

В ТГУ неожиданно получили стишовит

Тематика: **Промышленность**
Корпоративные новости

Дата публикации: 8.06.2022

г. Тольятти

Дата мероприятия / события: 8.06.2022

Учёные ТГУ открыли эффект получения космического минерала при ПЭО в обычных условиях окружающей среды

«Космический» сверхплотный минерал получился в обычных условиях окружающей среды. Аморфные наночастицы кремнезёма при плазменно-электролитическом оксидировании (ПЭО)кратно повысили свойства защитного слоя на алюминиевом сплаве и превратились в сверхплотные твёрдые частицы стишовита. Для объяснения и прогнозирования его образования учёными России и Израиля была разработана новая количественная теория ударного взаимодействия наночастиц с оксидным слоем.

Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – современная технология электрохимической обработки сплавов на основе алюминия, магния и титана, позволяющая создавать на поверхности изделий защитный керамический оксидный слой. Такой слой нельзя назвать в полном смысле покрытием, поскольку в его формировании участвует как сам обрабатываемый материал, так и вещества из электролита. Такое «покрытие» может иметь многократно более высокие механические, теплозащитные и антикоррозионные свойства, чем основной сплав, и защищать его от повреждений при работе в экстремальных условиях. Технологию отличают высокая экологичность и простота организации процесса. Из-за сочетания хороших механических свойств и малой плотности алюминиевые и магниевые сплавы широко используют в машиностроении, в том числе авиа- и автомобилестроении, а также в судостроении. Однако их поверхность для многих задач оказывается недостаточно износ- и коррозионностойкой. ПЭО позволяет решить большой круг задач по обеспечению необходимых свойств поверхности лёгких сплавов, но часто требуются ещё более высокие свойства для работы изделий в агрессивных средах и в экстремальных условиях изнашивания. Также остаётся проблемой невысокая производительность ПЭО.

Международный коллектив учёных из Тольяттинского государственного университета (ТГУ) под руководством профессора, главного научного сотрудника, доктора физико-математических наук **Михаила Криштала** при участии ведущего научного сотрудника Израильского Политехнического Института (Технион) физика-теоретика **Александра Кацмана** модифицировал технологию ПЭО, введя в электролит аморфные наночастицы кремнезёма (диоксида кремния SiO₂). Многочисленные эксперименты в обычных условиях окружающей среды показали, что частицы с размерами от 20 до 40 нм при ПЭО превращаются в сверхплотную (на 60% плотнее кварца) модификацию кремнезёма – стишовит – и фиксируются в оксидном слое. Стишовит был открыт в 1961 году академиком РАН **Сергеем Михайловичем Стишовым**, в честь которого и получил своё название. Уникальность стишовита состоит в том, что он формируется только в условиях сверхвысоких давлений (80–120 тыс. атмосфер) и температур, выше 500 °С. Содержащие стишовит породы находятся на недоступных для человека глубинах Земли в несколько сотен километров и редко встречаются на её поверхности в метеоритных и вулканических кратерах. Высокая твёрдость минерала (до 9,5 единиц по минералогической шкале Мооса, что чуть ниже твёрдости алмаза – 10 по шкале Мооса) делает его перспективным для создания твёрдых материалов и покрытий.

– Известно, что многие керамические частицы, попадая в электролит, могут адсорбировать электроны на своей поверхности и, таким образом, заряжаются отрицательно. Эти заряженные частицы попадают в парогазовые пузырьки (ПГП), образование которых в микропоровых каналах предшествует зажиганию и горению микродуговых разрядов при ПЭО. Электрическое поле может разогнать заряженные частицы в таких пузырьках до очень больших скоростей, в несколько раз превышающих скорость звука (до 1000 м/с и более). Столкновение быстро движущихся заряженных наночастиц с поверхностью более твёрдого оксидного слоя приводит к самым разным эффектам. При неупругом (или частично упругом) столкновении кинетическая энергия частиц преобразуется в энергию

деформации сжатия, нагревания частицы и/или в кинетическую энергию отскочившей частицы, обеспечивая различные сценарии взаимодействия в зависимости от размера частицы, – поясняет ведущий научный сотрудник Техниона Александр Кацман.

Разработанная модель позволяет прогнозировать значительное увеличение эффективности процесса ПЭО в присутствии наночастиц в электролите, изменение структуры и состава керамического слоя, улучшение защитных и механических свойств «покрытий». При обработке алюминий-кремниевый сплав добавка всего 3 грамм наночастиц на литр электролита повышает износостойкость образующегося керамического слоя в 1,5 раза, термическое сопротивление в 4 раза, толщину – более чем в 1,5 раза.

– Размер частиц данного типа имеет определяющее значение для сценария их взаимодействия с поверхностью оксидного слоя, – подчёркивает руководитель проекта главный научный сотрудник ТГУ Михаил Криштал. – Поскольку в электролит невозможно ввести частицы строго определённого размера, в действительности одновременно добавляются разные по величине частицы в определённом диапазоне размеров. Поэтому одновременно могут реализоваться сразу несколько сценариев их взаимодействия – от упругого отскока обратно в электролит до превращения в фазы высокого давления, такие как стишовит, или даже расплавления и химического взаимодействия с металлом основы. Все эти сценарии реализуются при размере наночастиц от 10 до 100 нм. Стоит отметить, что с частицами большего размера такие интересные эффекты недостижимы. Более того, микрочастицы внедряются в керамический слой при ПЭО совсем по другому механизму – просто осаждаются на поверхность в результате электрофореза. Ударный сценарий появления наночастиц стишовита очень похож на сценарий космической катастрофы – к подобным эффектам приводит мощный удар метеорита о землю. Только вместо гравитации наночастицы разгоняются электрическим полем. Само по себе ПЭО с точки зрения физики представляет собой циклический процесс, при котором последовательно реализуются самые разные физические механизмы – от формирования парогазовой фазы до микродугового разряда и его гашения. Внедрение наночастиц превращает такой процесс в ещё более сложный, гибридный, добавляя новые механизмы и эффекты, позволяющие, в частности, контролировать длительность горения дуги и таким образом увеличивать производительность всего процесса ПЭО. Одновременно работает и физика плазмы, и физика высокого давления в наномасштабе, и электрохимия.

Впервые учёные из Тольяттинского государственного университета обнаружили стишовит в керамическом слое, формируемом на поверхности алюминий-кремниевый сплав при ПЭО с добавками аморфных наночастиц, ещё в 2014 году. Однако потребовалось почти 8 лет, чтобы устойчиво воспроизвести и экспериментально доказать этот результат, а также создать теорию, адекватно объясняющую его и предсказывающую другие эффекты взаимодействия наночастиц с оксидным слоем, формируемым при ПЭО.

*– Результат был крайне неожиданным и даже несколько пугающим, так как до нас такие эффекты никто в литературе не описывал. Открыть новую фазу в материале или переход в неё известного вещества – большая удача. И хотя мы были относительно новичками в этой области, мой научный руководитель профессор Михаил Михайлович Криштал поверил в этот результат и ухватился за него, как никто другой понимая его важность, новизну и уникальность. Мы опубликовали работу в Докладах Академии наук. Этот результат также стал частью моей кандидатской диссертации, – рассказывает ведущий научный сотрудник ТГУ, кандидат технических наук **Антон Полуниин**. – С тех пор мы работали как над повторением выявленного эффекта, изучением его границ, так и, главное, над разработкой теоретической базы, модели, которая объясняла бы выявленный феномен, позволяла прогнозировать его возникновение и управлять им. И наконец нам это удалось.*

Разработанная теория показывает, что физические свойства частиц, так же, как и их размер, играют решающую роль в сценарии взаимодействия наночастиц с керамическим слоем. В предыдущей публикации международного коллектива учёных представлены результаты исследований эффектов, связанных с добавками в электролит наночастиц карбида титана. Они, в отличие от аморфных частиц кремнезёма, твёрже получаемого оксидного слоя. Поэтому при определённом размере для них характерно химически инертное взаимодействие со слоем, при котором они его просто пробивают, как наноснаряды, внедряясь в слой на глубину, соизмеримую с их размером. Этот эффект также объясняется в рамках разработанной теории.

Исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда и Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание на научные исследования) и будут опубликованы 15 июля 2022 года в журнале Surface and Coatings Technology. Журнал публикует всего 18 % поступающих в редакцию научных работ. Сам факт новой публикации указывает на то, что наука может и должна оставаться вне политики, а геополитическая ситуация далеко не всегда влияет на эффективность взаимодействия учёных в рамках фронтальных научных исследований и публикационную политику ведущих журналов.

Постоянная ссылка на материал: <http://www.smi2go.ru/publications/144355/>