 19.02.2004; опубл. 20.07.2005, Бюл. № 20.
106. Способ получения черного железистоокисного пигмента: пат. 2143447 Рос. Федерация. № 97122015/12; заявл. 30.12.1997; опубл. 27.12.1999.
107. Черный пигмент, отражающий инфракрасный свет, использующийся в покрывных материалах и композиционных смолах: пат. WO2010029757 Япония. WO2009JP04516; заявл. 11.09.2009; опубл. 15.01.2010.
108. Инфракрасный рефлексивный черный пигмент: пат WO2010013452 Япония. WO2009JP03560; заявл. 28.09.2009; опубл. 10.02.2010.
109. Состав для антикоррозионного и термостойкого покрытия: пат. 95108503 Рос. Федерация. № 95108503/04; заявл. 24.05.1995; опубл. 20.07.1996.
110. Композиция для термостойкого покрытия: пат. 2378309 Рос. Федерация. № 2008101123/04; заявл. 09.01.2008; опубл. 10.10.2010, Бюл. № 1.
111. Черный термоустойчивый пигмент: пат. 1413606 Япония. № 20020755665Т; заявл. 15.04.2002; опубл. 26.07.2002.
112. Черная кремнеорганическая жаростойкая краска: пат. 101550315 Китай. № 20091027811; заявл. 03.02.2009; опубл. 15.05.2009.
113. Черный высокотемпературостойкий пигмент и изготовление композиций на его основе: пат. 20090018703 Корея. №. 20090010120; заявл. 10.09.2008; опубл. 09.02.2009.
114. Композиция для защитного покрытия: пат. 2216557 Рос. Федерация. № 2002109867/04; заявл. 5.04.2002; опубл. 20.11.2003, Бюл. № 32.
115. Mashayekhi M., Ghani K., Shoja R. R., Kiomarsipour N. Synthesis of porous magnetite Fe₃O₄ and its application in thermal control coatings as new black pigment // Journal of Coatings Technology and Research. 2015. V. 12. № 6. P. 1065–1071.
116. Arunnellaiappan T., Rama Krishna L. Anoop S. Uma Rani R., Rameshbabu N. Fabrication of multifunctional black PEO coatings on AA7075 for spacecraft applications // Surface and Coatings Technology. 2016. V. 307. part A. P. 735-746.

117. Способ защиты устройства из тугоплавкого материала с жидким щелочным теплоносителем: пат. 2208662 Рос. Федерация № 2001127557/28; заявл. 10.10.2001; опубл. 20.07.2003, Бюл. № 20.
118. Система охлаждения: пат. 2215672 Рос. Федерация № 2001127555/06; заявл. 10.10.2001; опубл. 10.11.2003, Бюл. № 31.
119. ГОСТ 28377-89. Порошки для газотермического напыления и наплавки. Типы. От 01.12.2005.
120. Шихта для получения пигмента черного цвета: пат. 2029746 Рос. Федерация. № 5060660/33; заявл. 31.08.1992; опубл. 27.02.2005.
121. Кречмар Э. Напыление металлов, керамики и пластмасс. М.: Машиностроение, 1966. 432 с.
122. Thosten M., Hibbs P., Buwalda G. Temperature Control Explorer and Pioneer // In: Surface Effects of Spacecraft. N. Y. 1960. P. 55-58.
123. Huminik E. C. High-temperature Inorganic Coatings // Reinhold Publishing Co., N. Y. 1963. V. 43. № 9. P. 616-621.
124. Hottel H. C. Radiant Heat Transmission. In: Heat Transmission. 3rd ed. McGraw-Hill, New York, 1954.
125. Singham S. R. Tables of Emissivity of Surface // Intern. J. Heat Mass Transfer. 1962. V. 5. P. 67-76.
126. Haas G. Aluminium Oxide and Silicon Oxide Double Layers on Aluminium Thermal Emissivity and Solar Absorptivity // Applied Optics. 1971. v. 10. № 6. P. 1296-1301.
127. Blair P. M., Pezdirtz G. F. Ultraviolet Stability of Some White Thermal Control Coatings Characterized in Vacuum // AJAA Paper. 1967. № 67-345. P. 1-9.
128. Yafee M. L. AEC Doubles Space Radioisotope Efforts // Aviation Week. 1966. V.84. № 2. P. 75-77.
129. Применение солнечной энергии при исследовании космоса / В кн.: Использование солнечной энергии при космических исследованиях; Драйден Х., Денгофф А. М.: Мир, 1964. 56-67 с.

130. De Corso S. M., Coit R. L. Measurement of Total Emissivities of Gas Turbine Combustor Materials // Trans. ASME. 1955. V.77. № 8. P. 1189-1197.
131. Баум В. А., Бабаева И. Влияние оптических характеристик поверхности стен на прохождение солнечного тепла в помещение // Гелиотехника. 1966. № 5. С. 49-53.
132. Пивоваров Г. Я. Технологические процессы электровакуумного производства. М.: Энергия, 1966. 304 с.
133. Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд. Москов. хим. тех. ун-та., 1976. 232 с.
134. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 535 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение 1

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

ОКП 26 1000



УТВЕРЖДАЮ

И.о. ректора РХТУ им. Д. И. Менделеева
Е. В. Юртов
« 12 » 2016 г.

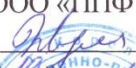
ХРОМОНИКЕЛЕВАЯ ШПИНЕЛЬ ДЛЯ ТЕРМОРЕГУЛИРУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ

ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ
ТУ 2610-018-02066492-2016


Дата введения
« 20 » 12 2016 г.

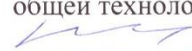
СОГЛАСОВАНО

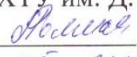
РАЗРАБОТАНО

Заместитель директора
ООО «ППФ Стартсервис»

Н.Ф.Чучкевич
« 12 » 2016 г.



И.о. проректора по научной
и инновационной деятельности
РХТУ им. Д.И. Менделеева

В.М.Непочатов
« 14 » 12 2016 г.

Зав. кафедрой
общей технологии силикатов

А.И. Захаров

Начальник отдела технического
регулирования и метрологии
РХТУ им. Д. И. Менделеева

Л. В.Полякова
« 05 » 12 2016 г.

Москва
2016

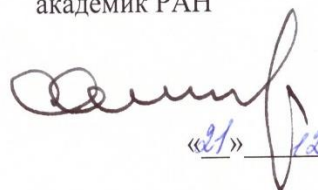
РАКЕТНО - КОСМИЧЕСКАЯ КОРПОРАЦИЯ

141070
г. Королев
Московской области,
ул. Ленина, 4-а
Телеграфный "ГРАНИТ"
Телефон: (495) 513-86-55
Факс: (495) 513-88-70, 513-86-20, 513-80-20
E-mail: post@rsce.ru
http://www.energia.ru



«УТВЕРЖДАЮ»

_____ № _____ Генеральный конструктор – первый
заместитель генерального директора
На № _____ ПАО «РКК «Энергия»
Г _____ академик РАН


Е.А. Микрин
«21» _____ 2018 г.

АКТ № 084-1/219-18 от 20.12.18

о практическом использовании результатов диссертационной работы Василькова Олега Олеговича на тему «Получение и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Комиссия в составе советника генерального директора Б.А. Соколова, за первого заместителя генерального конструктора – главного конструктора средств выведения И.Е. Богачева, руководителя научно-технического центра «Двигатели, двигательные и энергетические установки» П.П. Стриженко, начальника отделения А.Д. Плотникова, начальника отделения А.В. Козлова подтверждает, что для формирования терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью при выполнении договора на тему: «Воспроизведение и оптимизация существующей технологии высокотемпературного синтеза хромоникелевой шпинели, изготовление на ее

основе порошка необходимого фазового и зернового состава, изготовление опытных партий порошков» были использованы результаты диссертационной работы О.О. Василькова по разработке низкотемпературного синтеза кристаллических порошков хромита никеля (NiCr_2O_4 , хромоникелевая шпинель).

Опытные партии кристаллических порошков хромоникелевой шпинели, синтезированного по технологии низкотемпературного синтеза, были переданы для проведения исследований в ПАО «РКК «Энергия». Проведенные исследования технологических свойств порошков хромоникелевой шпинели и эксплуатационных свойств, в том числе высокотемпературной интегральной излучательной способности, полученных из них покрытий подтвердили возможность его использования для формирования терморегулирующих покрытий методом плазменного напыления и изложены в заключении.

В ПАО «РКК Энергия» на основе хромоникелевой шпинели, синтезированной по разработанной в диссертационной работе методике, методом плазменного напыления сформировано покрытие, которое по физико-химическим свойствам соответствует требованиям ОСТ 92-0929-89 «Покрытия 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. Технические условия».

Хромоникелевая шпинель ТУ 2610-018-02066492-2016 введена в ОСТ 92-0929-89 в качестве исходного компонента для получения покрытий с высокой излучательной способностью.

Разработанный низкотемпературный синтез кристаллических порошков хромита никеля (хромоникелевая шпинель) в рамках диссертационной работы О.О. Василькова может быть использован при получении исходных компонентов для формирования терморегулирующих

покрытий методом плазменного напыления. Терморегулирующие покрытия с высокой излучательной способностью предназначены для интенсификации лучистого теплообмена различных металлических поверхностей с окружающей средой и широко используются в ракетно-космической технике.

Председатель комиссии

Советник генерального директора



2012/18

Б.А. Соколов

Члены комиссии

За первого заместителя генерального конструктора – главного конструктора средств выведения



И.Е. Богачев

Руководитель Научно-Технического центра «Двигатели, двигательные и энергетические установки»



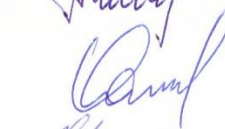
П.П. Стриженко

Начальник отделения



А.Д. Плотников

Начальник отделения



А.В. Козлов

Подписи заверяю:

Ученый секретарь, к.ф.-м.н.



О.Н. Хатунцева



«УТВЕРЖДАЮ»

Первый заместитель генерального
директора АО «Композит»

А. Н. Тимофеев

«14» 12 2018 г.

АКТ №0603-31

о практическом использовании результатов диссертационной работы Василькова О.О. на тему «Получение и исследование кристаллических порошков хромоникелевой шпинели для терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук

Настоящим актом АО «Композит» подтверждает, что результаты диссертационной работы О.О. Василькова, связанные с разработкой синтеза кристаллических порошков хромоникелевой шпинели $NiCr_2O_4$ для создания терморегулирующих покрытий с высокой излучательной способностью, были использованы при выполнении ОКР от 12 мая 2015 года на тему «Разработка материалов для терморегулирующих покрытий», шифр СЧ ОКР «Адгезия-РХТУ», сроки исполнения 12.05.2015 – 20.10.2016.

Опытная партия лабораторных образцов кристаллических порошков была передана в АО «Композит» для проведения испытаний с целью определения возможности получения покрытий с высокой излучательной способностью класса «истинный поглотитель».

На основе синтезированных спонтанной кристаллизацией кристаллических порошков хромоникелевой шпинели получены и испытаны черные покрытия на основе эмали ЭКОМ-14. Испытания показали, что покрытия имеют: высокий коэффициент излучения ϵ (0,929 - 0,931), устойчивы к воздействию факторов космического пространства. После облучения потоками электронов и протонов с флюенсом, соответствующим излучению космического пространства, коэффициент излучения ϵ незначительно снижается (0,919 – 0,921), что позволяет использовать

хромоникелевую шпинель, синтезированную методом спонтанной кристаллизации, для получения терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель».

По результатам были разработаны ТУ 2610-018-02066492-2016 «Хромоникелевая шпинель для терморегулирующих покрытий».

Результаты исследований диссертационной работы О.О. Василькова могут быть использованы при получении терморегулирующих покрытий класса «истинный поглотитель».

Начальник испытательного центра
комплексных исследований свойств
материалов РКТ



А.В. Григоревский
«10» 12 2018 г.

Начальник отдела по разработке
лакокрасочных материалов и
покрытий



С.В. Токарь
«10» 12 2018 г.