

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННОЙ СМЕСИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ Ni(II) ТИТАНОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2022 г. А. Ф. Дресвянников^{а,*}, М. Е. Колпаков^а, Е. А. Ермолаева^а

^а Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

*e-mail: alfedr@kstu.ru

Поступила в редакцию 21.06.2021 г.

После доработки 21.06.2021 г.

Принята к публикации 05.07.2021 г.

Биметаллическая система Ni–Ti получена в водном галогенидсодержащем растворе путем восстановления ионов Ni(II) на частицах металлического титана. Электрохимическими измерениями показано, что процесс условно может быть подразделен на три стадии: индукционный период, восстановление ионов Ni(II) и одновременная ионизация титана, установление динамического равновесия между окисленными и восстановленными формами никеля и титана. Методами растровой электронной микроскопии и оже-спектроскопии исследованы морфология и элементный состав поверхности (приповерхностной области) частиц. Установлено, что полученный в результате окислительно-восстановительного процесса осадок представляет собой мелкокристаллический порошок, состоящий из частиц неправильной (иррегулярной) формы, характеризующихся размерами преимущественно 50–100 мкм. Обнаружено, что образец состоит также из малых частиц и их агломератов разных размеров, характеризующихся диапазоном размеров от долей до нескольких десятков микрометров. Рентгенофазовым анализом показано преимущественное присутствие в синтезированных образцах металлических фаз α -Ni и α -Ti.

Ключевые слова: титан, никель, редокс-процесс, частицы иррегулярной формы, фазовый состав, оже-спектр

DOI: 10.31857/S004445372202008X

Сплавы на основе никеля и титана в последнее время привлекают значительное внимание благодаря их превосходным свойствам (высокая коррозионная стойкость, износостойкость, биосовместимость, отличные механические свойства), а также особым функциональным характеристикам – эффект памяти формы и сверхэластичность [1–3].

Изготовление сплавов Ni–Ti осуществляется различными методами, при этом наиболее распространено литье. Однако нежелательное последствие такой технологии проявляется в виде повышения уровня примесей (особенно кислорода) из-за высокой температуры обработки. Кроме того, в процессе литья в структуре легко образуются микро- и макросегрегации [4], а также нежелательная низкотемпературная фаза NiTi₂, приводящая к ухудшению механических свойств изделий [1]. Еще одна проблема при литье – необходимость последующей обработки для получения деталей окончательной формы [1]. Сплавы Ni–Ti получают, кроме использования металлургических приемов, преимущественно, с

помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5] и механохимическим методом [6]. Используют также способы спекания смеси микроразмерных порошков никеля и титана при 500–650°C [7] и искрового плазменного спекания (SPS) [8]. При этом традиционно применяют порошки металлов, полученные металлургическими методами.

В настоящее время создаются малозатратные способы получения дисперсных прекурсоров интерметаллических систем [9], в том числе и на основе процессов восстановления ионов металлов до элементного состояния в водных растворах [10, 11]. Осаждению металла из водных растворов препятствует образование устойчивой оксидной пленки на поверхности титана, для дестабилизации которой в электролит вводится плавиковая кислота [12]. Более дефектной, а, следовательно, более проницаемой для ионов раствора, является оксидная пленка на микрочастицах титана [12]. Кроме того, использование микроразмерного титана в качестве восстановителя позволяет получать наноструктурированные полиметалличе-

ские системы, которые, как правило, характеризуются более низкими температурами плавления по сравнению с массивными аналогами, что важно при получении материалов методами спекания и аддитивных технологий.

Цель данной работы – изучение возможности получения бинарного металлического прекурсора Ni–Ti путем выделения никеля на поверхности дисперсного титана в водных галогенидсодержащих растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе использована возможность использования отработанных технологических растворов, содержащих ионы никеля (II) в качестве исходного сырья для получения прекурсоров бинарных сплавов Ni–Ti. Применяли модельные растворы на основе хлорида никеля (II), имитирующие жидкие технологические среды. Предлагаемый подход основан на окислительно-восстановительной реакции, протекающей с участием ионов никеля(II) и дисперсного титана в галогенидсодержащих водных растворах. При этом движущей силой процесса служит максимальная разность потенциалов восстанавливаемого металла (никеля) и восстановителя (высокодисперсного титана), которая в водной среде реализуется при низких значениях pH.

Исследования проводили с использованием $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации не ниже “х.ч.”. Эксперименты проводили с образцами дисперсного титана марки ПТК-1 (75 ± 25 мкм) с удельной поверхностью $0.5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Мольное соотношение Ti : Ni в реакционной смеси составляло 1.5 : 1 в присутствии фтороводородной кислоты с концентрацией 0.1 М. Процесс проводили при постоянном перемешивании. Полученный осадок отделяли магнитной сепарацией от маточного раствора, промывали бидистиллятом до нейтральной среды, этанолом и сушили под вакуумом при 80°C .

Электрохимические измерения проводили в процессе восстановления ионов никеля (II) дисперсным титаном в химическом стакане из полипропилена. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве индикаторного – платиновый проволочный электрод. Исследования выполняли с помощью импульсного потенциостата Р-30IM. Значения потенциала платинового электрода в реакционной смеси приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

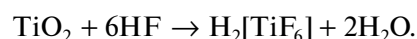
Образцы исследовали рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра S1 TITAN (Bruker) и рентгенофазовым методом на многофункциональном дифрактометре Rigaku Smart Lab для получения информации об элементном и фазовом составех. При расшифровке рентгенов-

ских дифрактограмм использовали базу данных PDF-2. Полнопрофильный анализ дифрактограмм проводили с помощью программного пакета PDXL-2. Уточнение параметров кристаллической решетки, а также микроструктурных параметров (размера ОКР, величины микронапряжений) осуществляли после полнопрофильного описания экспериментальной дифрактограммы.

Оже-спектры синтезированного дисперсного материала получали с использованием спектрометра JAMP 9510F (“JEOL”, Япония). Выбор зон поверхности частиц для проведения элементного анализа производили по растровым электронно-микроскопическим изображениям.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что из растворов, содержащих Ni(II) и плавиковую кислоту, никель способен восстановиться до элементного состояния с высокой скоростью, взаимодействуя с активированным фторид-ионами дисперсным титаном. Использование плавиковой кислоты позволяет частично растворить поверхностную оксидную пленку с образованием комплексов $[\text{TiF}_6]^{2-}$ по реакции:



При этом также выделяется водород, который частично поглощается и накапливается, как металлом основы, так и формирующимся осадком. Атомарный водород содействует, по крайней мере, частичному восстановлению ионов никеля.

О полноте протекающего процесса выделения элементного никеля можно косвенно судить по зависимости “потенциал – время”, снятой на платиновом электроде, погруженном в реакционную смесь. На рис. 1 показана зависимость потенциала платинового электрода от времени в процессе осаждения элементного никеля на частицах дисперсного титана. График условно состоит из трех участков, соответствующих основным этапам процесса: I – индукционный период, соответствующий трансформации оксидной пленки на поверхности частиц титана; II – восстановление ионов Ni(II), содержащихся в растворе, и одновременная ионизация титана; III – торможение редокс-процесса и установление динамического равновесия между окисленными и восстановленными формами никеля и титана. Заторможенность реакции на начальной стадии связана с формированием на частицах устойчивых поверхностных слоев новой фазы (никеля), которые на последующих стадиях процесса проявляют автокаталитическое действие.

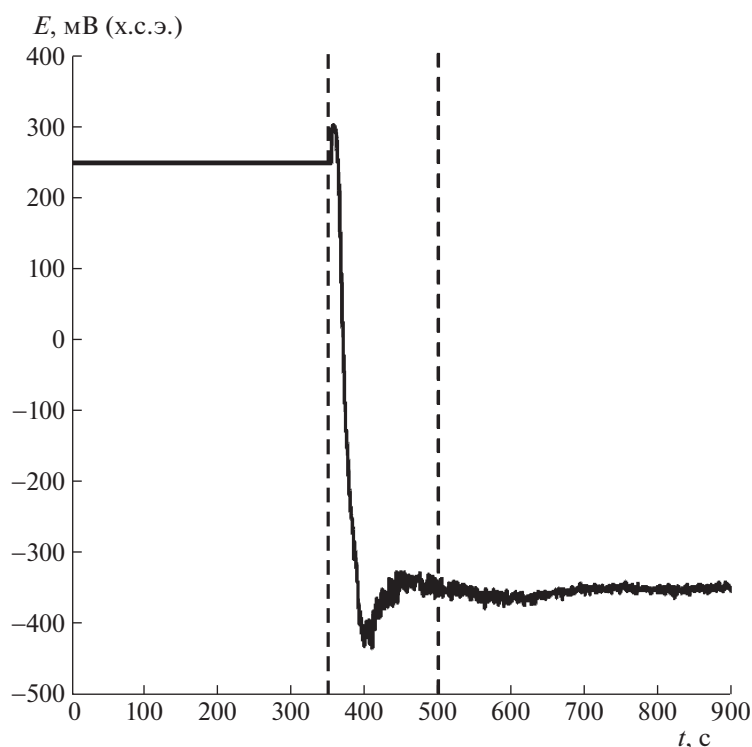
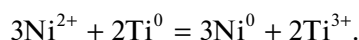
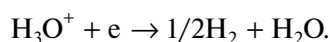


Рис. 1. Зависимость потенциала платинового электрода, погруженного в реакционную смесь, от времени протекания процесса.

Следует заметить, что исследуемый редокс-процесс сопровождается достаточно сильным разогревом реакционной смеси (до 90–95°C), что также вносит вклад в изменение потенциала платинового электрода. Редокс-процесс в брутто-форме можно представить следующим образом:



При этом, опираясь на современные представления, можно считать, что он протекает стадийно. Последнее связано с последовательным (стадийным) переносом электронов. Кроме того, имеет место сопряженное выделение водорода:



Полученный в результате окислительно-восстановительного процесса осадок представляет собой мелкокристаллический порошок (рис. 2а), состоящий из частиц неправильной (иррегулярной) формы, характеризующихся размерами преимущественно от 50 до 100 мкм. Размер “хлопьеобразных” частиц и агломератов на их основе (рис. 2б) — от долей мкм (мелкие частицы) до нескольких десятков мкм (агломераты).

Из табл. 1, в которой представлены результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца, следует, что количественный состав исследуемого объекта представлен элементами Ni и Ti, а также незначительным количе-

ством примесей, изначально входящих в состав реагентов. По результатам локального анализа, представленным на рис. 3, можно констатировать, что поверхность частиц обогащена элементами: Ti и Ni. Оже-пик кислорода связан преимущественно с оксидной пленкой на частицах титана. Элементы C, S входят в состав адсорбированных поверхностью образца молекул атмосферных газов. Анализ распределения элементов по глубине, полученного методом оже-спектроскопии, указывает на тот факт, что кислород присутствует преимущественно на поверхности титана (рис. 4).

На рис. 5 представлены результаты рентгеновской дифрактометрии исследуемого образца. Установлено, что данный образец представлен двумя фазами — элементными никелем и титаном. Результаты проведенного полнопрофильного анализа представлены в табл. 2. Можно конста-

Таблица 1. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа синтезированного образца

Элемент	Содержание, мас. %
Ni	53.68
Ti	45.72
Σ (Zr, Co, S, Mo, Sn, Cu)	0.60

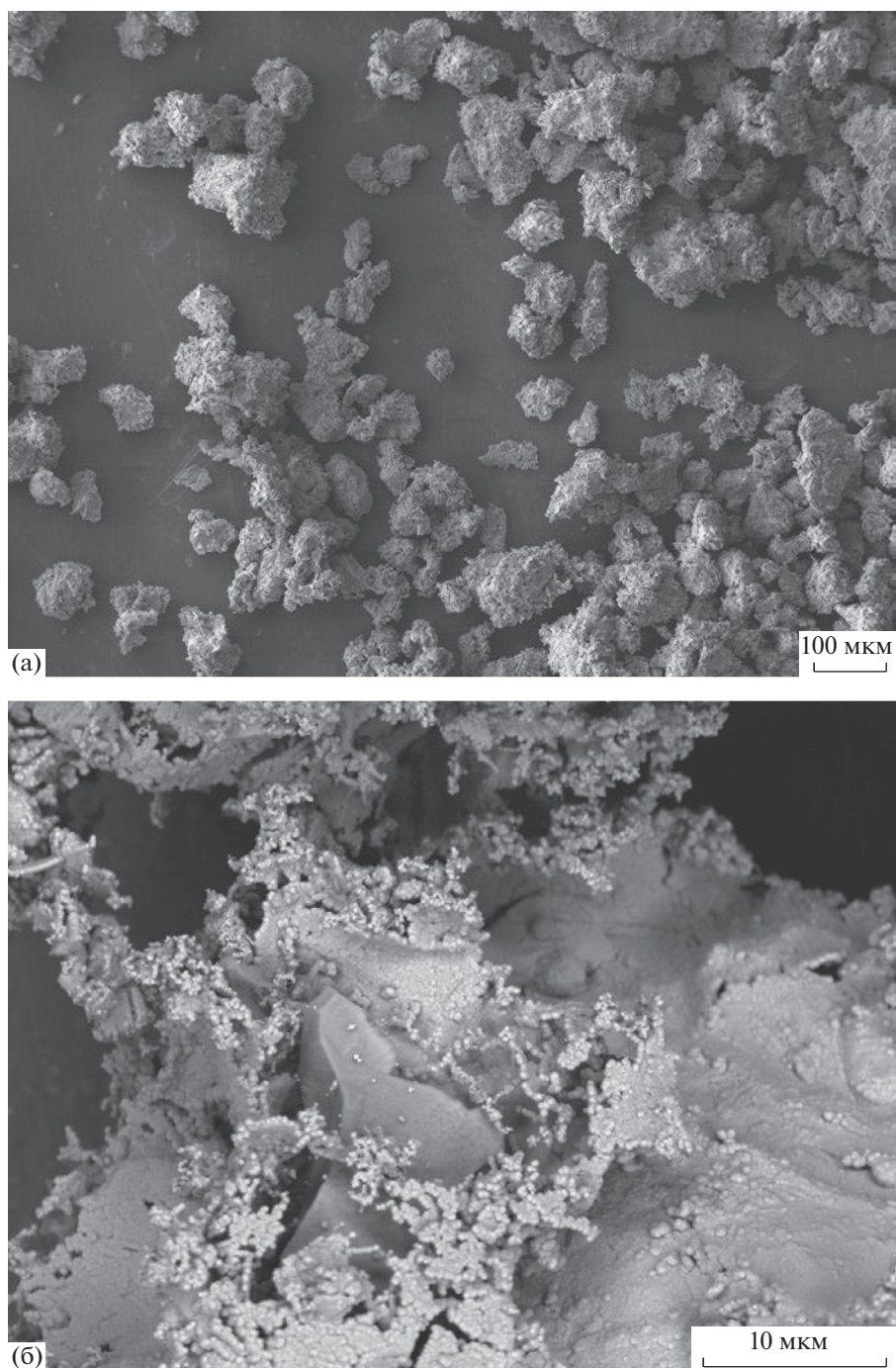
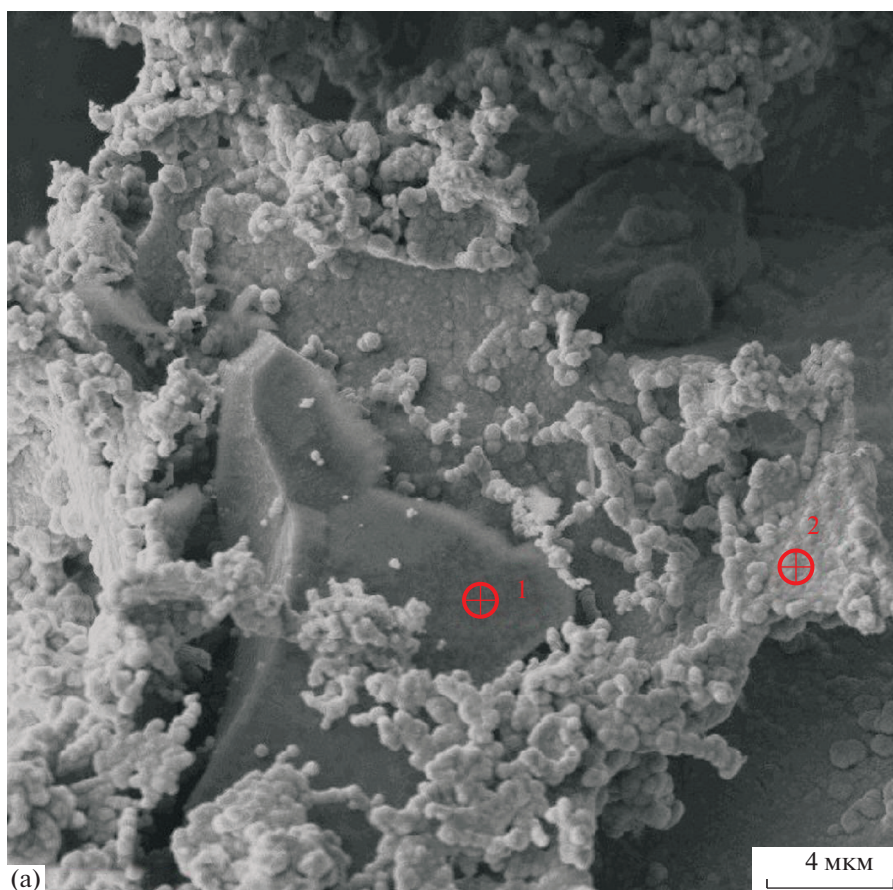


Рис. 2. Микрофотографии частиц системы Ni–Ti при различном увеличении: а – $\times 100$; б – $\times 2500$.

тировать также, что полученные образцы содержат не более 1% оксидной фазы. Последнее, по всей вероятности, связано с сопряженной реакцией выделения водорода, сопровождающей окисление титана в водном растворе. Насыщение водородом реакционной смеси и осадка создает восстановительную среду, позволяющую проводить синтез без дополнительного обескислоривания раствора.

Следует отметить, что предварительные эксперименты продемонстрировали возможность использования полученной системы Ni–Ti в качестве предшественника объемных материалов, формируемых методами порошковой металлургии и аддитивных технологий.

Таким образом, в результате экспериментальных исследований показана возможность синтеза бинарных металлических систем Ti–Ni в водных



(a)

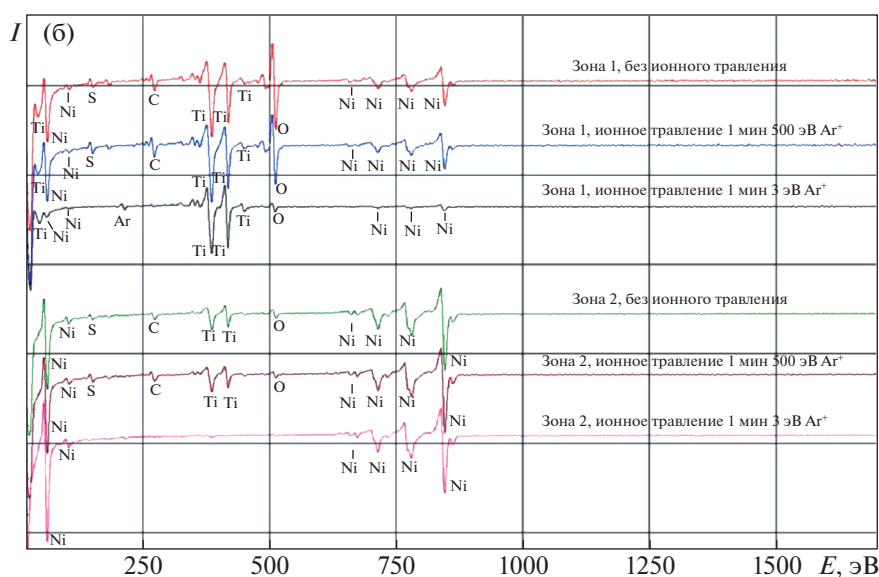


Рис. 3. РЭМ-изображение частиц дисперсной системы Ni-Ti (a) и соответствующие оже-спектры поверхности в выбранных зонах (б).

растворах посредством редокс-процесса, протекающего между ионами никеля (II) и микрочастицами титана в присутствии фтористоводородной кислоты. Установлено, что процесс протека-

ет в течение короткого времени (5–6 мин) и сопровождается разогревом реакционной смеси до температуры 90–95°C. Косвенно о протекании процесса можно судить по зависимости потенци-

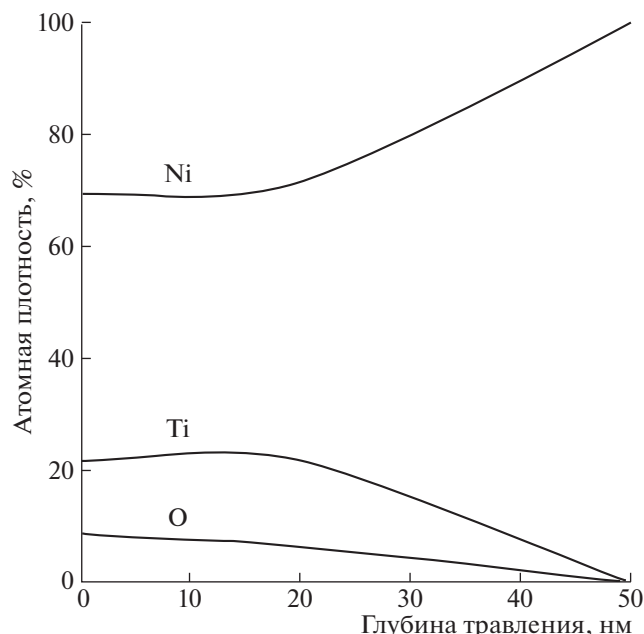


Рис. 4. Профиль приповерхностного слоя частиц системы Ni–Ti по результатам локального анализа методом оже-спектроскопии.

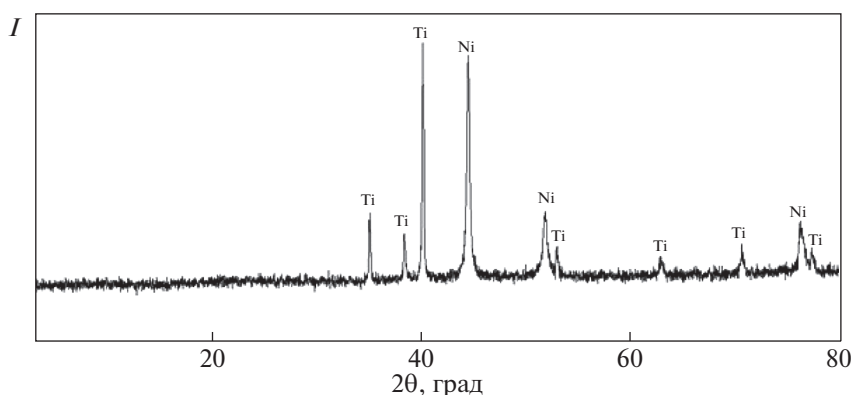


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма синтезированного образца дисперсной системы Ni–Ti.

ала от времени платинового электрода, погруженного в реакционную смесь.

Результат редокс-процесса – формирование бинарной металлической системы Ti–Ni, состоящей из α -Ti с гексагональной плотноупакован-

ной решеткой и α -Ni с кубической гранецентрированной решеткой. Соотношение этих фаз в бинарной системе легко регулируется путем изменения концентрации исходных реагентов. При этом можно констатировать, что фаза α -Ni

Таблица 2. Результаты полнопрофильного анализа дифрактограммы образца Ni–Ti

Характеристика	α -Ti, <i>P63/mmc</i> (194), ICDD PDF-2 00-005-0682	α -Ni, <i>Fm3m</i> (225), ICDD PDF-2 01-078-7533
Размер ОКР, нм (метод, основанный на формуле Каглиоти)	46.13 ± 0.13	107.50 ± 4.20
Величина микронапряжений, % (метод, основанный на формуле Каглиоти)	0.10 ± 0.04	0.35 ± 0.04
Уточненные параметры кристаллической решетки, нм	$a = 0.295$ $c = 0.468$	$a = 0.353$
Содержание, мас. % (метод корундовых коэффициентов)	40	60

характеризуется более значительными микронапряжениями по сравнению с α -Ti, что может повлиять на форму кристаллитов данной биметаллической системы, в особенности, при ее высокотемпературной трансформации.

При выполнении работы использовано оборудование ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” ФГБОУ ВО “КНИТУ”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Parvizi S., Hashemi S.M., Asgarinia F. et al.* // Prog. Mater. Sci. 2020. V. 117. Article ID100739. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100739>
2. *Qiu P., Gao P., Wang S. et al.* // Corros. Sci. 2020. V. 175. Article ID108891. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108891>
3. *Farvizi M., Akbarpour M.R., Yoon E.Y., Kim H.S.* // Met. Mater. Int. 2015. V. 21. № 5. P. 891. <https://doi.org/10.1007/s12540-015-5098-y>
4. *Ternik P., Rudolf R.* // Int. J. Simul. Model. 2016. V. 15. № 3. P. 522. [https://doi.org/10.2507/IJSIMM15\(3\)11.360](https://doi.org/10.2507/IJSIMM15(3)11.360)
5. *Gunther V., Yashenchuk Y., Chekalkin T. et al.* // Adv. Powder Technol. 2019. V. 30. № 4. P. 673. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.12.011>
6. *Nobuki T., Crivello J.-C., Cuevas F., Joubert J.-M.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. № 21. P. 10770. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.203>
7. *Novak P., Pokorny P., Vojtech V. et al.* // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 155. P. 113. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.02.007>
8. *Farvizi M., Javan M.K., Akbarpour M.R., Kim H.S.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 13. P. 15981. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.025>
9. *Коч К., Овидько И.А., Сил С., Венрек С.* Конструкционные нанокристаллические материалы. Научные основы и приложения / Пер. с англ. под ред. М.Ю. Гуткина. М.: Физматлит, 2012. 447 с.
10. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.* // Журн. физ. химии. 2018. Т.92. № 5. С.737.
11. *Barbat N., Zangeneh-Madar K.* // Advanced Powder Technology. 2018. V. 29. № 4. P. 1005. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.01.019>
12. *Дресвянников А.Ф., Колпаков М.Е.* // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87, № 5. С. 869.