

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ УРАЛЬСКОГО
ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИВТЭ УрО РАН)

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

**СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ «АЛЮМИНИЙ-ОКСИД
АЛЮМИНИЯ» И ИХ ФИЗИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

**по результатам подготовленной
научно-квалификационной работы**

ФИО Квашничев Александр Геннадьевич

Направление подготовки 04.06.01 – Химические науки

Профиль (направленность) программы 02.00.05 – Электрохимия

Структурное подразделение (лаборатория/отдел) лаборатория
химических источников тока

Аспирант



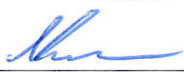
/Квашничев А.Г./

Научный руководитель



/Елшина Л. А./

Руководитель структурного подразделения



/Елшина Л. А./

Екатеринбург, 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Структура работы

Научный доклад состоит из обоснования актуальности работы, формулировки цели и задач работы, описания научной новизны и практической и теоретической значимости работы, описания методологии и методов исследования, степени достоверности проведенных исследований, апробации работы, основного содержания работы с основными выводами, сделанными на основе проведенных исследований, и списка цитируемой литературы, содержащего 12 ссылок. Материал научного доклада изложен на 24 страницах, включая 7 рисунков и 2 таблицы.

Актуальность темы исследования

Металлическим материалам, в том числе и на основе алюминиевых сплавов, можно придавать абсолютно новые функциональные характеристики путем введения в них микро- и наноразмерных порошков оксидов, нитридов, карбидов металлов и неметаллов, а также новых углеродных материалов. Такие композиционные материалы сильно отличаются по своим характеристикам от обычных алюминиевых сплавов большей надежностью при критических нагрузках и длительностью сроков эксплуатации. В композитах с металлической матрицей сочетаются достоинства конструкционных металлических материалов с достоинствами наполнителя. Поэтому для металломатричных композиционных материалов характерны высокие значения прочностных характеристик, модулей упругости, вязкости разрушения, они сохраняют стабильность своих характеристик в широких температурных пределах, обладают высокой электро- и теплопроводностью, а также малой чувствительностью к поверхностным дефектам.

Трещинообразование в сплавах при вибрационных нагрузках в первую очередь обусловлено крупными частицами, имеющимися в сплавах. Значит,

равномерное распределение мелкодисперсных частиц оксида алюминия, например, в матрице жидкого сплава, может в десятки раз уменьшить трещинообразование в алюминиевых сплавах, которое является одной из главных проблем в производстве и эксплуатации деталей летательных аппаратов.

Потребность промышленности в алюминиевых композитах с высоким содержанием керамических нано- и микрочастиц (оксида алюминия или, например, карбида кремния) для облегчения конструкции, повышения прочности и, в перспективе, замены высоколегированных алюминиевых сплавов в ракетных двигателях и деталях на предприятиях "Роскосмоса" высока. Анализ состояния в авиакосмической отрасли США и стран Евросоюза говорит о тенденции замещения традиционных алюминиевых сплавов алюминиевыми и полимерными композитами для уменьшения веса и одновременного повышения прочностных характеристик летательных аппаратов. Так, авиаконцерн «Боинг» в настоящее время использует до 50 мас.% алюминиевых композитов при изготовлении самолетов Boeing 787, что позволяет уменьшить его массу на 20%. Европейский аэробус A380 на 20-22 процентов состоит из композитов, так, из GLARE (алюминиевого сплава, армированного стекловолокном) производят передний обтекатель, верхнюю оболочку фюзеляжа, корону и боковые панели. GLARE на 15 - 30 процентов легче по сравнению с алюминиевым сплавом наряду с очень хорошим сопротивлением усталости.

Самым большим препятствием на пути использования металлических композитов до сих пор являлась сложность их производства и существенная анизотропия свойств, которая вынуждала увеличивать запас прочности авиационных конструкций. Так, обтекатель отечественного истребителя «Су», выполненный из композита в результате многократного увеличения запаса прочности весил, как выполненный из алюминиевого сплава.

Создание новых алюминиевых металлических композитных материалов пониженной плотности и повышенной прочности с высокими

ресурсными характеристиками, пригодных для широкой номенклатуры изделий в авиакосмической промышленности, является актуальной задачей для отечественных и зарубежных исследователей.

Цель работы: Изучение взаимодействия нанопорошка диоксида титана TiO_2 с расплавленной алюминиевой матрицей в под слое расплавленных галогенидов щелочных металлов, разработка механизма синтеза “in situ” беспористых композитов системы «алюминий – оксид алюминия» с высоким содержанием оксидных частиц в нем и исследование механических и коррозионных характеристик полученного композиционного материала.

Достижение цели исследования осуществляется через постановку и решение следующих **задач**:

1. Синтез нанопорошков TiO_2 методом гальваностатической поляризации титанового электрода в расплаве $CsCl-NaCl-NaNO_3$ 5% мас.
2. Синтез образцов композита системы «алюминий – оксид алюминия» в расплавах галогенидов в температурном диапазоне от 700 до 850 °C с разным временем синтеза.
3. Аттестация оксидных включений в алюминиевую матрицу полученных композиционных материалов методами Рамановской спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии, а также исследование побочных продуктов синтеза.
4. Разработка механизма синтеза “in situ” беспористых композитов системы «алюминий – оксид алюминия» с высоким содержанием оксидных частиц в нем, а также нановолокон гексатитаната натрия. Как побочного продукта синтеза.
5. Проведение волюмометрического анализа образцов композита с целью определения процентного содержания армирующей добавки.
6. Исследование влияния нанооксидных армирующих добавок на температуру плавления нанокompозита $Al-Al_2O_3$.

7. Исследование механических свойств полученного композита: предела прочности на разрыв, предела текучести, относительного удлинения и микротвердости.

8. Определение величин токов коррозии и потенциалов коррозии полученного композита в нейтральных растворах 5% и 15% NaCl, а также в щелочных 1М и 4М растворах KOH.

Научная новизна и теоретическая значимость работы:

1. Впервые синтезированы беспористые композиты системы «алюминий – оксид алюминия» с нано- и микрогабаритными включениями армирующих частиц.

2. Впервые произведен одностадийный синтез нанопроволок однофазного гексатитаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$.

3. Измерены пределы прочности на разрыв и текучести, температура плавления, а также микротвердость и относительное удлинение полученного композита.

4. Получены данные о коррозионном поведении композита в различных средах.

Практическая значимость работы:

1. Разработан новый метод синтеза исследуемого композита, позволяющий синтезировать беспористый композит с высокими механическими свойствами.

2. Определенные прочностные характеристики композита позволяют предполагать его востребованность в авиа- и ракетостроении.

3. Большое увеличение значения относительного удлинения композита алюминий – оксид алюминия позволяет предположить возможность вытягивать из него сверхтонкие провода диаметром до 0.1 мм, необходимые для космических применений.

Методология и методы исследования:

В работе был использован комплекс экспериментальных методов исследования физико-химических и транспортных свойств, выбор которых

соответствует решаемым задачам. Нанопорошки прекурсора TiO_2 были получены методом гальваностатической поляризации титанового электрода в расплаве CsCl-NaCl-NaNO_3 5% мас. Аттестацию порошков проводили методами Рамановской спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Также этими методами были аттестованы включения в алюминиевую матрицу полученного композита и порошки гексатитаната натрия, полученные в качестве побочного продукта синтеза. Температура плавления была определена методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Волюмометрический анализ был проведен методом растворения образца композита в 30% соляной кислоте с последующим пересчетом выделившегося водорода на массу чистого алюминия в образце по реакции 1:



Твердость композита была определена по методу Виккерса. По результатам разрывных испытаний определяли: условный предел текучести (2) – механическое напряжение, при котором пластическая деформация составляет 0,2% от длины испытываемого образца:

$$\sigma_{0,2} = \frac{F_T}{S_0} \quad (2);$$

где F_T – усилие, соответствующее условному пределу текучести (кН); S_0 – начальная площадь поперечного сечения образца [мм^2], $\sigma_{0,2}$ в – условный предел текучести (МПа); временное сопротивление разрушению (3) – механическое напряжение, выше которого происходит разрушение образца:

$$\sigma_B = \frac{P}{S_0} \quad (3);$$

где P – максимальное усилие, предшествующее разрыву образца (кН); σ_B – временное сопротивление разрушению (МПа); относительное удлинение после разрыва (4) – отношение приращения длины образца после его разрыва к первоначальной длине образца:

$$\delta = \frac{l_k - l_0}{l_0} \cdot 100\% \quad (4);$$

где l_0 – начальная расчетная длина рабочей части образца, l_k – конечная расчетная длина рабочей части образца. Определение плотностей токов коррозии и скоростей коррозии производилось двумя методами: гравиметрическим и путем электрохимических измерений.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Зависимость морфологического состава и размерности порошков оксидов, получаемых при гальваностатической поляризации титанового электрода в расплаве CsCl-NaCl-NaNO₃ 5% мас. при плотности тока 3.5 мА/см², от температуры и времени синтеза.
2. Аттестация композита системы алюминий – оксид алюминия и побочного продукта синтеза - гексатитаната натрия методами Рамановской спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.
3. Результаты измерения физических свойств полученного композита – температуры плавления, предела прочности на разрыв, предела текучести, относительного удлинения и микротвердости.
4. Результаты исследований коррозионного поведения композита в различных средах.

Степень достоверности:

Результаты были получены на сертифицированном и поверенном оборудовании: Рамановском микроскопе-спектрометре U 1000 (Renishaw, Англия), модульной электрохимической станции AUTOLAB 302N (Metrohm, Нидерланды), аналитических весах GH-202 (AND, Япония), растровом электронном микроскопе MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350 с энергодисперсионным спектрометром X-MAX 80 (Oxford Instruments, Великобритания), рентгеновском фотоэлектронном спектрометре K-ALPHA (Thermo Fisher Scientific, Великобритания), термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch, Германия), сервогидравлической испытательной машине INSTRON 8801 (Instron, США) .

Экспериментальные данные были обработаны с помощью лицензионного программного обеспечения. Было проведено несколько серий измерений, для подтверждения достоверности полученных результатов. Величины погрешностей приборов и измерения оценены и учтены при обработке результатов исследования.

Личный вклад:

Личный вклад автора состоит в подборе, изучении и анализе литературных данных; синтезе и послеэкспериментальной обработке нанопорошков оксида титана; синтезе и послеэкспериментальной обработке образцов композита системы «алюминий – оксид алюминия»; подготовке образцов для проведения экспериментов по определению механических свойств полученного композита; проведении волюмометрического анализа и коррозионных испытаний; обобщении результатов, выявлении закономерностей и формулировке основных выводов. Постановку цели и задач, обсуждение и анализ экспериментальных данных проводили совместно с научным руководителем в.н.с., д.х.н. Елшиной Л.А. Аттестацию образцов композита и порошков оксидов методами Рамановской спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН с.н.с., к.т.н. Вовкортуб Э.Г., с.н.с., к.ф.-м. н. Плаксиным С. В., с.н.с., к.х.н. Антоновым Б.Д. и н.с. Панкратовым А.А., соответственно. Измерение температуры плавления проводилось на базе лаборатории химических источников тока н.с., к.х.н. Першиной С.В. Фотоэлектронная спектроскопия была проведена на базе лаборатории ферромагнетиков УрФУ им. первого президента РФ Б.Н. Ельцина н.с., к.ф.-м.н. Пряхиной В.И.

Апробация работы:

Результаты работы были представлены и обсуждены на конференциях всероссийского и международного уровня, а именно XXVIII Российской молодёжной научной конференции «Проблемы теоретической и

экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2018), XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2018), XXI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019), на форуме "Новые материалы и перспективные технологии" (Москва, 2019),

Публикации:

Результаты работы опубликованы в 8 научных публикациях, в том числе в 4 статьях в российских и зарубежных научных журналах, рекомендованных ВАК, и 4 тезисах докладов российских и международных конференций.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность темы, сформулирована цель и задачи работы, приведены положения, выносимые на защиту, научная новизна и значимость работы, приведены сведения об апробации научной работы.

В первой главе представлены литературный анализ современных исследований по синтезу нанопорошков оксидных материалов, в том числе сложных оксидов, а также получению композиционных материалов системы алюминий – оксид алюминия. Согласно проведённому анализу литературы, получение нанопорошков оксидов металлов является одной из важнейших практических задач из-за многочисленных возможных применений их в электрических устройствах, солнечных батареях и других областях «зеленых» технологий [1]. В настоящее время разработаны два основных подхода к получению нанопорошков. Условно их можно разделить на диспергационный и конденсационный.

Диспергационные методы основаны на измельчении макроскопических частиц до наноразмеров. Конденсационные способы связаны с образованием наночастиц при фазовых переходах. Большая часть этих способов довольно широко известна [2], однако по мере развития экспериментальных методик наряду с совершенствованием уже существующих, появляются новые методики, позволяющие получать частицы с узким распределением по размерам и стабильные во времени.

Сложные же оксиды металлов, особенно нанотрубки титаната натрия (NTNT) и нанопроволоки (NTNW), в настоящее время широко изучаются из-за их большой удельной поверхности, ионообменной способности и протонной проводимости, которые делают их привлекательными для применения в качестве катализаторов [3] в области удаления диоксида углерода [4], [5], электродов для накопления энергии [6, 7] и топливных элементов с протонообменной мембраной [8]. Титанатные наноматериалы

сегодня полностью производятся методом Касуги - щелочным гидротермальным синтезом [9, 10]. Этот метод имеет дело с очень распространенными материалами, такими как TiO_2 в модификации анатаза, в основном [11] или смесью анатаза и рутила, $NaOH$ и воды, и позволяет получать довольно большие количества нанотитанатных трубок или проволок с контролируемой морфологией. Для гарантированного образования титанатных нанотрубок необходимо прокалывание при различных температурах [12]. Прокалывание при $600\text{ }^\circ\text{C}$ обычно вызывало радикальные морфологические и кристаллические изменения от слоистых полых трубок $Na_2Ti_3O_7$ до твердых наностержней $Na_2Ti_6O_{13}$. Однако получение полностью однофазного титаната натрия методом Касуги остается большой проблемой.

Одним же из основных методов производства композиционных материалов системы $Al-Al_2O_3$ является метод порошковой металлургии – САП (спекания алюминиевой пудры). Основным исходным веществом для приготовления полуфабрикатов САП является алюминиевая пудра марки АПС. Для получения композита подготавливается трехкомпонентная шихта, состоящая из собственно алюминиевой пудры, тонкомолотого натриево-силикатного стекла и раствора поливинилового спирта. Шихту обжимают при определенной влажности до плотных таблеток, измельчают путем истирания и прессуют при заданном давлении. Затем из полученного сырого изделия выжигается органическая связка и инициируется процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) путем быстрого нагрева воздушным теплоносителем до заданной максимальной температуры. Однако получаемые подобным методом композиты отличаются в первую очередь большой пористостью, что ведет к ухудшению их физических свойств, таких как прочность и пластичность. Кроме того, они обладают слоистой структурой и существенной анизотропией свойств, так как распределение оксида алюминия в них недостаточно равномерно.

Во второй главе описаны использованные в настоящей работе экспериментальные методики, а также используемые для экспериментов реактивы.

Третья глава посвящена исследованию синтеза нанопорошков-прекурсоров TiO_2 .

Синтез образцов TiO_2 при анодной поляризации высокочистого титана марки ВТ-1 проводили в гальваностатическом режиме плотностью тока 3.5 mA/cm^2 в расплаве CsCl-NaCl-NaNO_3 5% мас., в температурном интервале $540\text{--}700^\circ\text{C}$ под атмосферой аргона. Порошок, полученный при 540°C , дополнительно отжигался при 200°C в течение 2 ч.

После синтеза полученные порошки были исследованы методами электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Для определения времени синтеза были использованы анодные поляризационные кривые, снятые в гальваностатическом режиме (рисунок 1).

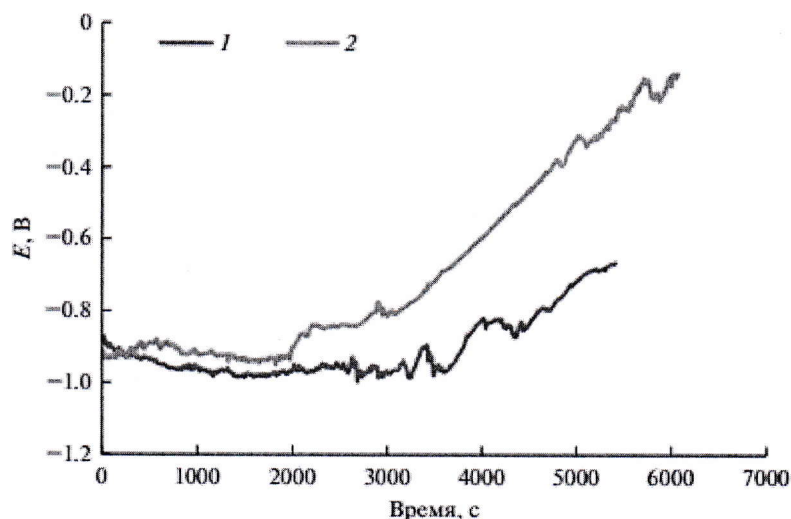


Рисунок 1 - Поляризационные кривые образцов, синтезированных при температуре 600 (1) и 650°C (2) в расплаве $\text{CsCl-NaCl-5\% NaNO}_3$

Поляризационную кривую можно разбить на три части: начальную, на котором наблюдается сдвиг потенциала в отрицательную сторону, связанный с образованием плохо соединенных с анодом частиц диоксида титана; период дальнейшего образования частиц диоксида титана и их последующего

осыпания в расплав, с характерным «дребезгом» на кривой; резкий скачок потенциала в положительную сторону, свидетельствующий об образовании защитного слоя на поверхности титанового электрода и окончании синтеза. Повышение температуры синтеза сокращало время синтеза с 5 ч при 540°C до 1.5 ч при 700°C.

Значения потенциалов, устанавливающихся на титановом аноде в ходе поляризации, закономерно сдвигаются в сторону положительных значений с увеличением температуры синтеза, что может свидетельствовать об изменении фазового состава продукта синтеза. Порошок, синтезированный при температуре 540°C, является смесью наноразмерных (до 50 нм) и микроразмерных частиц. Подобная размерность может быть вызвана агломерацией частиц в процессе отжига, который проводился для удаления воды из порошка. Порошки, полученные при температурах 600 и 650°C, имеют размерность частиц близкую к 20 нм. Это намного меньше, чем у предыдущего образца, т.к. данные порошки не подвергались отжигу. При увеличении температуры до 650°C отмечено появление нанотрубок в порошке. Самые же крупные частицы порошка, синтезированного при температуре 700°C имеют размерность около 10 нм. Все частицы выглядят в виде кристаллитов, с четкими углами. Таким образом, можно заключить, что повышение температуры синтеза приводит к значительному уменьшению размера оксидных порошков.

Идентификацию оксидной фазы проводили при помощи рентгеноструктурного анализа. Как видно из представленных на рисунке 2 рентгенограмм, все пики хорошо выражены и не имеют уширений, что может быть связано с высокой степенью кристалличности образуемых при синтезе нанопорошков оксида титана.

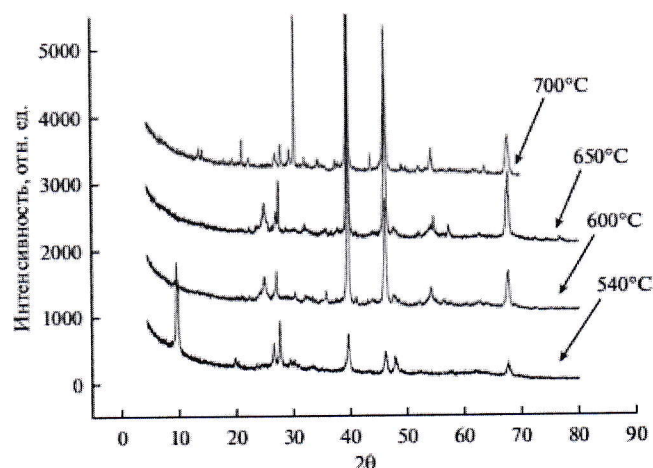


Рисунок 2 - сравнительная рентгенограмма образцов оксида титана, полученных при разных температурах.

Порошок, синтезированный при температуре 540°C и подвергнутый отжигу при 200°C, представляет собой трититанат цезия $Cs_{1.36}Ti_{6.64}O_{16}$. Полученный при температуре 600°C нанопорошок представляет фазу TiO_2 с преобладающей модификацией рутила, с примесью минорных пиков анатаза. На рентгенограмме образца, синтезированного при 650°C, возрастает интенсивность пиков фазы рутила, однако фаза анатаза все еще присутствует. Оксидный порошок, синтезированный при 700°C, является многофазным и впервые на рентгенограмме преобладающей фазой с очень высокими интенсивностями является модификация брукита. Анатаз полностью отсутствует, а примесными фазами являются рутил и $NaTi_8O_{13}$. Таким образом показано, что температура синтеза определяет и фазовый состав нанопорошков оксида титана.

Четвертая глава посвящена описанию синтеза композитов системы алюминий – оксид алюминия, их аттестации и разбору механизма синтеза. Глава состоит из трех разделов.

В разделе 4.1. представлены описание предполагаемого механизма взаимодействия расплавленной алюминиевой матрицы с нанопорошком диоксида титана в расплаве галогенидов щелочных металлов. Энергии Гиббса возможных реакций в системе расплав Al - TiO_2 -NaCl представлены в таблице 1. Очевидно, что реакция прямого взаимодействия диоксида титана с

расплавом хлорида натрия невозможна и диоксид титана остается очень устойчивым в хлоридном расплаве в исследованном диапазоне температур.

Таблица 1 – расчет энергий Гиббса возможных реакций в системе расплавленный Al – TiO₂ – NaCl.

Реакция	$\Delta G_{850^\circ\text{C}}$	$\Delta G_{900^\circ\text{C}}$	$\Delta G_{950^\circ\text{C}}$
$13\text{TiO}_2 + 4\text{NaCl} = 2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{TiCl}_4(\text{g})$	315.9	313.8	311.8
$3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} = 3\text{Ti} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-417.3	-410.7	-404.6
$13\text{Ti} + 4\text{NaCl} +$ $13\text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} + \text{TiCl}_4(\text{g})$	-9317.0	-9320.9	-9089.4

Предполагается, что синтез композита протекает по двухстадийной реакции. Во-первых, наночастицы диоксида титана реагируют с каплей расплавленного алюминия с выделением ультрадисперсного (или даже атомарного) порошка титана и оксида алюминия. Затем мелкодисперсный порошок титана частично взаимодействует с хлоридным расплавом и кислородом воздуха на трехфазной границе «газовая среда (воздух) / расплав солей / расплавленный металл (Al)» с образованием титаната натрия, а частично окисляется кислородом воздуха и снова вступает в реакцию с алюминием (рисунок 3).

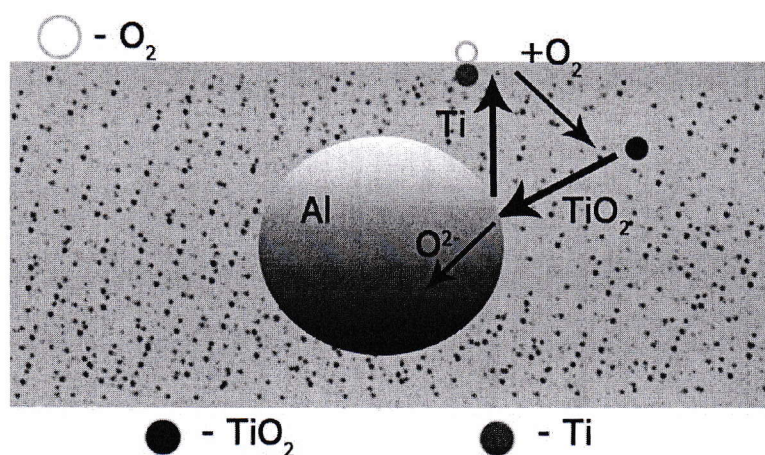


Рисунок 3 – принципиальная схема взаимодействия в системе расплавленный Al – TiO₂ – NaCl.

В разделе 4.2. описана методика синтеза композиционного материала. Синтез проводили в печах вертикального нагрева в температурном диапазоне от 700 до 850°C. Время выдержки составляло от 1 до 5 ч. Синтез проводился в алундовых тиглях, в которые помещалась навеска эвтектической смеси KCl – NaCl (либо CsCl – NaCl) с добавленным порошком прекурсора TiO₂, а также слиток алюминия марки А5N чистотой 99.99%. После выдержки на температуре в течение времени синтеза, тигель доставался из печи и образец выливался в чистый тигель для быстрого охлаждения. После синтеза, солевая таблетка с каплей композита растворялась в дистиллированной воде, композит высушивался на воздухе, а порошок, оставшийся в расплаве после синтеза, отфильтровывался.

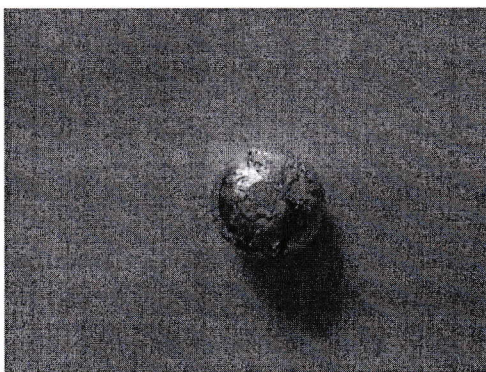


Рисунок 4 – образец композита системы алюминий-оксид алюминия.

Полученные таким способом образцы композиты беспористы, имеют характерный металлический блеск (рисунок 4), высокую электропроводность и прекрасно механически обрабатываются, содержание оксида алюминия остается постоянным от поверхности алюминиевой капли к ее центру. Плотность полученного композита в среднем составила 2.6712 г/см³, что незначительно меньше, чем у чистого алюминия (2.6989 г/см³).

Раздел 4.3 посвящен аттестации композита системы алюминий – оксид алюминия методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. На микрофотографии композита четко видны включения оксида алюминия в алюминиевую матрицу (рисунок 5).

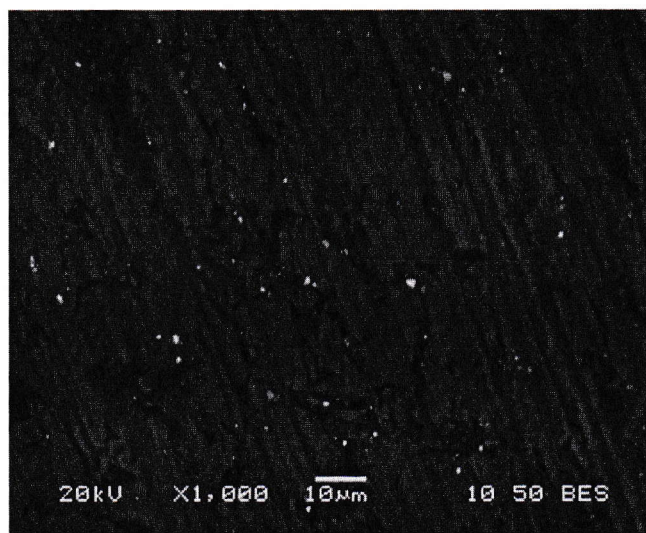


Рисунок 5 - Изображение в отраженных электронах поперечного сечения композита Al-Al₂O₃, образованного при взаимодействии расплавленного алюминия с порошком наноксидов титана при 700°C.

Включения от 100нм до 1 мкм являются оксидом алюминия, включения алюминидов титана обнаружить не удалось. Титан также не был обнаружен при определении его методом атомно-адсорбционной спектроскопии после растворения полученного композита в соляной кислоте. Таким образом, можно утверждать, что взаимодействие происходит согласно уравнениям реакций, представленных в таблице 1.

Рентгенофазовая дифрактограмма композита, полученного при взаимодействии расплавленного алюминия с порошком наноксидов титана при 700°C, представлена на рисунке 6. Очевидно, что в состав композита входят две фазы – алюминий и α- Al₂O₃ (корунд) – высокотемпературная модификация оксида алюминия.

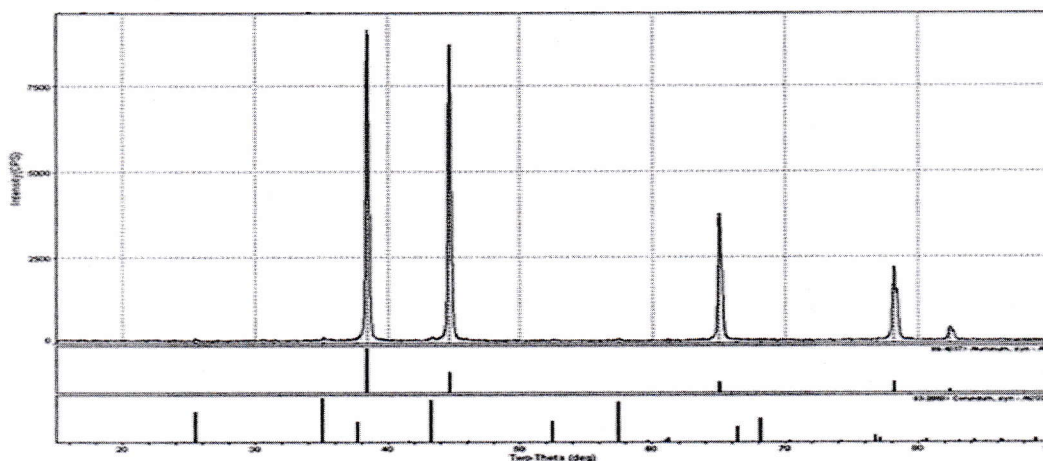


Рисунок 6 - рентгеновская дифрактограмма композита, полученного при взаимодействии алюминия с оксидом титана при температуре 700°C.

Пятая глава посвящена описанию нанопорошка гексатитаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Нанопорошок гексатитаната натрия образуется в процессе синтеза как один из продуктов реакции (3), представленной в таблице 1, и представляет огромный интерес для изучения в связи с его уникальными туннельными свойствами. Полученные наностержни $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ были исследованы методами Рамановской спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Было установлено, что состав и морфологию NTNW можно контролировать с помощью параметров эксперимента: чем дольше высокотемпературная выдержка, тем больше длина NTNW, чем меньше концентрация TiO_2 , тем меньше диаметр. Повышение температуры синтеза до 850 °C позволяет получить однофазный продукт. Дальнейшее повышение температуры до 950 °C приводит к увеличению концентрации натрия в NTNW. В процессе высокотемпературного МС-синтеза при 850-950 °C были получены волокна длиной в сотни микрон или даже около 1 мм и диаметром от 20 нм до 500 нм с некоторым количеством восстановленного Ti^{3+} . При повышении температуры синтеза до 950 °C, количество восстановленных атомов Ti^{3+} увеличивается, давая атомное отношение поверхности $\text{Ti}^{3+} / \text{Ti}^{4+}$, равное 0,112. Согласно исследованию XPS, это намного больше, чем достигается традиционными методами синтеза. Установлено, что наностержни

гексатитаната натрия в основном образованы октаэдрами TiO_6 , соединенными связанными углами мостиковыми полосами О-О, в которых ионы Na остаются между слоями. Такое положение ионов Na^+ очень перспективно для возможного применения гексатитанатов натрия в натрий-ионных батареях.

Шестая и седьмая главы посвящена обсуждению результатов измерений физических и коррозионных свойств полученного композита. По результатам дифференциально-сканирующей калориметрии была определена температура плавления композита – $688,5^{\circ}C$, что лишь незначительно отличается от температуры плавления чистого алюминия ($660,5^{\circ}C$), несмотря на введение в металлическую матрицу тугоплавкой армирующей добавки – корунда. Подобный эффект может быть вызван малым размером частиц армирующей добавки в композите.

Результаты прочностных испытаний и волюмометрического анализа представлены в таблице 2.

Таблица 2 – результаты прочностных испытаний композита.

№ обр.	χ , мм ² /с	Предел текучести, МПа	Предел прочности, Мпа	Относительное удлинение, %	Процентное содержание Al_2O_3 , мас %	% добавки	t, ч	T, °C
NA11	100.9	41.69	76.61	39.77	8.17	1	3	700
NA12	109.9	35.76	63.18	*	7.79	0.5	3	700
NA13	101.1	44.56	78.16	36.75	13.55	0.5	5	700
NA14	115.6	-	-	-	18.41	1	5	700
NA15	106.4	46.48	72.65	21.32	4.61	0.5	3	750
NA16	114.5	39.08	67.56	28.48	8.67	1	3	750
NA17	-	44.58	75.12	35.57	12.98	0.5	5	750
NA18	-	-	-	-	14.4	1	5	750
Al	84.2	40.35	40.35	14.4	0			

Типичная кривая разрыва образцов композита представлены на рисунке 7.

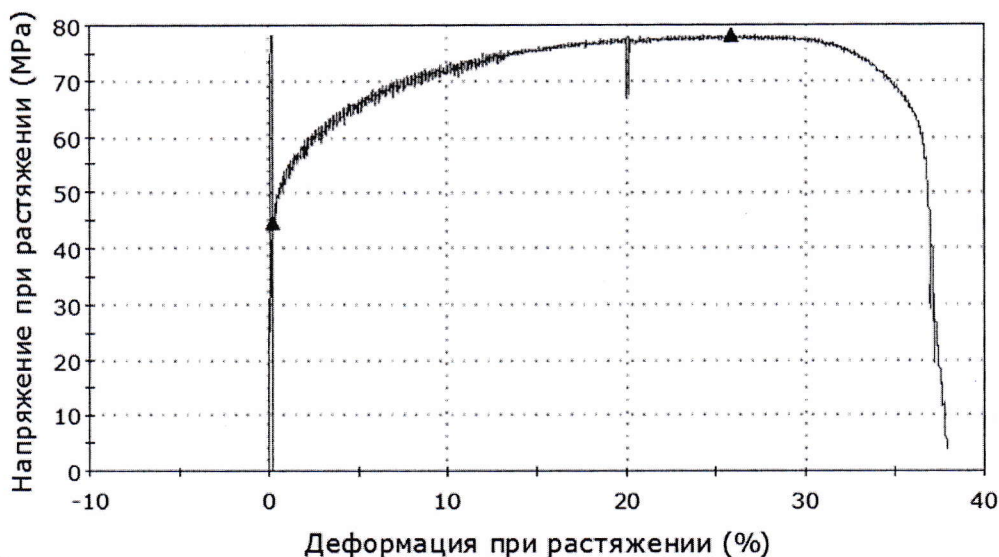


Рисунок 7 – результат испытания композита системы «алюминий – оксид алюминия» на разрыв (образец NA13).

Из данных таблицы 2 можно сделать вывод о том, что с увеличением времени выдержки концентрация армирующей добавки увеличивается, что еще раз подтверждает предполагаемый нами механизм синтеза. Кроме того, все характеристики композита значительно превосходят исходный алюминий, кроме предела текучести. Столь сильное увеличение относительного удлинения (почти в три раза) позволяет предположить возможность вытягивания из композита сверхтонких проводов диаметром 0.1 мм. Результаты определения микротвердости по Виккерсу под нагрузкой 50 мН показали значительное увеличение твердости композита (от 89.04 у исходного алюминия до, в среднем, 125.32 у образцов композита). По результатам же коррозионных испытаний было установлено, что класс коррозионной устойчивости композита остается таким же, как и у исходного алюминия.

Выводы

1. Проведен синтез нанопорошков диоксида титана методом гальваностатической поляризации титанового электрода в расплаве CsCl-NaCl-NaNO₃ 5% мас. при различных температурах. Установлено, что

морфология и размерность порошков зависят от температуры синтеза. При повышении температуры синтеза уменьшается размерность получаемых порошков от более чем 50 нм при 540 °С до менее чем 10 нм при 700 °С.

2. Проведен синтез образцов композита алюминий – оксид алюминия, а также аттестация методами Рамановской спектроскопии, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Керамические включения в алюминиевую матрицу однозначно определены как оксид алюминия в модификации корунда,

3. Проведена аттестация побочного продукта реакции взаимодействия алюминиевой матрицы с оксидом титана – гексатитаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. Определена структура и размерность волокон гексатитаната, а также установлены температурная и временная зависимости формы и структуры волокон.

4. Проведены измерения относительного удлинения, пределов прочности и текучести композита, а также микротвердости. Показано, что нанокompозит Al-Al₂O₃ при содержании оксида алюминия в нем до 18 мас.% обладает свойством одновременного увеличения прочности, текучести и относительного удлинения (более чем в 2.5 раза), что никогда не было зафиксировано в других исследованиях.

5. Установлено, что температура плавления и класс коррозионной устойчивости композита практически не отличаются от исходного алюминия, в то время как разрывные испытания и испытание твердости показали значительное увеличение значений твердости, предела прочности на разрыв и относительного удлинения. Подобное улучшение свойств делает композит перспективным конструкционным материалом.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. I.Zumeta, R.Espinosa, J.A.Ayllón et al. Comparative study of nanocrystalline TiO₂ photoelectrodes based on characteristics of nanopowder used // Solar Energy Materials & Solar Cells, 76, 2003, 15-24.

2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М., Физматлит, 2001, - 224 с.
3. Hernández-Hipólito P., Juárez-Flores N., Martínez-Klimova E., Gómez-Cortés A., Bokhimi X., Escobar-Alarcón L., Klimova T.E. Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium, *Catalysis Today* 250 (2015) 187–196.
4. Parayil S. K., Razzaq A., Park S.-M., Kim H. R., Grimes C. A., In S.-I. Photocatalytic conversion of CO₂ to hydrocarbon fuel using carbon and nitrogen co-doped sodium titanate nanotubes, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 205–213.
5. Monteiro W. F., Vieira M. O., Aquino A. S., de Souza M. O., de Lima J., Einloft S., Ligabue R. CO₂ conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires, *Applied Catalysis A, General* 544 (2017) 46–54.
6. Du X., Yao H., Ma M., Feng T., Zhang B., Xu Y., Ma C., Wang J., Huang Y. Green ball dianthus-like Na₂Ti₆O₁₃ as high-rate performance anode for sodium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 721 (2017) 100-105
7. Dominko R., Baudrin E., Umek P., Arčon D., Gaberšček M., Jamnik J. Reversible lithium insertion into Na₂Ti₆O₁₃ structure, *Electrochemistry Communications* 8 (2006) 673–677.
8. Preda S., Rutar M., Umek P., Zaharescu M. A study of thermal properties of sodium titanate nanotubes synthesized by microwave-assisted hydrothermal method, *Materials Research Bulletin* 71 (2015) 98–105.
9. Kasuga T., Hiramatsu M., Hoson A., Sekino T., Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir* 14 (1998) 3160–3163.
10. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing, *Adv. Mater.* 1999, 11, No. 15, 1307-1311.

11. Á. Kukovecz, M.Hodos, E. Horvath, G.Radnoczi, Z. Ko'nya, I.Kiricsi, Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 17781-177.

12. Kukovecz Á., Kordás K., Kiss J., Kónya Z. Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires, Surface Science Reports 71 (2016) 473–546.

ОСНОВНЫЕ НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ НАУЧНО- КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи

1. Elshina L.A. Synthesis of new metal-matrix Al–Al₂O₃–graphene composite materials/ L.A. Elshina, R.V. Muradymov, **A.G. Kvashnichev**, D.I. Vichuzhanin, N.G. Molchanova, A.A. Pankratov // Russian Metallurgy (Metally). – 2017. – V. 8. – P. 631 – 641.

2. Yolshina L. A. Chemical interaction of liquid aluminum with metal oxides in molten salts/ L. A. Yolshina, **A.G. Kvashnichev**// Materials and Design. – 2016. – V. 105. – P. 124 – 132.

3. Yolshina L. A. Molten salt synthesis and characterization of 1D sodium hexatitanate nanowires/ L.A. Yolshina, **A.G. Kvashnichev**, D.V. Pelegov, V.I. Pryakhina// Col. and Int. Science Com. – 2021. – V. 42. – P. 100398.

4. Елшина Л.А. Электрохимический синтез нанопорошков оксидов титана в расплавленной смеси хлоридов и нитратов щелочных металлов / Л. А. Елшина, **А. Г. Квашничев**, Д. В. Пелегов // Расплавы – 2021. – № 3. – с. 303-314.

Тезисы докладов

1. **Квашничев А.Г.** Синтез композитов системы «алюминий-оксид алюминия» и их физические свойства / **А.Г. Квашничев**// Сборник трудов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и

аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов». – Москва, Россия. – 2018. – С. 57.

2. **Квашничев А.Г.** Синтез композитов системы «алюминий – оксид алюминия» и их коррозионно-электрохимическое поведение / **А.Г. Квашничев**, Л.А. Елшина, А.А. Панкратов, Н.Г. Молчанова // Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», посвященной 100-летию со дня рождения профессора В. А. Кузнецова. – Екатеринбург, Россия. – 2018. – С. 337.

3. **Квашничев А.Г.** Высокотемпературный электрохимический синтез нанопорошков диоксида титана в расплавленном солевом электролите. / **А.Г. Квашничев**, Л.А. Елшина // Сборник тезисов в 6 томах. XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Санкт-Петербург, Россия. – 2019.

4. **Квашничев А.Г.** Зависимость морфологии и фазового состава нанопорошка диоксида титана от температуры электрохимического синтеза. / **А.Г. Квашничев**, Л.А. Елшина // Сборник материалов форума "Новые материалы и перспективные технологии". – Москва, Россия. – 2019. – Т. 1. – С. 156.