



Пинчук С.И. /д.т.н./, Внуков А.А., Белов И.Б.
НМетАУ
Баскевич А.С.
УДХТУ

Ляшков А.Ю. /к.ф.-м.н./
ДНУ им. О. Гончара
Омельчук А.Р.
ООО «Станколит»

Влияние технологических параметров химического осаждения на свойства нанокристаллического оксида цинка

Приведены результаты исследований влияния технологических параметров химического осаждения оксида цинка на его удельную электропроводность и энергию активации электропроводности. Наиболее высокими электрофизическими свойствами обладает порошок ZnO синтезированный с использованием $ZnCl_2$ и NaOH. Ил. 2. Табл. 2. Библиогр.: 7 назв.

Ключевые слова: химическое осаждение, энергия активации, электропроводность, оксид цинка

The results of studies of the effect of process parameters of chemical precipitation of zinc oxide on its electrical conductivity and the activation energy of electrical conductivity. Most physical properties has high ZnO powder synthesized using $ZnCl_2$ and NaOH.

Keywords: chemical precipitation, activation energy, electrical conductivity, zinc oxide

Введение

Созданию и изучению свойств материалов на основе оксида цинка уделяется значительное внимание исследователей во всем мире. Высокий интерес к оксиду цинка связан с уникальными электрофизическими свойствами данного материала [1]. Оксид цинка является широкозонным полупроводником. Он может быть использован в качестве компонента газовых сенсоров, прозрачных полупроводников, солнечных батарей, полупроводниковых и пьезоэлектрических устройств [2].

С точки зрения разработчиков газовых сенсоров, наибольшим потенциалом обладают нанокристаллические материалы с высокой удельной электропроводностью, с размерами нанокристаллов от нескольких единиц до десятков нанометров [3].

Известны различные способы изготовления дисперсного ZnO: сжигание паров цинка в кислороде, термическое разложение соединений Zn, окислительный отжиг сульфида цинка, гидротермальный синтез и т.д. Недостатком всех перечисленных методов является недостаточная химическая чистота полученного оксида цинка и большой размер частиц (выше 800 нм) [2-5].

Эффективным способом получения порошка ZnO является метод химического осаждения. Важным преимуществом этого метода является возможность получения химически чистых наноразмерных частиц оксида. Это дает возможность значительно повысить эксплуатационные характеристики многих видов изделий.

В публикации приведены результаты исследований степени и характера влияния исходных цинк-содержащих материалов и осаждающих веществ на удельную электрическую проводимость синтезированного методом химического осаждения порошка оксида цинка, а также режима спекания на эти свой-

ства спеченных изделий из него.

Методика эксперимента

Образцы порошка оксида цинка синтезировали методом жидкофазного химического осаждения. В качестве исходного цинк-содержащего вещества использовали 0,25 М водные растворы $ZnSO_4$ и $ZnCl_2$. Вещества-осадители – 0,5 М водные растворы NaOH, NH_4OH и LiOH. (табл. 1). Процесс осаждения происходил при pH = 7.

В табл. 1 приведены составы (и шифры) рабочих сред при синтезе порошка ZnO. Полученный порошок, после промывки и сушки, прокаливали в течение 2 ч. в атмосфере воздуха при температуре 400 °С. Прессовки в виде таблеток диаметром $d = 11,4$ мм и высотой $h = 3$ мм для последующих исследований получали при давлении $P = 1$ т/см². Таблетки спекали в атмосфере воздуха при температурах 900, 1000, 1100 °С. Длительность процесса спекания 2 ч.

Таблица 1. Исходные материалы и свойства полученных из них порошков ZnO

№	Исходный раствор		Размер кристаллитов, нм	Степень микронапряжений	Плотность дислокаций, см ⁻²
	Химический состав				
1	$ZnCl_2$	+LiOH	84,9	$3,41 \cdot 10^{-4}$	$9,06 \cdot 10^{10}$
2	$ZnSO_4$	+ NH_4OH	52,8	$5,55 \cdot 10^{-4}$	$23,4 \cdot 10^{10}$
3	$ZnSO_4$	+LiOH	57,8	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$19,5 \cdot 10^{10}$
4	$ZnCl_2$	+ NH_4OH	89,3	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$8,19 \cdot 10^{10}$
5	$ZnSO_4$	+NaOH	55,7	$5,1 \cdot 10^{-4}$	$21,1 \cdot 10^{10}$
6	$ZnCl_2$	+NaOH	89,3	$1,11 \cdot 10^{-4}$	$8,19 \cdot 10^{10}$

Фазовый состав и размер частиц порошка исследовали методом рентгеновского фазового анализа (РФА) [6].

Удельную электропроводность прессовок измеряли методом моста переменного тока [7].

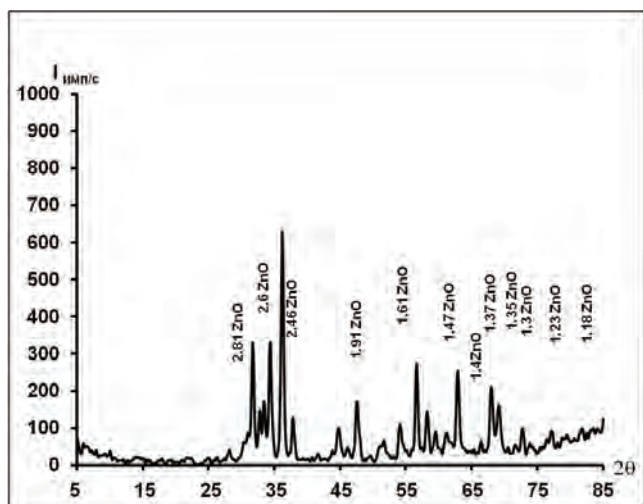


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма порошков ZnO, полученных из раствора

Результаты исследований

Результаты РФА свидетельствуют о присутствии в структуре всех синтезированных порошков преимущественно фазы ZnO (рис. 1).

Методом РФА определены размер кристаллитов, степень микронапряжений и плотность дислокаций в порошках [6]. Как видно из приведенных в табл. 1 данных, при использовании в качестве исходного материала ZnSO₄ получаются порошки с существенно более мелкими частицами, чем из ZnCl₂. Такие порошки являются перспективными для последующего легирования (допирования) атомами переходных металлов с целью формирования ферромагнитных свойств.

По результатам измерений была рассчитана энергия активации электропроводности спеченных образцов из синтезированных порошков ZnO. В соответствии с уравнением Аррениуса (1), энергия активации E_a определяется как тангенс угла наклона линии, описывающей зависимость логарифма величины электропроводности $\ln \sigma$ от обратной абсолютной температуры ($1/T$) (рис. 2а-в).

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}, \quad (1)$$

где σ и σ_0 - электрическая проводимость при температурах T и 0 K, соответственно; k - постоянная Больцмана.

В табл. 2 приведены значения энергии активации электропроводности порошков, синтезированных из растворов 1-6 (табл. 1).

Таблица 2. Значения энергии активации E_a электропроводности порошков ZnO, эВ

Исходный раствор N	Температура спекания, °C		
	900	1000	1100
1	0,316	0,241	0,271
2	0,347	0,601	0,305
3	0,405	0,217	0,239
4	0,271	0,360	0,366
5	0,322	0,286	0,198
6	0,374	0,607	0,942

Приведенные на рис. 2 и в табл. 2 данные свидетельствуют о том, что значение энергии активации электропроводности синтезированного порошка ZnO зависит от выбора исходных материалов для синтеза порошка и режима спекания прессовок. Наибольшей энергией активации обладают, спеченные при 1100 °C, образцы из оксида ZnO, полученного при использовании ZnCl₂ и NaOH.

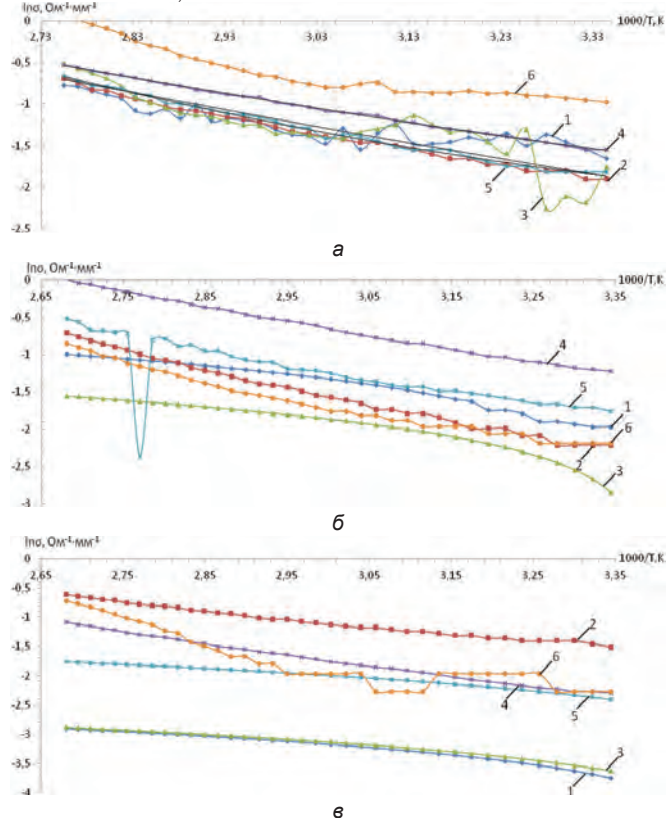


Рис. 2. Графики зависимостей удельной электропроводности ZnO от обратной температуры при испытаниях образцов спеченных при температурах, °C: 900(а), 1000(б), 1100(в)

Выводы

Исследовано влияние исходных материалов и режима спекания на электропроводность нанокристаллического оксида цинка. При использовании ZnCl₂ в качестве исходного цинксодержащего материала, для синтеза порошка ZnO методом химического осаждения и использовании NaOH в качестве осадителя достигается наиболее высокие значения удельной электропроводности порошка ZnO и спеченных изделий из него.

Библиографический список

1. S.J. Pearton et al. Recent progress in processing and of ZnO // Progress in materials science. - 2005. - Vol. 50. - P. 293-340.
2. By Won II Park et al. ZnO nanorod logic circuits. Advanced materials. - 2005. - Vol. 17. - P. 1393-1397.
3. Ролдугин В.И. Квантоворазмерные металлические коллоидные системы // Успехи химии. - 2000. - Т. 69. - № 10. - С. 899–923.
4. Chorley R.W., Lednor P.W. Synthetic routes to high-surface area non-oxide materials // Advanced Mater. - 1991. - V. 3 - № 10. - P. 474-485.

5. Kamat P.V., Patrick B. Photophysics and photochemistry of quantized zinc oxide colloids // J. Phys. Chem. - 1992. - V. 96. - № 16. - P. 6829–6834.

6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ.: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.

7. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. - М.: Наука, 1973. - 128 с.

Поступила 05.12.2013

УДК 669.15 – 194.018.26: 621:7.073: 669.017

Бобырь С.В. /д.т.н./, Дёмина Е.Г. /к.т.н./
ИЧМ НАН Украины

Производство

Беседнов С.В., Стрижко О.Д.
ПАО «ИНТЕРПАЙП НТЗ»

Влияние химического состава, твёрдости и типа поверхностных дефектов на стойкость штампов прессы 10 000 тонн из низколегированных сталей

Выполнена оптимизация химического состава сталей 20ХФА и 15ХСТ, позволяющая повысить стойкость штампов прессы 10 000 тонн колёсопрокатной линии ПАО «ИНТЕРПАЙП НТЗ». Установлено влияние твёрдости и типа дефектов на эксплуатационную стойкость штампов из исследуемых низколегированных сталей. Показано, что применение низколегированных сталей 15ХСТ и 20ХФА обеспечивает высокий уровень эксплуатационной стойкости штампов горячего деформирования. Ил. 4. Табл. 4. Библиогр.: 9 назв.

Ключевые слова: штамп горячего деформирования, низколегированная сталь, микроструктура, стойкость

The chemical composition of steels 20ХФА and 15ХСТ has been optimized. It has improved the durability of dies of the press 10 000 tons of JSC «INTERPIPE» railway-wheel rolling line. The effect of hardness and fracture type on the service durability of dies of the press 10 000 tons has been established. It has been shown that the use of low-alloyed steels 20ХФА and 15ХСТ ensures the high level of service durability, reliability and reliability under the right operating conditions.

Keywords: hot-working die, low-alloyed steel, microstructure, durability

Повышение производительности кузнечнопресового оборудования находится в прямой зависимости от увеличения стойкости штампового инструмента. Стойкость штампов – один из показателей экономической эффективности горячей штамповки. Расходы на штамповый инструмент составляют в среднем 15–30 % от стоимости поковок. Поэтому проблема повышения надёжности и эксплуатационной долговечности инструмента горячего деформирования является актуальной.

Типы разрушения штампового инструмента достаточно подробно рассмотрены Тылкиным М.А., разработаны рекомендации для повышения долговечности инструмента [1]. Однако чтобы ими воспользоваться, необходимо знать каковы условия работы конкретного штампа, зависящие от геометрии гравюры, свойств и температуры деформируемого металла.

В процессе эксплуатации в формовочных штампах формируются остаточные напряжения порядка 200 МПа, при этом температура разогрева рабочих поверхностей в момент контакта с разогретой стальной заготовкой составляет 400–500 °С. Существуют также сведения, что тонкие слои инструмента коротковременно разогреваются до 700–800 °С [2]. В отдельных точках поверхности перепад температур может

быть весьма существенным, что вместе с циклическим характером изменения температуры приводит к появлению трещин разгара. Поэтому решение проблемы повышения стойкости штамповой оснастки предопределяет, с одной стороны, оптимизацию состава стали, а с другой, установление закономерностей процессов разрушения материала штампа, работающего в условиях циклически меняющихся температурных и силовых нагрузений.

Целью данной работы является исследование влияния химического состава, твёрдости и типа дефектов на стойкость штампов горячего деформирования прессы 10 000 т колёсопрокатной линии ПАО «ИНТЕРПАЙП НТЗ».

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использовали образцы штампов из низколегированных сталей, химический состав которых представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав исследуемых сталей

Марка стали	Содержание элементов, % масс.							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	V	Ti	Al
20ХФА	0,14	0,30	0,55	0,60	0,05	0,058	0,018	0,026
15ХСТ	0,13	0,44	0,51	0,69	0,07	-	0,031	0,023

© Бобырь С.В., Дёмина Е.Г., Беседнов С.В., Стрижко О.Д., 2014 г.