



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov







Получение покрытий с высокой инфракрасной излучательной способностью





Вячеслав Сирота^{1, a, *}, Сергей Зайцев^{1, b}, Михаил Лимаренко^{1, c}, Дмитрий Прохоренков^{1, d},
 Михаил Лебедев^{1, e}, Антон Чуриков^{1, f}, Алексей Даньшин^{2, g}



¹ Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, ул. Костюкова, 46, г. Белгород, 308012, Россия

² ОАО «Шебекинский машиностроительный завод», ул. Октябрьская, 11, г. Шебекино, 309290, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0003-4634-7109>,  zmas36@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0003-0122-1908>,  sergey-za@mail.ru;

^c  <https://orcid.org/0000-0001-6699-6910>,  mclam@mail.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0002-6455-8172>,  bstu-cvt-sem@yandex.ru;

^e  <https://orcid.org/0000-0003-3194-9238>,  michaell1987@yandex.ru; ^f  <https://orcid.org/0000-0002-1829-2676>,  churikov.toni@mail.ru;

^g  <https://orcid.org/0009-0009-6998-8241>,  aldans@mail.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 629.7.023.224

История статьи:

Поступила: 13 декабря 2023

Рецензирование: 26 февраля 2024

Принята к печати: 20 марта 2024

Доступно онлайн: 15 июня 2024

Ключевые слова:

Детонационное напыление
 Покрытие с высоким коэффициентом излучения

Финансирование

Исследования выполнены в рамках Комплексного проекта № 30/22 от 12.10.22 г. в рамках Соглашения № 075–11–2023–017 от 13.02.2023 г. «Создание высокотехнологичного производства композиционных режущих элементов машин и теплового оборудования для переработки продукции сельскохозяйственной отрасли».

Благодарности

Исследования выполнены на оборудовании Центра высоких технологий БГТУ им В. Г. Шухова.

АННОТАЦИЯ

Введение. Одним из перспективных современных способов формирования покрытий является детонационное газодинамическое напыление. Покрытия, получаемые этим способом, имеют высокую адгезию к подложке, плотную структуру и заданные функциональные свойства. Разработка технологии получения функциональных покрытий с высоким коэффициентом излучения в инфракрасном диапазоне является насущной необходимостью развития высокотемпературных промышленных процессов и технологий. В высокотемпературных промышленных процессах тратится большое количество энергии, поэтому повышение энергоэффективности промышленного оборудования рассматривается как один из способов преодоления постоянно растущего энергетического кризиса. С этой целью для промышленных печей были разработаны покрытия с высокой инфракрасной излучательной способностью. Такие покрытия обычно наносятся на стенки печи, что значительно повышает энергоэффективность за счет увеличения передачи тепла от теплоотдающих поверхностей печи. **Целью работы** является получение покрытий с высокими показателями излучения в инфракрасном диапазоне для дальнейшей рекомендации по их использованию в хлебопекарных печах производства Шебекинского машиностроительного завода. **Методы исследования** образцов покрытий, полученных детонационным газотермическим методом: растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный анализ, инфракрасная спектроскопия. **Результаты и обсуждение.** В работе были исследованы микроструктура, фазовый состав, излучательная способность и стойкость к термациклированию покрытий Fe_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Ti} + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$, полученных методом детонационного газодинамического напыления порошков. Результаты исследования показали, что полученные покрытия имеют плотную структуру, повышенный коэффициент излучения и устойчивость к циклам температурной обработки, в результате воздействия которых структура кристаллической решетки покрытий не изменяется.

Для цитирования: Получение покрытий с высокой инфракрасной излучательной способностью / В.В. Сирота, С.В. Зайцев, М.В. Лимаренко, Д.С. Прохоренков, М.С. Лебедев, А.С. Чуриков, А.Л. Даньшин // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2024. – Т. 26, № 2. – С. 23–37. – DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.2-23-37.

*Адрес для переписки

Сирота Вячеслав Викторович, к. ф.-м. н., директор
 Белгородский государственный технологический университет
 им. В. Г. Шухова, ул. Костюкова, 46,
 308012, г. Белгород, Россия
 Тел.: +7 904 539-14-08, e-mail: zmas36@mail.ru

Введение

Керамические композиционные материалы в течение последнего десятилетия активно используют для защиты от истирания и температурной коррозии. Появилось также немало исследований [1–6], посвященных изучению

излучательной способности керамических композиционных материалов с целью их использования в качестве покрытий на теплоотдающих поверхностях производственных печей для повышения энергоэффективности.

Процесс термической обработки является одним из наиболее часто встречающихся технологических операций во всех отраслях промышленности. Передача тепловой энергии в печи происходит за счет конвекционного и радиационного механизмов, однако радиационный теплообмен становится доминирующим с повышением температуры [7]. Основным критерием, который характеризует эффективность радиационного теплообмена, является излучательная способность теплоотдающих поверхностей в производственных нагревательных печах. Такими поверхностями являются внутренние стенки, газоходы и змеевики в зависимости от конструкции и типа печи.

Повышение энергоэффективности промышленных нагревательных печей в настоящее время рассматривается как один из перспективных способов преодоления постоянно растущего энергетического кризиса, потому что именно в нагревательных процессах тратится большое количество энергии [8]. С этой целью были разработаны и исследованы керамические композиционные покрытия с высоким коэффициентом излучения и термической стабильностью в процессе эксплуатации, состоящие из порошковых композиций Fe_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Ti} + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$. Влияние наличия в покрытии оксида железа и оксида алюминия на повышение излучательной способности было показано другими исследователями [9–11]. Ранее разработанные покрытия наносили разными способами на теплоотдающие стенки печи, что значительно повышало энергоэффективность передачи тепловой энергии [9–12]. Коэффициентом излучения материала считают способность его поверхности излучать энергию посредством радиационного теплообмена. Численно эту характеристику можно выразить отношением энергии, излучаемой конкретным материалом, к излучаемой энергии абсолютно черного тела при той же температуре, где абсолютно черное тело будет иметь значение коэффициента, равное единице, а для сравниваемого материала это значение будет находиться в диапазоне 0...1 [13].

В настоящее время исследовано множество методов нанесения покрытия с высоким коэффициентом излучения на поверхность металла, например следующие: метод золь-гель, глазурирование, магнетронное распыление, электронно-лучевое осаждение из паровой фазы, плазменное напыление и др. [14–19]. В представленной работе исследована возможность формирования покрытий с высоким коэффициентом излучения на теплоотдающие поверхности производственных хлебопекарных печей с использованием детонационного газодинамического напыления. Этот метод позволяет наносить покрытия с малой пористостью (1 %) и высокой адгезией к основе [20], что обеспечит стойкость покрытия к термоциклированию. Процесс нанесения покрытия осуществляется нагревом и ускорением порошков продуктами детонационного сгорания горючей газовой смеси пропана, кислорода и воздуха с частотой 20 Гц и выше. Скорость напыляемых частиц при помощи данного метода достигает 1200 м/с, а коэффициент использования материала для порошков оксидной керамики – не менее 67 % [21, 22].

Целью работы являлось получение покрытий с высокими показателями излучения в инфракрасном диапазоне для дальнейшей рекомендации по их использованию в хлебопекарных печах производства Шебекинского машиностроительного завода. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи.

1. Определены составы и подготовлены порошковые композиции Fe_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Ti} + 10\% \text{Fe}_2\text{O}_3$.
2. Определены технологические параметры нанесения порошковых композиций детонационным газодинамическим методом.
3. Исследованы структура и фазовый состав полученных покрытий.
4. Определена излучательная способность полученных покрытий.
5. Исследована термостабильность полученных покрытий.

Методика исследований

В качестве сырьевых компонентов для создания покрытий были приобретены порошки Ti (ПТС-1, чистота 99 %), Al_2O_3 (ЧДА, чистота 98,51 %), Fe_2O_3 (ОСЧ 2–4, чистота 99,7 %).

Характеристики приобретенных порошков приведены в табл. 1.

Смешивание порошковых композиций из Al_2O_3 , ПТС-1 и Fe_2O_3 проводили механически в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 6 при массовом соотношении шаров и смеси 2:1 со скоростью 200 об/мин в течение 5 мин.

Нанесение покрытий осуществляли методом детонационного газодинамического напыления с использованием роботизированного комплекса (рис. 1) детонационного напыления покрытий,

состоящего из многокамерного кумулятивно-детонационного устройства (МКДУ), газового поста, порталного робота-манипулятора и специального порошкового питателя, который обеспечивает дозирование и периодическую подачу порошка в МКДУ. Ввод порошка в камеру сгорания МКДУ в процессе детонации горючей газовой смеси обеспечивает его нагрев и ускорение. Нагретые порошки с высокой скоростью ударяются о поверхность подложки, создавая плотное композиционное покрытие [23–25].

Таблица 1

Table 1

Порошки, используемые для получения покрытий
Powders used for coatings

Наименование, марка	Производитель	Способ получения	Гранулометрический состав, мкм		
			$d(10)$	$d(50)$	$d(90)$
Порошок Ti, ПТС-1	ОАО «ПОЛЕМА» Тула, Россия	Метод амальгамной металлургии	9,54	24,69	50,76
Порошок Al_2O_3	Донецкий завод химреактивов	Прокаливание исходного материала в галогенсо- держающей атмосфере	2,28	19,96	46,36
Порошок Fe_2O_3	Донецкий завод химреактивов	Использование продук- тов термического разло- жения железа	0,23	5,54	27,9

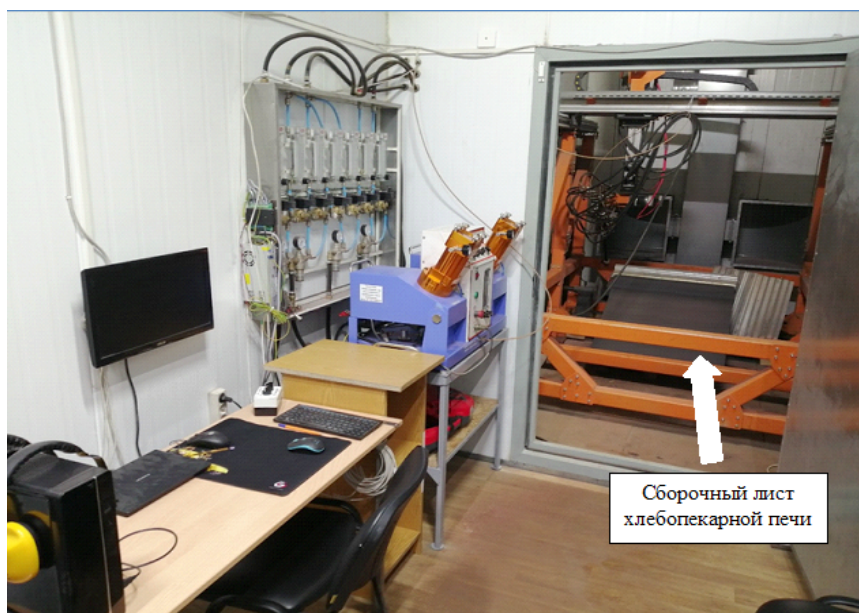


Рис. 1. Роботизированный комплекс детонационного нанесения покрытий

Fig. 1. Robotic complex for detonation coating

В правой части рис. 1 изображен сборочный лист хлебопекарной печи с покрытием. После нанесения покрытия на все теплоотдающие поверхности составных частей печи производится сборка пекарной камеры.

Хлебопекарные камеры в хлебопекарных печах производства Шебекинского машиностроительного завода изготавливаются из стали марки Ст3. Готовая хлебопекарная печь Шебекинского машиностроительного завода изображена на рис. 2.

Для изучения микроструктуры, фазового состава, стойкости к термоциклированию и излучательной способности была изготовлена серия экспериментальных образцов покрытий на под-

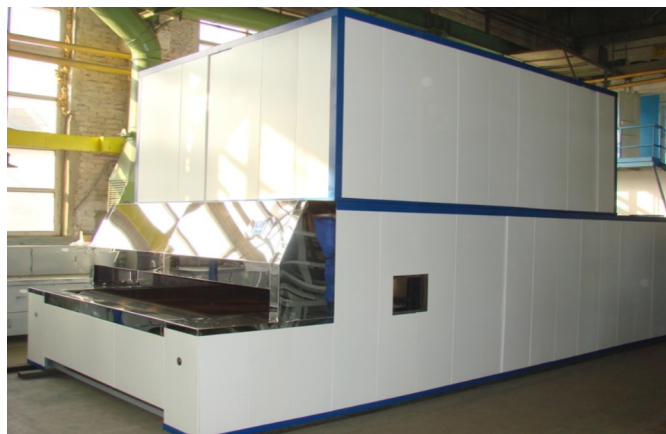


Рис. 2. Внешний вид хлебопекарной печи АО «ШМЗ»

Fig. 2. Appearance of a baking oven of AO «ShMZ»

ложке из стали марки Ст3 размерами 40×40 мм по три образца на каждый материал покрытия.

Перед нанесением покрытия поверхность экспериментальных образцов очищали от масляных загрязнений гексаном и подвергали пескоструйной обработке. Пескоструйную обработку проводили при давлении 0,3 МПа сухим кварцевым песком с размером зерна 1–3 мм до класса чистоты 3 по ГОСТ 9.402–82. После этого с поверхности металлической пластины удаляли остаточные загрязнения сжатым воздухом не хуже первого класса загрязненности по ГОСТ 17433.

Режимы нанесения покрытий на поверхность экспериментальных образцов приведены в табл. 2.

Покрытие наносили перемещением ствола в режиме вертикальной развертки с поперечным смещением 5 мм в один проход. Внутренний диаметр ствола 16 мм, длина ствола 500 мм, частота детонации 20 Гц. Перемещение ствола в режиме вертикальной развертки для композиционных покрытий Fe_2O_3 , $Al_2O_3 + 10\% Fe_2O_3$ и $Ti + 10\% Fe_2O_3$ осуществляли со скоростью 2000, 1000 и 1500 мм/мин соответственно.

Для определения микроструктуры и фазового состава полученные экспериментальные образцы распиливали на четыре части размерами 20×20 мм при помощи прецизионного отрезного станка IsoMet 5000.

Микроструктуру, элементный состав и морфологию полученных покрытий исследовали методами растровой электронной микроскопии

Таблица 2

Table 2

Параметры нанесения покрытий
Coating parameters

Наименование порошка	Расход компонентов топливной смеси (м ³ /ч)			Расход порошка (г/ч)	Дистанция напыления (мм)
	воздух	кислород	пропан (30 %) + бутан (70 %)		
Fe_2O_3	1,41*/1,08**	2,87*/3,26**	0,54*/0,65**	11	40
Al_2O_3 + 10 % Fe_2O_3	1,41*/1,08**	2,87*/3,26**	0,54*/0,65**	52	70
Ti + 10 % Fe_2O_3	1,3*/1,54**	2,44*/3,04**	0,56*/0,67**	78	65

* – цилиндрическая камера сгорания, ** – кольцевая камера сгорания

на сканирующем электронном микроскопе Mira 3 LMU (Tescan, Чехия). Для получения изображений поверхности композиционных покрытий и участков для исследования элементного состава применяли детектор отраженных электронов в режиме высокого разрешения при ускоряющем напряжении 15 кВ. Исследование элементного состава образцов проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) в системе микроанализа AZtec 3.1 с помощью детектора X-Max 50 (Oxford Instruments NanoAnalysis, Хай-Уиком, Англия). Накопления спектров ЭДС и карт распределения элементного состава осуществляли при ускоряющем напряжении 15 кВ, рабочее расстояние 15 мм. Ток пучка устанавливали таким образом, чтобы уровень сигнала составлял примерно 4000–5000 импульсов в секунду.

Анализ фазового состава экспериментальных образцов с покрытием был проведен методом рентгеновской дифракции с пошаговым сканированием углов 2θ от 10 до 90° с шагом $0,05^\circ$ на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, Швейцария) с $\text{CuK}\alpha$ -излучением ($\lambda = 0,1541744$ нм). Фазовый состав определяли по стандартной методике в программе PDXL с помощью базы порошковых рентгенографических стандартов PDF-2 (JCPDS ICDD) (2008).

Спектры инфракрасного излучения измеряли на ИК-Фурье спектрометре IRS 55/S (Bruker, Германия) с использованием монохроматора регистрации, управляемого персональным компьютером (ПК). Для расширения спектрального диапазона применяли дифракционные решетки 300 и 150 штр/мм. Рабочий спектральный диапазон решеток составлял соответственно 1,4...4,0 и 2,8...8,0 мкм. Измерения проводили при спектральной ширине щелей 0,02 мкм. Шаг сканирования был выбран 10 нм. В связи с высокой поглощающей способностью кварцевых линз, предназначенных для фокусировки излучения на входную щель монохроматора в диапазоне от 2,5 мкм, последние были изъяты и заменены на зеркала. Расстояние от нагретого образца (пластинки с покрытием) до щели монохроматора составляло 60 см. Сфокусированное излучение от образцов подавали на входную щель монохроматора с помощью алюминиевого зеркала с фокусным расстоянием $f = 150$ мм. За выходной щелью монохроматора использовали зеркаль-

ные адаптеры (эллиптические алюминиевые отражатели), применение которых позволило с минимальными потерями собрать выходное излучение из монохроматора на приемную площадку фотоприемника.

В диапазоне 1,0...4,0 мкм для отрезания излучения высших порядков использовали автоматизированную турель с интерференционными ИК-светофильтрами, переключаемыми на длинах волн 1,0, 1,6 и 2,0 мкм. В диапазоне 4,0...8,0 мкм для аналогичной цели использовали дополнительные ИК-светофильтры, переключаемые вручную. В расширенном диапазоне 1,0...10,0 мкм в качестве фотоприемника (детектора) использовали модуль фирмы Oriel Instruments (США), чувствительность которого не зависела от длины волны излучения.

При предварительной настройке (отладке) регистрирующей системы (поиске и оптимизации сигнала) в ближнем ИК-диапазоне (1,0...2,0 мкм) применяли более высокочувствительные детекторы: InGaAs-фотодиоды IGA-050-TE2-H (900...1700 нм), IGA2.2-030-TE2-H (900...2800 нм) и PbS-фоторезисторы PbS-050-TE2-H (900...3300 нм) фирмы Electro-Optical Systems Inc (США – Канада); InGaAsP фотодиоды PD24-20TEC1-PR (1000...2300 нм), PD25-20TEC1-PR (1000...2500 нм), PD36-05PR (1200...3800 нм) фирмы IBSG Company, Ltd (г. Санкт-Петербург, Россия). Фотодиоды и фоторезисторы охлаждали до оптимальных температур. Для повышения соотношения сигнал/шум осуществляли регистрацию с использованием модуляции излучения на входе монохроматора. Частота модуляции составляла 500 Гц. Предварительно усиленный сигнал с детекторов подавали на основной одноканальный усилитель с синхродетектором Lock-in nanovoltmeter type 232B (Польша, США).

Для проведения спектральных измерений образцов в диапазоне температур от 100 до 500°C была разработана методика и изготовлен термоблок (мини-печка) с нагревом образцов и поддержанием их температуры (относительно требуемой) с погрешностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Термоблок состоял из нагревателя, теплопроводящей втулки из меди (диаметр $d = 40$ мм, толщина $h = 8$ мм) и термостойкого кожуха. Образец размером 20×20 мм с помощью винтов прижимался к медной втулке. Контроль температуры

осуществляли с помощью откалиброванной термопары константан-медь, вставляемой в отверстие медной втулки. Поддержание требуемой температуры образца производили методом подбора тока нагревателя.

Погрешность при измерениях спектров в подавляющем большинстве случаев не превышала $\pm 5\%$. В отдельных случаях, когда полезный сигнал превышал фоновый (шумовой) лишь в 5–10 раз, погрешность могла достигать $\pm 10\%$.

Термоциклирование образцов с покрытием проводили в муфельной печи. Для каждого испытания три образца помещали на лоток. Лоток можно перемещать в камеру печи и из нее. Система воздушного охлаждения была закреплена снаружи камеры для охлаждения образцов. Температуру печи устанавливали на $550\text{ }^\circ\text{C}$, так как это максимальная рабочая температура самых горячих участков теплоотдающих поверхностей хлебопекарной печи. Образцы выдерживали в муфельной печи в течение 30 мин. Затем движущийся лоток с образцами удаляли из печи и к образцам применяли воздушное охлаждение в течение 10 мин. Один термический цикл состоял из 30-минутного нагрева и

10-минутного охлаждения на воздухе. Образцы прошли 300 циклов для оценки воздействия на покрытие.

Результаты и их обсуждение

Исходные порошки представлены широким спектром частиц различных форм, среди которых можно выделить осколочные, губчатые, капельные, а также частицы сложной формы. Результаты исследования морфологии и размера частиц исходных порошков приведены на рис. 3.

Результаты исследования фазового состава исходных порошков приведены в табл. 3.

Результаты исследования гранулометрического состава исходных порошков приведены в табл. 4.

На рис. 4 приведены РЭМ-изображения поперечного шлифа экспериментальных образцов покрытий.

Покрытие из порошка Fe_2O_3 толщиной 5 мкм было сформировано на стали Ст3 (рис. 4, а). Зона контакта между покрытием и подложкой не имеет дефектов или микротрещин, что говорит о высокой прочности соединения.

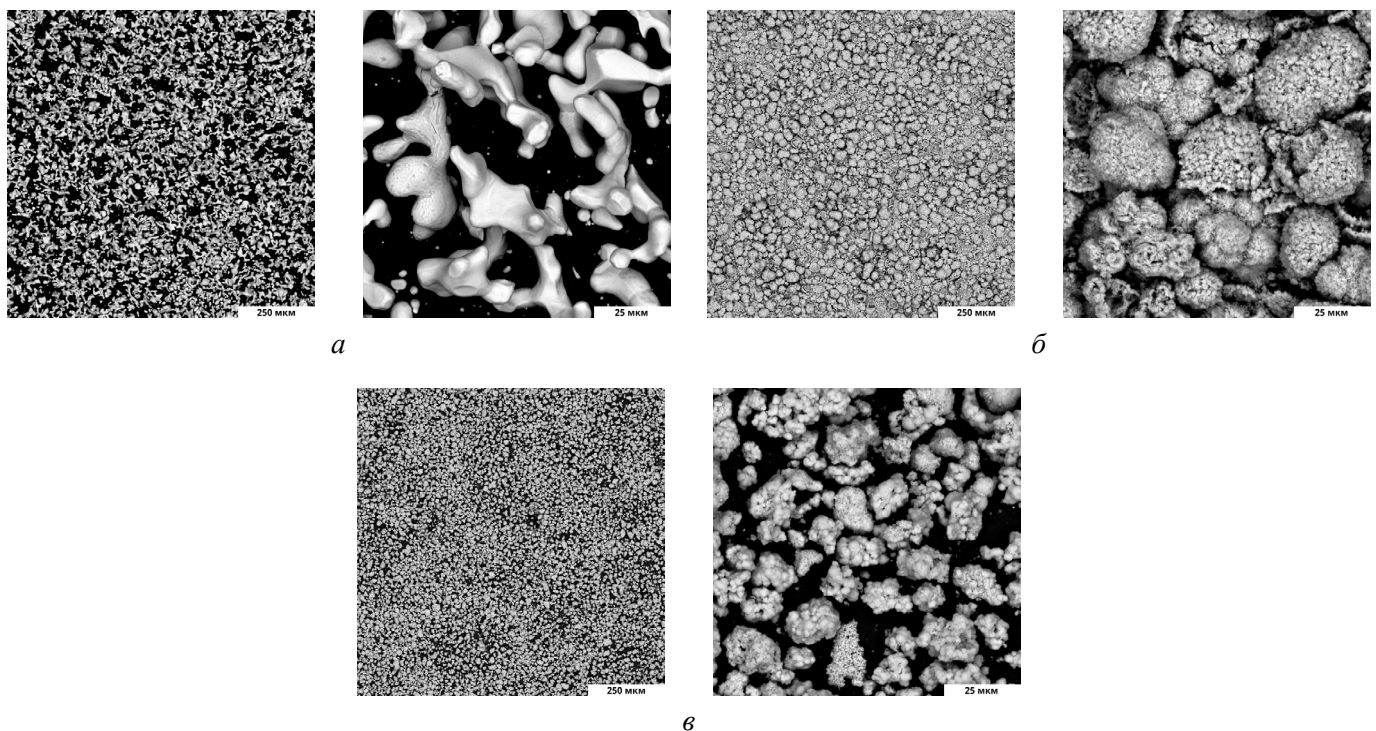


Рис. 3. Морфология и размер частиц исходных порошков: ПТС-1 (а), Al_2O_3 (б), Fe_2O_3 (в)

Fig. 3. Morphology and particle size of the initial powders: PTS-1 (a), Al_2O_3 (b), Fe_2O_3 (c)

Таблица 3

Table 3

Фазовый состав исходных порошков
Phase composition of the initial powders

Наименование, марка	Фаза	Пространственная группа
Порошок ПТС-1	Ti	194:P63/mmc
Порошок ЧДА Al ₂ O ₃	γ-Al ₂ O ₃	227:Fd3m
Порошок ОСЧ 2–4 Fe ₂ O ₃	α-Fe ₂ O ₃	167:R-3c

Таблица 4

Table 4

Гранулометрический состав исходных порошков
Granulometric composition of the initial powders

Наименование, марка	Гранулометрический состав, мкм		
	<i>d</i> (10)	<i>d</i> (50)	<i>d</i> (90)
Порошок Ti, ПТС-1	9,54	24,69	50,76
Порошок Al ₂ O ₃	2,28	19,96	46,36
Порошок Fe ₂ O ₃	0,23	5,54	27,9

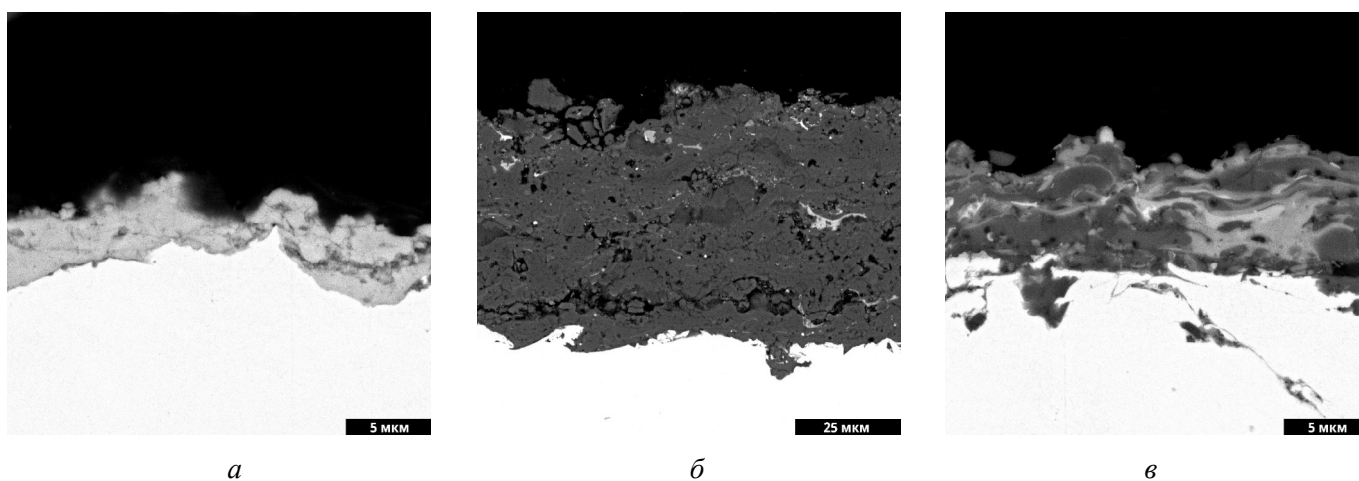


Рис. 4. Микроструктура и морфология поверхности поперечного шлифа экспериментальных образцов покрытий:

Fe₂O₃ (а), Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ (б), Ti + 10 % Fe₂O₃ (в)

Fig. 4. Microstructure and morphology of the cross-section surface of experimental coating samples:

Fe₂O₃ (a), Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ (b), Ti + 10 % Fe₂O₃ (c)

Покрытие, нанесенное из композиции порошков Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ (рис. 4, б), – сплошное, без отколов, пузырей и сквозных трещин. Толщина полученного покрытия составляет 50 мкм.

При изучении структуры покрытия, сформированного из композиции порошков Ti + 10 % Fe₂O₃

(рис. 4, в), было обнаружено, что оно имеет развитую lamellarную структуру с большим количеством межфазных границ. Покрытие плотное, отсутствуют трещины и поры, толщина покрытия 5 мкм.

Результаты энергодисперсионной спектроскопии приведены в табл. 5.

Таблица 5

Table 5

Результаты энергодисперсионной спектроскопии
Results of energy-dispersive spectroscopy

Покрытие	Элемент, вес. %			
	O	Al	Ti	Fe
Fe ₂ O ₃	30,1	–	–	69,9
Al ₂ O ₃ + 10 % Fe ₂ O ₃	45,7	49,2	–	5,1
Ti + 10 % Fe ₂ O ₃	39,6	–	54,1	6,3

Результаты энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) подтвердили ожидаемый элементный состав образцов-свидетелей. Их состав соответствует составу исходных порошков.

Результаты исследования фазового состава покрытий приведены в табл. 6.

При нанесении покрытия из композиции порошков Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ формируется структура, состоящая из фаз твердого раствора α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃ и Fe₃O₄.

Покрытие, полученное из композиции порошков Ti + 10 % Fe₂O₃, состоит из фаз TiO₂ и Fe₃O₄. Переход фазы Ti в фазу TiO₂ обусловлен окислением титана, которое происходит в процессе формирования покрытия.

На рис. 5 приведены результаты измерения излучательной способности экспериментальных образцов покрытий при 450 °С. Провалы в области 4,25 мкм обусловлены поглощением углекислого газа, а в областях 1,82, 3,3, 5,9 и 6,5 мкм – парами воды.

Среди полученных экспериментальных образцов покрытие Fe₂O₃ при 450 °С продемонстрировало самую высокую излучательную способность в инфракрасном диапазоне: ε_{3–7 мкм} = 0,7 и ε_{4–5 мкм} = 0,8. Композиционные покрытия Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ и Ti + 10 % Fe₂O₃ при 450 °С имеют ε_{3–7 мкм}, равную 0,59 и 0,57 соответственно, а ε_{4–5 мкм} составляет 0,67 и 0,66. Покрытие Fe₂O₃ показывает основной пик ИК-излучения в области 3–4 мкм, что более перспективно для применения в хлебопекарной промышленности, поскольку излучение этого спектрального диапазона наиболее глубоко проникает в тесто, ускоряя процесс приготовления.

По итогам проведенного анализа результатов термоциклирования экспериментальных образцов было выявлено, что внешний вид покрытий не изменился. Внешний вид образцов покрытий после термоциклирования представлен на рис. 6.

Таблица 6

Table 6

Фазовый состав покрытий
Phase of composite coatings

Покрытие	Фаза	Пространственная группа	Состав, %
Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	74:Imma	100
Al ₂ O ₃ + 10 % Fe ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	167:R-3c	54
	γ-Al ₂ O ₃	227:Fd3m	39
	Fe ₃ O ₄	227:Fd-3m	7
Ti + 10 % Fe ₂ O ₃	TiO ₂	136:P42/mnm	91
	Fe ₃ O ₄	227:Fd-3m	9

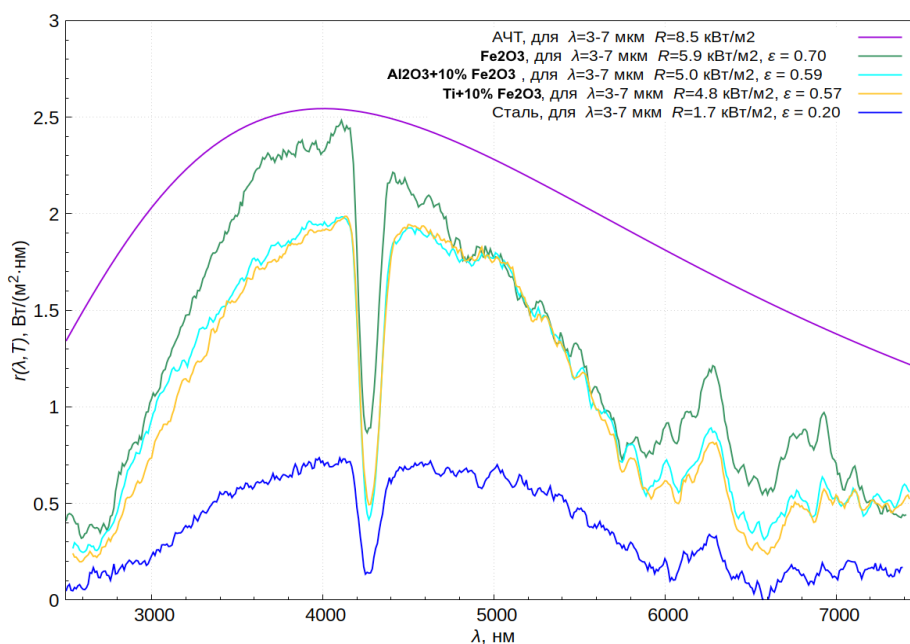


Рис. 5. Спектральная излучательная способность экспериментальных образцов покрытий при 450 °С

Fig. 5. Spectral emissivity of experimental coating samples at 450 °С

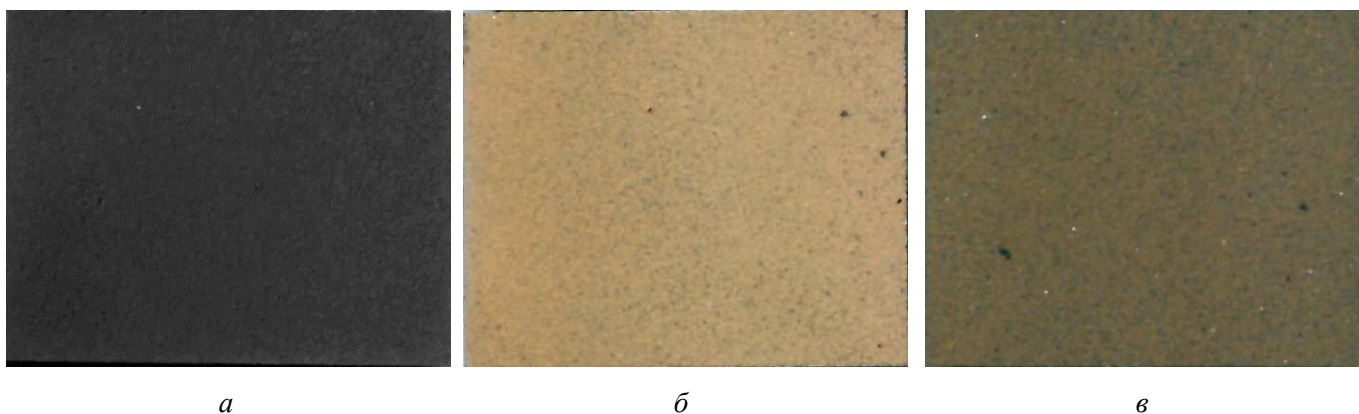


Рис. 6. Внешний вид образцов покрытий после термоциклирования:

Fe_2O_3 (а), $Al_2O_3 + 10\% Fe_2O_3$ (б), $Ti + 10\% Fe_2O_3$ (в)

Fig. 6. Appearance of coating samples after thermal cycling:

Fe_2O_3 (а), $Al_2O_3 + 10\% Fe_2O_3$ (б), $Ti + 10\% Fe_2O_3$ (в)

Образцы прошли 300 циклов термоциклирования без появления трещин и отслоений. Анализ рентгенофазовой диаграммы показал, что после термоциклирования изменений в кристаллической решетке не произошло, – это говорит о высокой устойчивости покрытий к эксплуатационным температурным изменениям. Результаты представлены на рис. 7.

Выводы

Для ОАО «Шебекинский машиностроительный завод», г. Шебекино, были исследованы по-

крытия Fe_2O_3 , $Al_2O_3 + 10\% Fe_2O_3$ и $Ti + 10\% Fe_2O_3$, полученные методом детонационного газодинамического напыления порошков.

Анализ микроструктуры полученных покрытий показал, что они имеют плотную lamellarную структуру с отсутствием трещин.

Результаты высокотемпературной циклической термообработки показали, что полученные покрытия обладают стойкостью к эксплуатационным температурам.

Рентгенофазовый анализ показал, что при воздействии циклической термообработки не

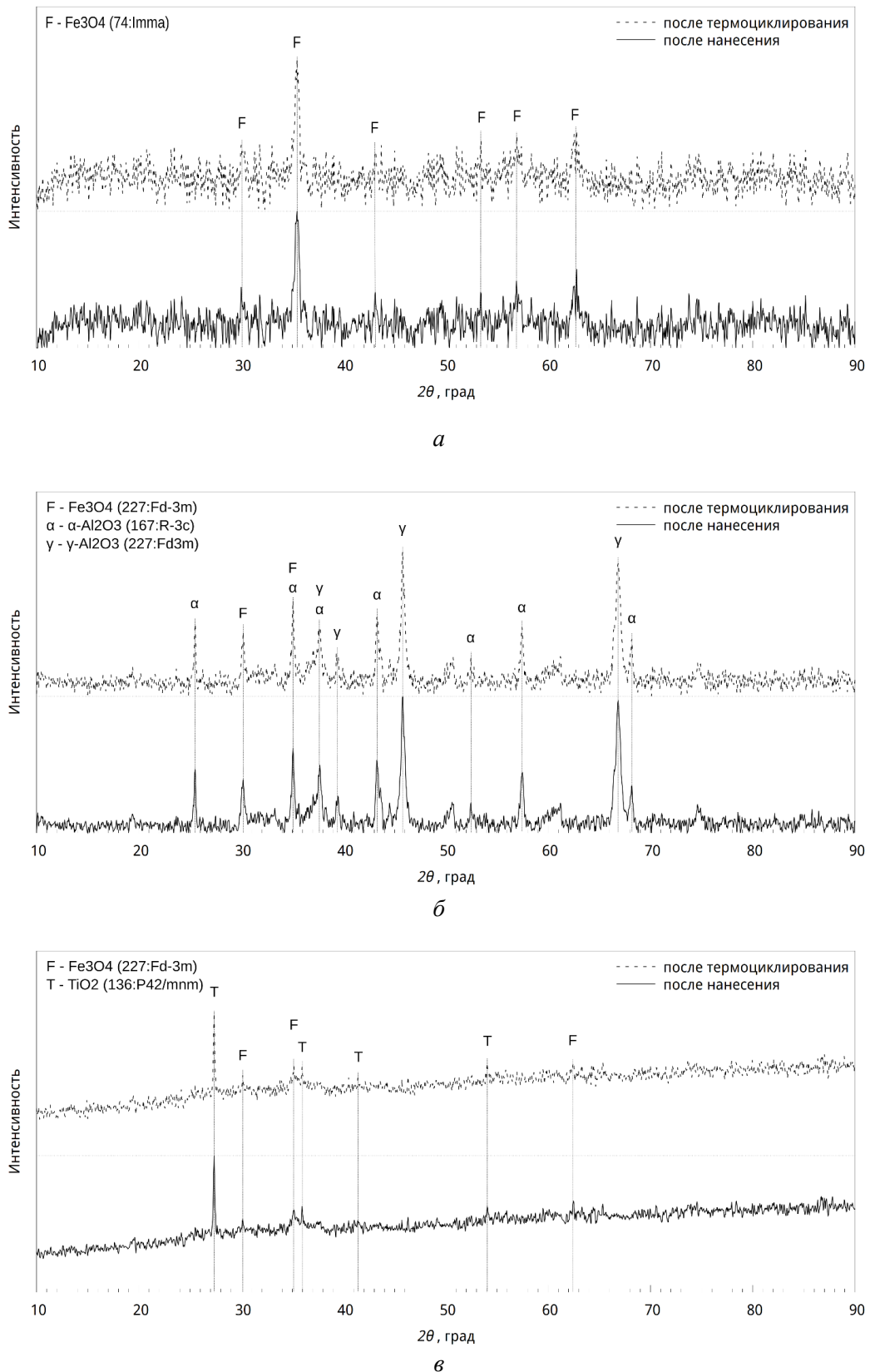


Рис. 7. Сравнение результатов рентгенофазового анализа до и после термоциклирования:

Fe₂O₃ (а), Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ (б), Ti + 10 % Fe₂O₃ (в)

Fig. 7. Comparison of the results of X-ray phase analysis before and after thermal cycling:

Fe₂O₃ (а), Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ (б), Ti + 10 % Fe₂O₃ (в)



происходит изменений в кристаллической решетке покрытий.

Результаты инфракрасной спектromетрии полученных покрытий показывают, что при температуре 450 °С с одного квадратного метра покрытия с высоким коэффициентом излучения можно получить примерно 5 кВт мощности. По технической характеристике хлебопекарных печей производства Шебекинского машиностроительного завода оценочная средняя мощность составляет 1 кВт на 1 кв. м пода. Таким образом, полученные образцы с покрытиями Fe₂O₃, Al₂O₃ + 10 % Fe₂O₃ и Ti + 10 % Fe₂O₃ отдают подводенную энергию при 450 °С более чем в три раза эффективнее, чем образцы стали марки СтЗ, из которой изготавливают печи. Теоретически даже при 200 °С с покрытия можно снимать более 1 кВт/м².

Список литературы

1. *Tan W., Petorak C.A., Trice R.W.* Rare-earth modified zirconium diboride high emissivity coatings for hypersonic applications // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2014. – Vol. 34 (1). – P. 1–11. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.016.
2. Influence of FeSO₄ concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation / H. Tang, T. Xin, Q. Sun, C. Yi, Z. Jiang, F. Wang // *Applied Surface Science.* – 2011. – Vol. 257 (24). – P. 10839–10844. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.07.118.
3. Ultrawhite BaSO₄ paints and films for remarkable daytime subambient radiative cooling / X. Li, J. Peoples, P. Yao, X. Ruan // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2021. – Vol. 13 (18). – P. 21733–21739. – DOI: 10.1021/acsami.1c02368.
4. The effect of SiC coatings microstructure on their infrared emissivity / J. Liu, Z. Chen, L. Yang, P. Chai, Q. Wan // *Journal of Asian Ceramic Societies.* – 2023. – Vol. 11 (1). – P. 98–104. – DOI: 10.1080/21870764.2022.2159952.
5. High emissivity MoSi₂–ZrO₂–borosilicate glass multiphase coating with SiB₆ addition for fibrous ZrO₂ ceramic // *Ceramics International.* – 2016. – Vol. 42 (7). – P. 8140–8150. – DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.020.
6. Single nanoporous MgHPO₄·1.2H₂O for daytime radiative cooling / X. Huang, N. Li, J. Wang, D. Liu, J. Xu, Z. Zhang, M. Zhong // *ACS Applied Materials & Interfaces.* – 2019. – Vol. 12 (2). – P. 2252–2258. – DOI: 10.1021/acsami.9b14615.
7. *Švantner M., Honnerová P., Veselý Z.* The influence of furnace wall emissivity on steel charge heating //

Infrared Physics & Technology. – 2016. – Vol. 74. – P. 63–71. – DOI: 10.1016/j.infrared.2015.12.001.

8. Industrial reheating furnaces: A review of energy efficiency assessments, waste heat recovery potentials, heating process characteristics and perspectives for steel industry / J. Zhao, L. Ma, M.E. Zayed, A.H. Elsheikh, W. Li, Q. Yan, J. Wang // *Process Safety and Environmental Protection.* – 2021. – Vol. 147. – P. 1209–1228. – DOI: 10.1016/j.psep.2021.01.045.

9. Emissivity of spinel and titanate structures aiming at the development of industrial high-temperature ceramic coatings / E.Y. Sako, H.D. Orsolini, M. Moreira, D. De Sousa Meneses, V.C. Pandolfelli // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2021. – Vol. 41 (4). – P. 2958–2967. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.010.

10. Double layer SiO₂/Al₂O₃ high emissivity coatings on stainless steel substrates using simple spray deposition system / D.B. Mahadik, S. Gujjar, G.M. Gouda, H.C. Barshilia // *Applied Surface Science.* – 2014. – Vol. 299. – P. 6–11. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.159.

11. Influence of Fe₂O₃ on the structure and near-infrared emissivity of aluminosilicate glass coatings / A. Gahmousse, K. Ferria, J. Rubio, N. Cornejo, A. Tamayo // *Applied Physics A.* – 2020. – Vol. 126 (9). – P. 732. – DOI: 10.1007/s00339-020-03921-8.

12. *Heynderickx G.J., Nozawa M.* High-emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steam cracking furnaces // *Chemical Engineering Science.* – 2004. – Vol. 59 (22–23). – P. 5657–5662. – DOI: 10.1016/j.ces.2004.07.075.

13. Composite fillers and their influence on emissivity / M. Mauer, P. Kalenda, M. Honner, P. Vacikova // *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* – 2012. – Vol. 73 (12). – P. 1550–1555. – DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.11.015.

14. Study of failure of EB-PVD thermal barrier coating upon near-α titanium alloy / B. He, F. Li, H. Zhou, Y. Dai, B. Sun // *Journal of Materials Science.* – 2008. – Vol. 43. – P. 839–846. – DOI: 10.1007/s10853-007-2204-7.

15. Vacuum arc deposition of Al₂O₃–ZrO₂ coatings: arc behavior and coating characteristics / I. Zukerman, V.N. Zhitomirsky, G. Beit-Ya'akov, R.L. Boxman, A. Raveh, S.K. Kim // *Journal of Materials Science.* – 2010. – Vol. 45. – P. 6379–6388. – DOI: 10.1007/s10853-010-4734-7.

16. *Shin D.-I., Gitzhofer F., Moreau C.* Thermal property evolution of metal based thermal barrier coatings with heat treatments // *Journal of Materials Science.* – 2007. – Vol. 42. – P. 5915–5923. – DOI: 10.1007/s10853-007-1772-x.

17. High emissivity coatings on titanium alloy prepared by micro-arc oxidation for high temperature

- application / H. Tang, Q. Sun, C.G. Yi, Z.H. Jiang, F.P. Wang // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47. – P. 2162–2168. – DOI: 10.1007/s10853-011-6017-3.
18. Ca-Mn co-doping LaCrO_3 coating with high emissivity and good mechanical property for enhancing high-temperature radiant heat dissipation / H. Zhang, C. Wang, Y. Wang, S. Wang, G. Chen, Y. Zou, C. Deng, D. Jia, Y. Zhou // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2022. – Vol. 42 (15). – P. 7288–7299. – DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.033.
19. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation / Z. Yao, B. Hu, Q. Shen, A. Niu, Z. Jiang, P. Su, P. Ju // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 253. – P. 166–170. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.032.
20. Колисниченко О.В., Тюрин Ю.Н., Товбин Р. Эффективность процесса напыления покрытий с использованием многокамерного детонационно-го устройства // *Автоматическая сварка*. – 2017. – № 10. – С. 28–34.
21. Zircon-based ceramic coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator / M. Kovaleva, M. Prozorova, M. Arsenko, Y. Tyurin, O. Kolisnichenko, M. Yaprntsev, V. Novikov, O. Vagina, V. Sirota // *Coatings*. – 2017. – Vol. 7 (9). – P. 142. – DOI: 10.3390/coatings7090142.
22. Detonation spraying of composite targets based on Ni, Cr and B_4C for magnetron multi-functional coating / V.V. Sirota, S. Zaitsev, D. Prokhorenkov, M. Limarenko, A. Skiba, M.G. Kovaleva // *Key Engineering Materials*. – 2022. – Vol. 909. – P. 115–120. – DOI: 10.4028/p-74w31h.
23. Effect of heat treatment on the microstructure and phase composition of $\text{ZrB}_2\text{-MoSi}_2$ coating / M. Kovaleva, I. Goncharov, V. Novikov, M. Yaprntsev, O. Vagina, I. Pavlenko, V. Sirota, Y. Tyurin, O. Kolisnichenko // *Coatings*. – 2019. – Vol. 9 (12). – P. 779. – DOI: 10.3390/coatings9120779.
24. The influence of cold and detonation thermal spraying processes on the microstructure and properties of Al-based composite coatings on Mg alloy / Q. Wang, Q. Sun, M.-X. Zhang, W.-J. Niu, C.-B. Tang, K.-S. Wang, R. Xing, L. Zhai, L. Wang // *Surface and Coatings Technology*. – 2018. – Vol. 352. – P. 627–633. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.045.
25. Thermal spray using a high-frequency pulse detonation combustor operated in the liquid-purge mode / T. Endo, R. Obayashi, T. Tajiri, K. Kimura, Y. Morohashi, T. Johzaki, K. Matsuoka, T. Hanafusa, S. Mizunari // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2016. – Vol. 25. – P. 494–508. – DOI: 10.1007/s11666-015-0354-8.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2024 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov - Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov







Preparation of coatings with high infrared emissivity





Vyacheslav Sirota^{1, a}, Sergey Zaitsev^{1, b}, Mikhail Limarenko^{1, c}, Dmitry Prokhorenkov^{1, d},
Mikhail Lebedev^{1, e}, Anton Churikov^{1, f}, Alexey Dan'shin^{2, g}



¹ Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, 46 Kostyukova st., Belgorod, 308012, Russian Federation

² JSC "Shebekinsky Machine-Building Plant", 11 Oktyabrskaya st., Shebekino, 309290, Russian Federation

^a  <https://orcid.org/0000-0003-4634-7109>,  zmas36@mail.ru; ^b  <https://orcid.org/0000-0003-0122-1908>,  sergey-za@mail.ru;

^c  <https://orcid.org/0000-0001-6699-6910>,  mclam@mail.ru; ^d  <https://orcid.org/0000-0002-6455-8172>,  bstu-cvt-sem@yandex.ru;

^e  <https://orcid.org/0000-0003-3194-9238>,  michael11987@yandex.ru; ^f  <https://orcid.org/0000-0002-1829-2676>,  churikov.toni@mail.ru;

^g  <https://orcid.org/0009-0009-6998-8241>,  aldans@mail.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 13 December 2023

Revised: 26 February 2024

Accepted: 20 March 2024

Available online: 15 June 2024

Keywords:

Detonation spraying

High emissivity coating

Funding

The research was carried out within the framework of the Complex Project No. 30/22 dated 10/12/22 within the framework of Agreement No. 075–11-2023-017 dated 02/13/2023 "Creation of high-tech production of composite cutting elements of machines and thermal equipment for processing agricultural products".

Acknowledgements

The research was carried out using the equipment of the Center for High Technologies of BSTU named after V.G. Shukhov.

ABSTRACT

Introduction. One of the promising modern methods of coating formation is detonation gas dynamic sputtering. Coatings obtained by this method have high adhesion to the substrate, dense structure and specified functional properties. Development of technology for obtaining functional coatings with high emission coefficient in the infrared range is an urgent need for the development of high-temperature industrial processes and technologies. High-temperature industrial processes consume a large amount of energy, so improving the energy efficiency of industrial equipment is considered as one of the ways to overcome the ever-growing energy crisis. To this end, coatings with high infrared emissivity have been developed for industrial furnaces. These coatings are usually applied to the furnace walls, which significantly improves energy efficiency by increasing heat transfer from the heat-emitting surfaces of the furnace. **The purpose of the work** is to obtain coatings with high emission indices in the infrared range for further recommendation of its use in baking ovens of *Shebekinsky* machine-building plant. **Methods** for studying coating specimens obtained by detonation gas-thermal method: scanning electron microscopy, X-ray phase analysis, energy dispersive analysis, infrared spectroscopy. **Results and discussion.** The microstructure, phase composition, emissivity and thermal cycling resistance of Fe_2O_3 ; $Al_2O_3 + 10\% Fe_2O_3$; $Ti + 10\% Fe_2O_3$ coatings obtained by detonation gas-dynamic powder spraying are investigated in this work. The results of the study showed that the obtained coatings have a dense structure, increased emissivity and resistance to thermal treatment cycles, as a result of which the structure of the crystal lattice of the coatings does not change.

For citation: Sirota V.V., Zaitsev S.V., Limarenko M.V., Prokhorenkov D.S., Lebedev M.S., Churikov A.S., Dan'shin A.L. Preparation of coatings with high infrared emissivity. *Obrabotka metallov (tehnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2024, vol. 26, no. 2, pp. 23–37. DOI: 10.17212/1994-6309-2024-26.2-23-37. (In Russian).

References

1. Tan W., Petorak C.A., Trice R.W. Rare-earth modified zirconium diboride high emissivity coatings for hypersonic applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2014, vol. 34 (1), pp. 1–11. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.07.016.

* Corresponding author

Sirota Vyacheslav V., Ph.D. (Physics and Mathematics), Director
 Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov,
 46 Kostyukova st.,
 308012, Belgorod, Russian Federation
 Tel.: +7 904 539-14-08, e-mail: zmas36@mail.ru

2. Tang H., Xin T., Sun Q., Yi C., Jiang Z., Wang F. Influence of FeSO_4 concentration on thermal emissivity of coatings formed on titanium alloy by micro-arc oxidation. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257 (24), pp. 10839–10844. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.07.118.
3. Li X., Peoples J., Yao P., Ruan X. Ultrawhite BaSO_4 paints and films for remarkable daytime subambient radiative cooling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, vol. 13 (18), pp. 21733–21739. DOI: 10.1021/acscami.1c02368.
4. Liu J., Chen Z., Yang L., Chai P., Wan Q. The effect of SiC coatings microstructure on their infrared emissivity. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2023, vol. 11 (1), pp. 98–104. DOI: 10.1080/21870764.2022.2159952.
5. Shao G., Wu X., Cui S., Shen X., Kong Y., Lu Y., Jiao C., Jiao J. High emissivity $\text{MoSi}_2\text{-ZrO}_2$ -borosilicate glass multiphase coating with SiB_6 addition for fibrous ZrO_2 ceramic. *Ceramics International*, 2016, vol. 42 (7), pp. 8140–8150. DOI: 10.1016/j.ceramint.2016.02.020.
6. Huang X., Li N., Wang J., Liu D., Xu J., Zhang Z., Zhong M. Single nanoporous $\text{MgHPO}_4 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ for daytime radiative cooling. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, vol. 12 (2), pp. 2252–2258. DOI: 10.1021/acscami.9b14615.
7. Švantner M., Honnerová P., Veselý Z. The influence of furnace wall emissivity on steel charge heating. *Infrared Physics & Technology*, 2016, vol. 74, pp. 63–71. DOI: 10.1016/j.infrared.2015.12.001.
8. Zhao J., Ma L., Zayed M.E., Elsheikh A.H., Li W., Yan Q., Wang J. Industrial reheating furnaces: A review of energy efficiency assessments, waste heat recovery potentials, heating process characteristics and perspectives for steel industry. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, vol. 147, pp. 1209–1228. DOI: 10.1016/j.psep.2021.01.045.
9. Sako E.Y., Orsolini H.D., Moreira M., De Sousa Meneses D., Pandolfelli V.C. Emissivity of spinel and titanate structures aiming at the development of industrial high-temperature ceramic coatings. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, vol. 41 (4), pp. 2958–2967. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.11.010.
10. Mahadik D.B., Gujjar S., Gouda G.M., Barshilia H.C. Double layer $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ high emissivity coatings on stainless steel substrates using simple spray deposition system. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 299, pp. 6–11. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.01.159.
11. Gahmousse A., Ferria K., Rubio J., Cornejo N., Tamayo A. Influence of Fe_2O_3 on the structure and near-infrared emissivity of aluminosilicate glass coatings. *Applied Physics A*, 2020, vol. 126 (9), p. 732. DOI: 10.1007/s00339-020-03921-8.
12. Heynderickx G.J., Nozawa M. High-emissivity coatings on reactor tubes and furnace walls in steam cracking furnaces. *Chemical Engineering Science*, 2004, vol. 59 (22–23), pp. 5657–5662. DOI: 10.1016/j.ces.2004.07.075.
13. Mauer M., Kalenda P., Honner M., Vacikova P. Composite fillers and their influence on emissivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2012, vol. 73 (12), pp. 1550–1555. DOI: 10.1016/j.jpcs.2011.11.015.
14. He B., Li F., Zhou H., Dai Y., Sun B. Study of failure of EB-PVD thermal barrier coating upon near- α titanium alloy. *Journal of Materials Science*, 2008, vol. 43, pp. 839–846. DOI: 10.1007/s10853-007-2204-7.
15. Zukerman I., Zhitomirsky V.N., Beit-Ya'akov G., Boxman R.L., Raveh A., Kim S.K. Vacuum arc deposition of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ coatings: arc behavior and coating characteristics. *Journal of Materials Science*, 2010, vol. 45, pp. 6379–6388. DOI: 10.1007/s10853-010-4734-7.
16. Shin D.-I., Gitzhofer F., Moreau C. Thermal property evolution of metal based thermal barrier coatings with heat treatments. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, pp. 5915–5923. DOI: 10.1007/s10853-007-1772-x.
17. Tang H., Sun Q., Yi C.G., Jiang Z.H., Wang F.P. High emissivity coatings on titanium alloy prepared by micro-arc oxidation for high temperature application. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47, pp. 2162–2168. DOI: 10.1007/s10853-011-6017-3.
18. Zhang H., Wang C., Wang Y., Wang S., Chen G., Zou Y., Deng C., Jia D., Zhou Y. Ca-Mn co-doping LaCrO_3 coating with high emissivity and good mechanical property for enhancing high-temperature radiant heat dissipation. *Journal of the European Ceramic Society*, 2022, vol. 42 (15), pp. 7288–7299. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2022.08.033.
19. Yao Z., Hu B., Shen Q., Niu A., Jiang Z., Su P., Ju P. Preparation of black high absorbance and high emissivity thermal control coating on Ti alloy by plasma electrolytic oxidation. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 253, pp. 166–170. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.032.
20. Kolisnichenko O.V., Tyurin Yu.N., Tovbin R. Effektivnost' protsessa napyleniya pokrytii s ispol'zovaniem mnogokamernogo detonatsionnogo ustroistva [Efficiency of process of coating spraying using multi-chamber detonation unit]. *Avtomaticheskaya svarka = The Paton Welding Journal*, 2017, no. 10, pp. 28–34.

21. Kovaleva M., Prozorova M., Arsenko M., Tyurin Y., Kolisnichenko O., Yapryntsev M., Novikov V., Vagina O., Sirota V. Zircon-based ceramic coatings formed by a new multi-chamber gas-dynamic accelerator. *Coatings*, 2017, vol. 7 (9), p. 142. DOI: 10.3390/coatings7090142.

22. Sirota V.V., Zaitsev S., Prokhorenkov D., Limarenko M., Skiba A., Kovaleva M.G. Detonation spraying of composite targets based on Ni, Cr and B₄C for magnetron multi-functional coating. *Key Engineering Materials*, 2022, vol. 909, pp. 115–120. DOI: 10.4028/p-74w31h.

23. Kovaleva M., Goncharov I., Novikov V., Yapryntsev M., Vagina O., Pavlenko I., Sirota V., Tyurin Y., Kolisnichenko O. Effect of heat treatment on the microstructure and phase composition of ZrB₂-MoSi₂ coating. *Coatings*, 2019, vol. 9 (12), p. 779. DOI: 10.3390/coatings9120779.

24. Wang Q., Sun Q., Zhang M.-X., Niu W.-J., Tang C.-B., Wang K.-S., Xing R., Zhai L., Wang L. The influence of cold and detonation thermal spraying processes on the microstructure and properties of Al-based composite coatings on Mg alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2018, vol. 352, pp. 627–633. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.045.

25. Endo T., Obayashi R., Tajiri T., Kimura K., Morohashi Y., Johzaki T., Matsuoka K., Hanafusa T., Mizunari S. Thermal spray using a high-frequency pulse detonation combustor operated in the liquid-purge mode. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2016, vol. 25, pp. 494–508. DOI: 10.1007/s11666-015-0354-8.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.

© 2024 The Authors. Published by Novosibirsk State Technical University. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).