

УДК 621.9.047.7

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТОВЫХ СПЛАВОВ

Н. А. АМИРХАНОВА, А. С. КВЯТКОВСКАЯ, А. Г. БАЛЯНОВ

Естественно-научный факультет УГАТУ

Тел: (3472) 23 09 62 E-mail: {amirhanova|kvyatkovska}@mail.rb.ru

Представлены исследования закономерностей анодного растворения никель-кобальтовых сплавов. Установлено, что анодное растворение никель-кобальтовых сплавов в растворах хлорида натрия происходит в активной области, а в нитрате натрия — в транспассивной. Величина предельных токов зависит от концентрации кобальта. Выход по сплавам при поляризации в растворе нитрата натрия весьма зависит от плотности тока и химического состава сплава. Вследствие селективности растворения никель-кобальтовых сплавов в растворе хлорида натрия в поверхностном слое наблюдается накопление никеля. Процесс ионизации никель-кобальтовых сплавов в растворе нитрата натрия характеризуется тем, что растворение сопровождается окислением никеля и кобальта до кислородных соединений с высокими степенями окисления, которые распадаются в результате вторичной окислительно-восстановительной реакции с выделением кислорода. Химический состав сплавов и природа электролита оказывают в значительной мере влияние на характер ионизации никель-кобальтовых сплавов

*Электрохимическая обработка ЭХО; ионизация; никель-кобальтовые сплавы; активация; выход по току; плотность поляризующего тока; поляризация*

### ВВЕДЕНИЕ

Анодное растворение никеля изучено достаточно подробно как при низких [1, 2], так и высоких плотностях тока [3, 4]. Скорость анодного растворения никеля зависит от ряда факторов: структуры, природы анионов, водородного показателя рН, температуры, анодного потенциала [5, 6]. Ионизация никеля при высоких плотностях, как и при низких плотностях тока, подчиняется уравнению Тафеля: критическая плотность тока зависит от скорости массопереноса и уменьшается с увеличением концентрации хлорид ионов. При поляризации никеля в растворах нитрата, сульфата, хлората натрия анодное растворение происходит с большими скоростями в транспассивной области [7, 8]. Поверхность пленки на никеле в зависимости от условий поляризации и анодного потенциала имеют различный состав (стехиометрический и нестехиометрический) и тип проводимости [9].

Данных, касающихся анодного поведения кобальта, особенно при высоких плотностях

тока значительно меньше, по сравнению с работами по никелю. Закономерности анодного растворения кобальта при высоких плотностях тока изучены достаточно подробно в солевых растворах [10, 11]. Механизм анодного растворения кобальта во многом аналогичен железу, никелю [12]. В активной области кобальт переходит в виде  $Co^+$ . В кислых растворах окисление ионов  $Co^+$  до иона  $Co^{2+}$  является лимитирующей стадией. Пассивация кобальта обусловлена доминированием различного рода оксидов ( $CoO$ ,  $Co_2O_3$ ,  $CoO_2$ ) [13, 14]. Кобальт активируется и в присутствии нитрат ионов, так как при их адсорбции на поверхности происходит вытеснение адсорбированного кислорода. Как и при поляризации, в растворах хлорида натрия, в нитратных растворах изменение величины рН незначительно влияет на скорость растворения. Кобальт активируется также в присутствии ионов хлората и нитрита. Пассивное состояние кобальта авторы [15, 16] связывают с затрудненностью отвода продуктов растворения от поверхности анода.

Изучая анодное растворение никель-кобальтовых сплавов в солевых растворах и в растворах серной кислоты, авторы работы [17] установили, что способность сплавов к пассивации уменьшается с увеличением в сплаве концентрации кобальта. Если в сплавах содержится более 57% кобальта, то закономерности их растворения имеют много общего с ионизацией чистого кобальта.

Анализируя приведенные в литературе данные, можно констатировать, что систематические исследования анодного растворения никель-кобальтовых сплавов в солевых растворах отсутствуют, между тем изучение электрохимического растворения никель-кобальтовых сплавов при высоких плотностях тока представляет значительный интерес не только с теоретической, но и практической точки зрения.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Наиболее полные данные о закономерностях анодного растворения металлов и сплавов для раскрытия механизма их растворения и пассивации можно получить, используя потенциодинамический метод исследования.

Поляризация электродов осуществляется от электронного потенциостата ПИ 50-1.1, со скоростью развертки 3,2 В/мин и со скоростью вращения 1000 об/мин. Потенциал измерялся относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. Трудность в получении корректных результатов эксперимента заключается в сложности учета омического падения потенциала в слое электролита между исследуемым электродом и электродом сравнения. Для исключения омической составляющей из величины анодных потенциалов измерение потенциала проводилось с помощью капилляра Луггина-Габера (1–2 мм), сообщающегося с электродом сравнения и подводимого на близкое расстояние (0,7 мм) к исследуемому электроду. Подведение капилляра на более близкое расстояние нежелательно вследствие экранирования поверхности электрода самим капилляром. Рабочие электроды из исследуемых сплавов для потенциодинамических поляризационных измерений изготавливаются в виде стержней диаметром 3 мм, боковые грани которых изолируются тефлоном.

Для проведения поляризационных измерений применялась установка с вращающимся дисковым электродом. Электрод закреплялся на валу установки при помощи изолированного цапгового зажима и приводил-

ся во вращение с помощью электродвигателя постоянного тока, позволяющего плавно менять скорость вращения. Подвод тока к электроду осуществлялся на валу медным диском и графитовыми щеточками. Электрохимическая ячейка с установочными окнами для рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода закреплялась на крестовом столе с микрометрическими винтами, обеспечивающими взаимно-перпендикулярное перемещение ячейки в горизонтальном и вертикальном направлениях, что позволяло осуществлять подвод и точную установку капилляра на фиксированном расстоянии от поверхности исследуемого электрода. Перед испытанием каждого образца ячейку заправляли новым электролитом.

В условиях, имитирующих реальный процесс электрохимической обработки (ЭХО), определяли скорость съема и выход по току в зависимости от напряжения и величины межэлектродного зазора. Применялась специальная установка, представляющая собой ячейку из органического стекла. Между цилиндрическим катодом и анодом с диаметром торца 6 мм с помощью индикатора часового типа устанавливался требуемый зазор (с точностью до 0,01 мм), через который со скоростью 20 м/с прокачивался электролит методом вытеснения сжатым воздухом. С целью ограничения объемов электролита и количества операций по его заливке и сливу, а также создания наибольшей герметичности в установке с помощью трехпозиционного распределительного крана обеспечивается круговая циркуляция электролита. Изменением давления в системе создаются необходимые скорости прокачки электролита через межэлектродный зазор. В импульсном режиме определялись значения анодных потенциалов сплавов в условиях высокоскоростного растворения. При определенном напряжении регистрировали изменение тока в процессе ЭХО при постоянстве давления, фиксировали время обработки каждого образца. Перед ЭХО и после неё образцы взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

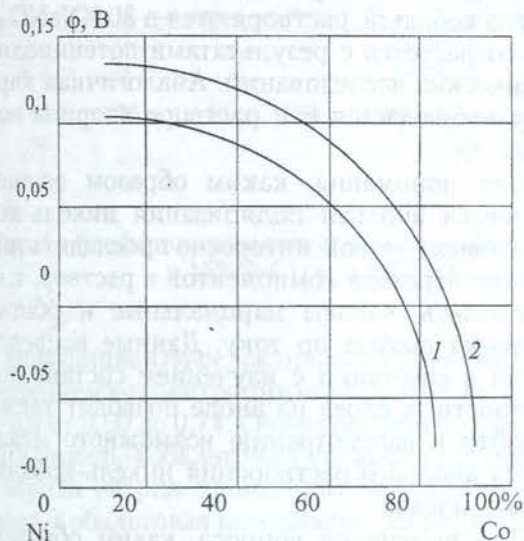
Для исследования закономерностей анодного растворения никель-кобальтовых сплавов применялись сплавы с различным содержанием кобальта и никеля, такие как 36 КНМ (где Со — 36%, Ni — 22,5%, Fe — 40,7%), ВПМ-2 (где Со — 33%, Ni — 20%, Fe — 37,86%), специально изготовленные сплавы,

где Co — 16% и 20%, остальное — никель. Согласно М. Хансену [18] никель-кобальтовые сплавы однофазные, образуют твердые  $\alpha$  фазы с гранцентрированной кубической решеткой.

С увеличением концентрации кобальта сплавы становятся более активными в растворах как хлорида, так и нитрата натрия. Хлорид ионы оказывают большее активирующее действие на никель-кобальтовые сплавы по сравнению с нитрат ионами, так как потенциалы сдвигаются в область более отрицательных значений (рис. 1). Следовательно, химический состав сплавов оказывает влияние на их коррозионную активность.

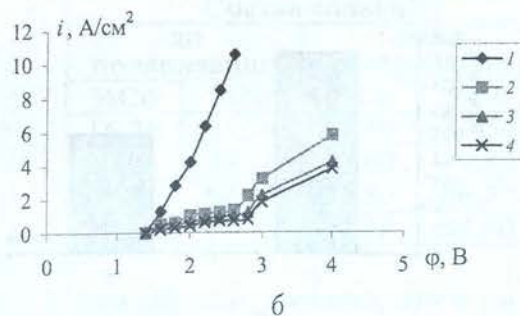
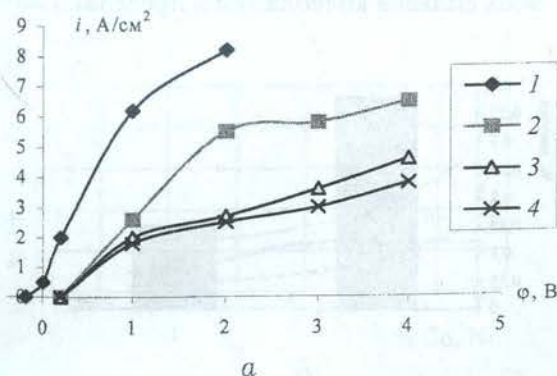
В еще большей мере следует ожидать влияния химического состава сплавов на их анодное растворение при высоких плотностях тока. Никель-кобальтовые сплавы различного состава анодно поляризовались в потенциодинамических условиях в растворах как хлорида, так и нитрата натрия (рис. 2).

Анодное растворение никель-кобальтовых сплавов в 15%-ном растворе NaCl происходит в активной области при потенциале  $-0,2$  и  $0,2$  В. Чем больше содержание кобальта в сплавах, тем при более отрицательных значениях плотности поляризующих токов происходит анодное растворение сплава. Предельные плотности тока при анодном растворении никеля и кобальта многие авторы [19–21] связывают с пересыщением прианодного слоя продуктами анодной поляризации. Для никель-кобальтовых сплавов при анодной поляризации в растворе хлорида натрия достижение предельных значений плотности тока обусловлено, возможно, также пересыщением прианодного слоя продуктами анодного растворения. С увеличением содержания кобальта в сплавах величина предельных токов повышается и появление области предельных токов наблюдается при более отрицательных значениях потенциалов, что обусловлено меньшей растворимостью основных солей никеля по сравнению с растворимостью



**Рис. 1.** Диаграмма «потенциал без тока—состав сплавов»: 1 — 30%NaNO<sub>3</sub> + 0,003%Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 2 — 15%NaCl + 0,003%CoCl, NiCl<sub>2</sub>

Предварительные данные по влиянию химического состава, природы анионов на анодное растворение можно получить, изучая изменение потенциалов без тока. Для быстрого достижения равновесия значений потенциалов без тока в исходные растворы (15%NaCl, 30%NaNO<sub>3</sub>) добавляли 0,003%-ные растворы солей никеля и кобальта. Примерно за 30 мин устанавливается постоянное или равномерно меняющееся значение электродного потенциала.



**Рис. 2.** Потенциодинамические поляризационные кривые никель-кобальтовых сплавов в 15%NaCl (а) и 30%NaNO<sub>3</sub> (б):

1 — 36 КНМ; 2 — ВПМ-2; 3 — 20% кобальта, остальное Ni; 4 — 16% кобальта, остальное Ni

солей кобальта. Поэтому предельный ток для сплавов с большей концентрацией кобальта имеет значительно более высокое значение по сравнению с предельными токами для сплавов с меньшими концентрациями кобальта.

В отличие от поляризации никель-кобальтовых сплавов в растворе хлорида натрия в растворе нитрата натрия все сплавы растворяются в транспассивной области. Потенциалы начала транспассивного растворения и значения токов поляризации также зависят от химического состава сплавов. Чем больше концентрация кобальта в сплаве, тем при более отрицательных значениях токов начинается транспассивное растворение сплавов.

В растворах нитрата натрия вследствие конкурирующей адсорбции  $\text{OH}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  ионов все сплавы мгновенно пассивируются при включении анодного тока. При более положительных значениях потенциалов анодное растворение никель-кобальтовых сплавов происходит вследствие того, что поверхностные оксиды анодно окисляются до соединений, где никель и кобальт имеют максимальную степень окисления (3+). Анодное растворение никель-кобальтовых сплавов в транспассивной области, возможно, связано с разрушением соединений никеля и кобальта в более высокой степени окисления (3+) и переходами ионов никеля и кобальта в раствор со степеню окисления 2+. Наблюдаемое явление обусловлено различной стабильностью соединений никеля и кобальта, а также величиной перенапряжения выделения кислорода. Перенапряжение выделения кислорода на кобальте выше по сравнению с перенапряжением кислорода на никеле.

Исследования анодного растворения никель-кобальтовых сплавов в растворах 15%NaCl и 30%NaNO<sub>3</sub> в условиях, моделирующих процесс ЭХО, показали, что ионизация происходит совершенно по-разному. Ин-

тересно сравнить скорости съема никель-кобальтовых сплавов при межэлектродном зазоре  $a = 0,1$  мм в зависимости от содержания кобальта в сплаве (рис. 3).

Выявлено, что с наибольшей скоростью съема сплавы, содержащие наибольшее количество кобальта, растворяются в 30%NaNO<sub>3</sub>, что согласуется с результатами потенциодинамических исследований. Аналогичная картина наблюдается и в растворе хлорида натрия.

Для понимания, каким образом осуществляется анодная поляризация никель-кобальтовых сплавов, интересно проследить динамику перехода компонентов в раствор, т. е. определить, каковы парциальные и общие значения выхода по току. Данные исследований в сочетании с изучением состава поверхностных слоев на аноде позволят также подойти к рассмотрению возможного механизма анодного растворения никель-кобальтовых сплавов.

Для выяснения вопроса, каким образом происходит ионизация никель-кобальтовых сплавов, проводилась поляризация сплавов следующих составов: 16,26%Co, 20,86%Co, 53,4%Co, 60,4%Co, 86,5%Co, остальное никель. Поляризация данных сплавов проводилась в гальваностатических условиях при различных плотностях тока в растворах хлорида и нитрата натрия. Плотность тока варьировалась от 0,2 до 20 А/см<sup>2</sup>.

Построение диаграммы коэффициентов селективности никеля и кобальта в зависимости от химического состава (рис. 4, а) позволяет установить, что они зависят от химического состава сплавов.

Коэффициенты селективности изменяются по-разному в зависимости от природы электролита. В растворе хлорида натрия коэффициенты селективности кобальта для всех сплавов колеблются в пределах 1,43–1,5,

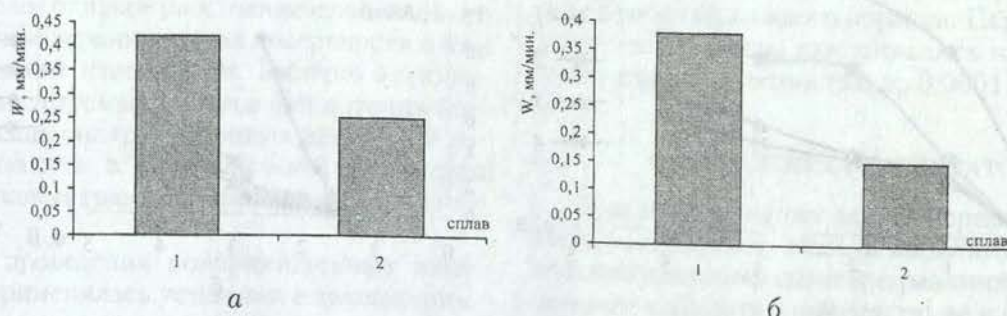
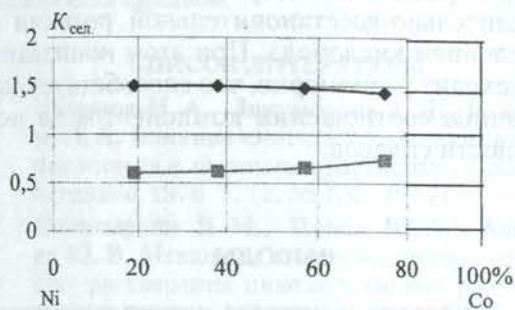
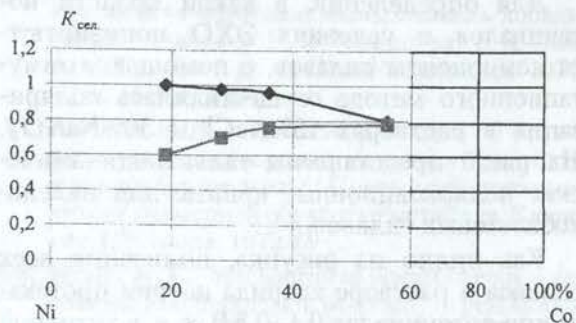


Рис. 3. Скорости съема ( $W$ , мм/мин) никель-кобальтовых сплавов при  $a = 0,1$  мм в 15%NaCl (а) и 30%NaNO<sub>3</sub> (б):  
1 — 36 КНМ; 2 — ВПМ-2



а



б

Рис. 4. Коэффициенты селективности кобальта и никеля в зависимости от химического состава сплавов в 15%NaCl (а) и 30%NaNO<sub>3</sub> (б): 1 – K<sub>сел.</sub> кобальта; 2 – K<sub>сел.</sub> никеля

а коэффициенты селективности никеля с увеличением концентрации его в сплаве повышаются от 0,60 до 0,74. Очевидно, при поляризации никель-кобальтовых сплавов в растворах хлорида натрия происходит накопление никеля. Кобальтовая компонента растворяется с более высокой скоростью.

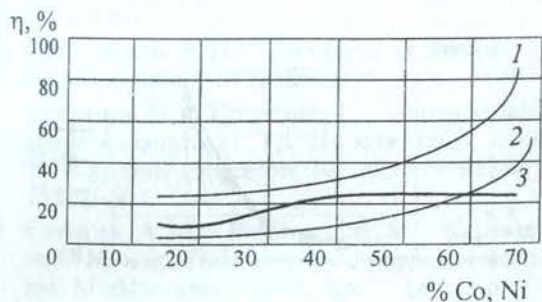
Совершенно иная картина наблюдается при растворении никель-кобальтовых сплавов в растворе нитрата натрия (рис. 4, б). Выявлено, что коэффициенты селективности как никеля, так и кобальта близки к единице.

Таким образом, природа анионов, взаимное влияние компонентов сплава, устойчивость поверхностных соединений, образующихся в процессе поляризации, способствуют в некоторых случаях селективному растворению того или иного компонента в сплаве. Причиной селективности перехода никеля в раствор при поляризации никель-кобальтовых сплавов является, возможно, большая метастабильность оксидов кобальта по сравнению с оксидами никеля.

Общая картина влияния химического состава на общий и парциальный выход хорошо просматривается из диаграммы состояния (рис. 5).

Для суждения о механизме высокоскоростного растворения никель-кобальтовых сплавов определялся состав поверхностных оксидов после ЭХО. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что пленки состоят из смеси оксидов никеля и кобальта различных степеней окисления: NiO, CoO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>2</sub>, CoO<sub>2</sub>. Чтобы определить, какие изменения в пограничном слое сплава наблюдаются после поляризации, проводился анализ поверхности после поляризации с помощью микроанализатора «Самеса». Определялся состав сплава до и после поляризации в растворах хлорида и нитрата натрия. Выявлено, что состав поверхностного слоя металла практически не меняется после поляризации в растворах нитрата натрия и обогащается никелем после анодной обработки в растворах хлорида натрия (таблица, условия поляризации:  $\varphi = 0,8$  В и  $\tau = 10$  с).

Таблица



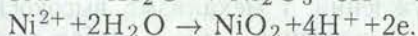
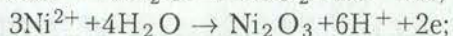
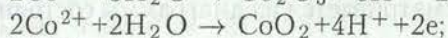
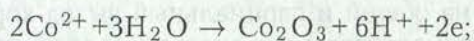
Состав сплава			
до поляризации		после поляризации	
%Co	%Ni	%Co	%Ni
16,26	83,74	15,50	84,50
20,86	79,14	20,60	79,40
35,75	64,25	33,80	66,20
38,25	61,75	37,40	62,60

Рис. 5. Зависимости общего и парциальных выходов по никелю и кобальту от химического состава сплавов в 30%-ном растворе нитрата натрия: 1 –  $\eta_{\text{спл}}$ ; 2 –  $\eta_{\text{Co}^{2+}}$ ; 3 –  $\eta_{\text{Ni}^{2+}}$

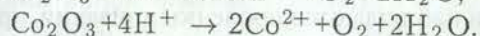
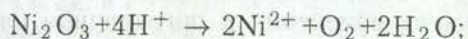
Таким образом, доказано, что в растворе хлорида натрия сплав растворяется селективно, так как накапливается никель в поверхностном слое, а в растворе нитрата натрия растворение происходит равномерно.

Для определения, в какой области потенциалов в условиях ЭХО ионизируются компоненты сплавов, с помощью коммутационного метода осуществлялась поляризация в растворах 15%NaCl и 30%NaNO<sub>3</sub>. На рис. 6 представлены гальванодинамические поляризационные кривые для никель-кобальтовых сплавов.

Как видно из рисунка, ионизация всех сплавов в растворе хлорида натрия протекает при потенциалах 0,4–0,8 В, т. е. в активной области, а в растворе нитрата натрия сплавы ионизируются в транспассивной области. Потенциал транспассивного анодного растворения никель-кобальтовых сплавов отвечает окислению ионов Co<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> в виде Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>2</sub>, CoO<sub>2</sub> по уравнениям:



Соединения Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>2</sub>, CoO<sub>2</sub> распадаются в результате протекания вторичной окислительно-восстановительной реакции в кислой среде анолита с выделением кислорода по реакциям:



Ионизация в растворах хлорида натрия происходит вследствие анодно-анионной активации хлорид ионами, сопровождающейся образованием множества питтингов, которые далее образуют сплошной питтинг. Процесс ионизации никель-кобальтовых сплавов в растворе нитрата натрия характеризуется тем, что растворение сопровождается окислением никеля и кобальта до кислородных соединений с высокими степенями окисления,

которые распадаются в результате вторичной окислительно-восстановительной реакции с выделением кислорода. При этом ионизация происходит равномерно, что способствует сохранению соотношения компонентов на поверхности сплавов.

## ВЫВОДЫ

1. В хлориде и нитрате натрия с увеличением концентрации кобальта происходит повышение плотности поляризующих токов.

2. Анодное растворение никель-кобальтовых сплавов в растворах хлорида натрия происходит в активной области, а в нитрате натрия — в транспассивной. Величина предельных токов также зависит от концентрации кобальта.

3. В растворах нитрата и хлорида натрия при  $a = 0,1$  мм скорость съема наибольшая для сплавов, где более высокое содержание кобальта.

4. Общий и парциальный выход по сплавам при поляризации в растворе нитрата натрия весьма зависит от плотности тока и химического состава сплава.

5. Вследствие селективности растворения никель-кобальтовых сплавов в растворе хлорида натрия в поверхностном слое наблюдается накопление никеля.

6. Процесс ионизации никель-кобальтовых сплавов в растворе нитрата натрия характеризуется тем, что растворение сопровождается окислением никеля и кобальта до кислородных соединений с высокими степенями окисления, которые распадаются в результате вторичной окислительно-восстановительной реакции с выделением кислорода.

7. Химический состав сплавов и природа электролита оказывают в значительной мере

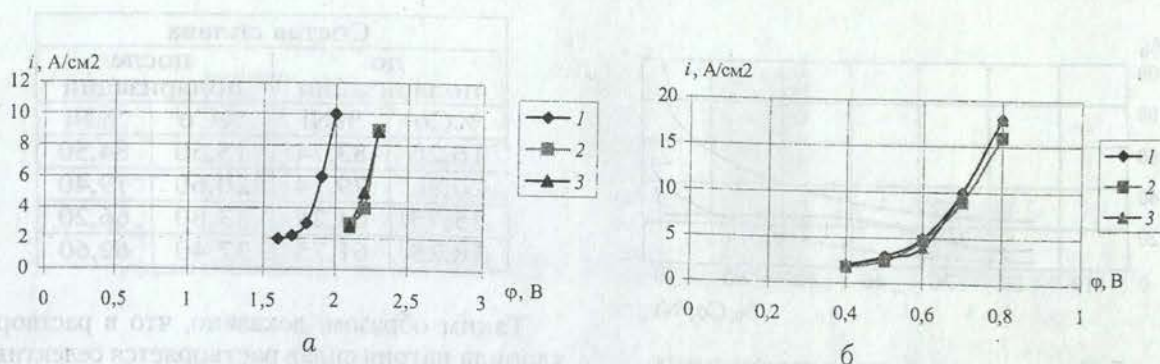


Рис. 6. Гальванодинамические поляризационные кривые в 15%NaCl (а) и 30%NaNO<sub>3</sub> (б) для сплавов следующих составов: 1 — 68,4%Co+31,6%Ni; 2 — 35,7%Co+64,3%Ni; 3 — 20,8%Co+79,2%Ni

влияние на характер ионизации никель-кобальтовых сплавов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Балашов Н. А., Закумбаева Г. Д., Бекетаева Л. А. Влияние анионов на анодное поведение никеля в щелочных растворах // Защита металлов. 1976. Т. 12, № 1. С. 39–41.
2. Колотыркин Я. М., Попов Ю. А., Алексеев Ю. В. Механизм влияния анионов на процесс растворения никеля в кислых растворах электролитов // Электрохимия. 1973. Т. 9. Вып. 5. С. 624–628.
3. Аржинтарь О. А., Дикусар А. И., Петренко В. И. Исследование анодного растворения никеля в растворах хлористого натрия с помощью вращающегося дискового электрода // Электрохимическая размерная обработка металлов. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 30–36.
4. Анодное растворение никеля в перемешиваемых растворах хлоридов применительно к размерной электрохимической обработке / А. Д. Давыдов, Б. Н. Кабанов, В. Д. Кашеев и др. // Физика и химия обработки материалов. М., 1970. № 7. С. 48–50.
5. Буне Н. Я., Колотыркин Я. М. Электрохимическое поведение никеля в серной кислоте в присутствии различных окислителей // Журнал физической химии. 1961. Т. 35, № 7. С. 1543–1551.
6. Иофа З. А., Ляховецкая Э. И., Шарифов К. А. Влияние галоидных ионов на адсорбцию органических катионов поверхностью железа // ДАН СССР. 1952. Т. 84, № 3. С. 543–546.
7. Datta M., Landbolt P. On the influence of electrolyte concentration, pH and temperature on surface brightening of nickel under FCM conditions // J. Applied Electrochemistry. 1977. № 3. P. 247–252.
8. Складаров А. Т., Колотыркин Я. М. Влияние окиси углерода на электрохимическое поведение никеля и железа // Электрохимия. 1965. Т. 1, вып. 3. С. 360–363.
9. Спиридонов О. С., Сапожников Р. П., Ведерников В. А. Методы фазового анализа сплавов на основе никеля. М.: Машиздат, 1964. 139 с.
10. Артемченко А. И. Физика и химия растворов. М.: Наука, 1972. 128 с.
11. Тикканен М., Тусминен Г. Анодное поведение кобальта // Тр. III междунар. конгр. по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т. 1. С. 492–503.
12. Сухотин А. М., Бодрова М. М., Карташова К. М. и др. Пассивность и коррозия металлов. М.: Машиздат, 1963. 75 с.
13. Ромашкан А. Д. Особенности анодного растворения металлов группы железа в электролитах, применяемых для их электрохимической обработки: Автореферат дис. ... канд. хим. наук. М., 1974.
14. Исследование некоторых физико-химических свойств термоокисленных никель-кобальтовых сплавов / И. И. Рясинцева, Е. К. Оше, А. М. Трунов и др. // Защита металлов. 1976. Т. 12, № 1. С. 74–76.
15. Кашеев В. Д., Ромашкан А. Д. О транс-пассивном растворении металлов при высоких плотностях тока // Новое в электрохимической размерной обработке металлов. Кишинев: Штиинца, 1972. 69 с.
16. Hesler K. E. Mechanism of electrochemical deposition and dissolution of cobalt, in perchlorate solutions // Z. Electrochem. 1962. P. 177–184.
17. Кроу У., Майер Дж. Поведение никель-кобальтовых сплавов при анодной поляризации в растворах серной кислоты // Тр. III междунар. конгр. по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. С. 504–513.
18. Хансен М., Андерко К. Структуры двухкомпонентных сплавов. М.: Metallurgizdat, 1962. Т. 2. С. 514–516.
19. Хирш Н. Б. Успехи физики металлов. М.: Metallurgizdat, 1960. С. 3.
20. Хойслер К. Э. Основные вопросы современной теоретической электрохимии. М., 1965. С. 45.
21. Лашко Н. Ф. Физико-химические методы исследования металлов. М.: Машиздат, 1953. Вып. 59. 35 с.

## ОБ АВТОРАХ



**Амирханова Наиля Анваровна**, профессор, зав. каф. общей химии УГАТУ. Дипл. химик (КГУ, 1962), канд. хим. наук, д-р техн. наук по технологии электрохимических производств (Москва, ВИАМ, 1985). Исследования в области электрохимической обработки.



**Квятковская Адель Станиславовна**, аспирантка по каф. общей химии УГАТУ. Дипл. химик-преподаватель (БГУ, 1997). Работает над диссертацией об анодном растворении никель-кобальтовых сплавов.



**Балянов Алексей Геннадьевич**, аспирант по каф. общей химии УГАТУ. Дипл. химик-преподаватель (БГУ, 1998). Работает над диссертацией о коррозионном поведении материалов с ультрамелкозернистой структурой.



ФЦП «Интеграция»

**Р.З.Валиев, И.В.Александров****Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией**

М.: Логос, 2000

272 с. Табл. 15. Ил. 138. Библиогр.: 414 назв.

Рецензенты: акад. РАН В.Е.Панин, проф. С.В.Добаткин

ISBN 5-88439-135-8

В последнее десятилетие большое внимание специалистов, занимающихся созданием и исследованием новых материалов, — физиков, материаловедов, механиков — вызвали наноструктурные материалы (НСМ). Эти материалы обладают уникальной структурой и свойствами и имеют непосредственный практический интерес. В них часто изменяются фундаментальные, обычно структурно-нечувствительные характеристики, такие как упругие модули, температуры Кюри и Дебая, намагниченность насыщения и др., что открывает перспективы улучшения существующих и создания принципиально новых конструкционных и функциональных материалов.

К наноструктурным относят поликристаллические материалы со средним размером зерен (или других структурных единиц) менее 100 нм. К настоящему времени разработано несколько методов получения таких материалов, большинство из них включает компактирование порошков. Данные методы явились основой многочисленных исследований структуры и свойств нанокристаллических и нанофазных материалов. Вместе с тем до сих пор существуют проблемы, связанные с сохранением некоторой остаточной пористости при компактировании, загрязнении образцов при подготовке порошков или их консолидации, увеличением геометрических размеров получаемых образцов, практическим использованием данных методов.

К счастью, многие из упомянутых проблем могут быть преодолены путем использования методов обработки, названной нами

интенсивной пластической деформацией (ИПД). Задачей методов ИПД является формирование наноструктур в массивных металлических образцах и заготовках путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров. Хорошо известно, что путем значительных деформаций при низкой температуре, например, в результате холодной прокатки или вытяжки, можно очень сильно измельчить структуру металлов. Создание таких наноструктур может быть осуществлено методами ИПД, позволяющими достичь очень больших деформаций при относительно низких температурах в условиях высоких приложенных давлений. Для реализации этих принципов были использованы и развиты специальные схемы механического деформирования, такие как интенсивное кручение под высоким давлением, равноканально-угловое прессование и др. Было показано, что большие объемные наноструктурные образцы и заготовки могут быть получены методами ИПД из самых различных металлов и сплавов, включая многие промышленные сплавы и интерметаллиды.

Настоящая книга рассматривает достижения и проблемы в получении объемных наноструктурных материалов методами ИПД, исследовании особенностей формируемых наноструктурных состояний и их эволюции при нагреве и внешних воздействиях. Особое внимание уделено необычным свойствам полученных материалов, многие из которых уникальны и весьма интересны для фундаментальных и прикладных исследований. Последнее подтверждается также примерами недавних работ, направленных на практи-

ческое использование полученных наноструктурных материалов. Дано также сравнение с результатами исследований НСМ, полученных другими методами.

Начало разработок и исследований наноструктурных ИПД материалов относится к концу 80-х — началу 90-х годов, когда Р.З.Валиевым с сотрудниками были опубликованы первые статьи, демонстрирующие возможность получения ультрамелкозернистых структур в массивных металлических образцах, используя методы интенсивной пластической деформации. Международный интерес к проблеме был стимулирован публикацией первого тематического сборника по данной тематике. Однако, несмотря на резко возросшее в последние годы количество публикаций, авторам представляется, что наиболее активное развитие этого научного направления еще впереди. Поэтому настоящую книгу мы рассматриваем как введение в новую научную область, лежащую на стыке физического материаловедения, физики и механики твердого тела, технологии обработки материалов и близкую по ряду решаемых вопросов к проблемам развитых пластических деформаций и физической мезомеханики материалов.

Материалы данной книги во многом базируются на результатах, полученных при непосредственном участии авторов и их сотрудников и выполненных в тесном взаимодействии с коллегами из Уфы, Томска, Екатеринбургa, Москвы, Санкт-Петербургa, Минска, а также из ряда зарубежных лабораторий США, Франции, Германии, Японии и других стран.