

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЮГОРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

СОЛОГУБОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ
ОКСИДНЫХ ТИТАНОВЫХ БРОНЗ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
И МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МЕХАНОАКТИВАЦИИ

2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
к.х.н. Котванова М.К.

Ханты-Мансийск – 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1 Литературный обзор.....	14
1.1 Кристаллическая структура оксидных титановых бронз.....	14
1.2 Методы синтеза, физико-химические свойства и применение оксидных бронз	21
1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	25
1.3.1 Макрокинетика горения	30
1.3.2 Методы исследования СВС.....	33
1.4 Механическая активация	35
1.5 Влияние механической активации на СВС	37
1.6 Механохимический синтез.....	43
1.7 Заключение по литературному обзору	47
Глава 2 Методы и методики исследования	48
2.1 Характеристики используемых материалов.....	48
2.2 Синтез оксидных бронз титана.....	50
2.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез.....	50
2.2.2 Механическая активация	52
2.3 Методы исследования.....	54
2.3.1 Определение температуры самовоспламенения	54
2.3.2 Метод оптической пирометрии	54
2.3.3 Рентгенофазовый анализ	57
2.3.4 Уточнение методом Ритвельда	58
2.3.5 Метод лазерной дифракции света	60
2.3.6 Спектрофотометрический метод определения размера частиц	61

2.3.7 Просвечивающая электронная микроскопия	62
2.3.8 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.....	64
2.4 Определение физико-химических и механических характеристик защитного покрытия	66
2.4.1 Определение адгезии защитного покрытия к стали	66
2.4.2 Методика исследования термической устойчивости покрытия (климатические испытания).....	66
2.4.3 Сканирующая атомно-силовая микроскопия.....	67
2.4.4 Определение механической устойчивости защитного покрытия	68
2.4.5 Определение электропроводности защитного покрытия четырехзондовым методом	69
Глава 3 Влияние механической активации на состав и структуру компонентов шихты на примере системы Li-Ti	70
3.1 Зависимость фазового состава шихты от продолжительности механоактивации	70
3.2 Зависимость степени дисперсности от продолжительности механоактивации	76
3.3 Оценка степени дефектности кристаллов оксидных бронз	81
3.4 Выводы к Главе 3	84
Глава 4 Влияние механической активации на макрокинетику процесса СВС оксидных титановых бронз	85
4.1 Зависимость температуры воспламенения шихты от времени механоактивации	85
4.2 Влияние механической активации на температуру, скорость фронта волны горения и глубину протекания синтеза.....	87

4.3 Оценка возможности протекания СВС при уменьшении количества экзотермической добавки с использованием предварительной механической активации шихты	105
4.4 Выводы к Главе 4	108
Глава 5 Защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе оксидной калий-титановой бронзы	109
5.1 Разработка способа получения защитного покрытия	109
5.2 Физико-химические и механические свойства защитного покрытия .	110
5.3 Выводы к Главе 5	120
Общие результаты и выводы по работе	121
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	125
ПРИЛОЖЕНИЕ А	144
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	145
ПРИЛОЖЕНИЕ В	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Оксидные титановые бронзы щелочных металлов с общей формулой M_xTiO_2 , где $M = Li, Na, K, Rb$ ($0 < x < 1$), обладают уникальными физическими и химическими свойствами, такими как электрическая проводимость различного типа, термическая и химическая устойчивость. Оксидные бронзы применяются во многих отраслях промышленности: в оптических устройствах, в качестве электродов топливных элементов, в электронной технике, в газочувствительных элементах сенсоров, в лазерной диагностике и термотерапии, а также как катализаторы различных процессов.

Существующие способы получения оксидных бронз, например, спекание или гидротермальная обработка, исключительно энергозатратны и продолжительны по времени. Перспективным способом получения оксидных бронз является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Однако химические реакции, лежащие в основе синтеза, характеризуются невысоким тепловым эффектом, что требует введения экзотермической добавки в состав шихты, которая, в свою очередь, не улучшает свойств продукта. Одним из наиболее распространенных методов воздействия на процесс СВС является механическая активация исходной шихты, однако механизм ее влияния на СВС оксидных бронз не изучен и, более того, не обсуждается ни в одной из известных работ.

Химическая инертность и термическая устойчивость оксидных бронз открывают возможность их использования в качестве основы различных антикоррозионных покрытий. Разработка и использование защитных покрытий позволяет уменьшить экономические потери в результате коррозии трубопроводов, судов, мостов, деталей машин, повысить надежность оборудования. В последние годы на российском рынке появилась достаточно обширная номенклатура отечественных и зарубежных материалов, которые позиционируются как высокоэффективные для различных эксплуатационных

условий. Однако для большинства из них не приводятся данных по эффективности защиты и стойкости, в частности в реальных условиях Сибири и Крайнего Севера, что приводит к необходимости проведения дополнительных комплексных лабораторных испытаний, максимально приближенных к эксплуатационным региональным условиям.

Таким образом, актуальными задачами являются, с одной стороны, поиск путей интенсификации процесса СВС оксидных титановых бронз с возможностью регулирования структуры и свойств продуктов синтеза и, с другой стороны, создание на основе химически устойчивых оксидных бронз защитного покрытия, эффективно выполняющего свои функции в условиях Сибири и Крайнего Севера.

Актуальность работы подтверждается её выполнением в рамках программы «У.М.Н.И.К.» по теме «Разработка арктических защитных материалов на основе сложных оксидных материалов» 2018-2019 гг.

Целью настоящей работы является исследование влияния предварительной механической активации исходной шихты на макрокинетику СВС оксидных титановых бронз щелочных металлов, в частности на температуру и скорость фронта волны горения, температуру воспламенения, и изучение возможности практического применения полученных материалов в качестве защитных покрытий стальных изделий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- исследовать макрокинетику (температуру воспламенения; температуру и скорость фронта волны горения) СВС оксидных титановых бронз без проведения предварительной механической активации с помощью автоматизированного комплекса пирометрического контроля структурообразования;

- определить влияние механической активации исходной шихты на макрокинетику СВС и эволюцию структуры синтезируемых веществ, а также оценить возможность проведения СВС после механической активации с

уменьшенным количеством вводимой экзотермической добавки по сравнению с методикой СВС без механоактивации;

– изучить влияние природы внедряемого катиона на макрокинетику СВС и сравнить степени интеркаляции катионов по ряду щелочных металлов оксидных титановых бронз;

– разработать защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе синтезированных материалов, эффективно выполняющее свои функции в условиях Сибири и Крайнего Севера.

Научная новизна работы

1. Впервые исследованы макрокинетические параметры СВС оксидных бронз титана: температуры и скорости фронта волны горения с помощью автоматизированного комплекса пирометрического контроля структурообразования и определены температуры самовоспламенения шихты при синтезе следующих веществ: Li_xTiO_2 ($0,07 \leq x \leq 0,8$), Na_xTiO_2 ($0,2 \leq x \leq 0,5$), K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,12$), Rb_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,12$).

2. Впервые выявлены структурные изменения, происходящие в порошковых смесях $\text{TiO}_2 + \text{LiI}$, $\text{TiO}_2 + \text{NaI}$, $\text{TiO}_2 + \text{KI}$, $\text{TiO}_2 + \text{RbI}$ в процессе механической активации. Показано образование нестабильных твердых растворов внедрения, а также увеличение степени дефектности кристаллов.

3. Установлено, что использование механической активации приводит к снижению температуры самовоспламенения на 150 К, температуры горения – на 200-300 К и увеличивает скорость фронта волны горения в 1,5 – 2 раза.

4. Выявлены закономерности в изменении параметров СВС оксидных титановых бронз щелочных металлов в ряду Li – Rb. Показана определяющая роль размерных характеристик иона, внедряемого в структуру TiO_2 .

5. Впервые реализован механохимический синтез порошков оксидных литий-титановых бронз. Получены порошки состава $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$.

6. Разработано защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе оксидной калий-титановой бронзы, полученной методом СВС. Исследованы физико-химические и механические характеристики защитного покрытия.

Практическая значимость работы

1. Установлено, что механическая активация исходной шихты позволяет проводить СВС при пониженных температурах: Li-Ti – 1399 К; Na-Ti – 1491 К; K-Ti – 1629 К; Rb-Ti – 1597 К и получать более чистые продукты СВС за счет уменьшения количества экзотермической добавки.

2. Разработан простой и высокоэффективный механохимический метод получения оксидных бронз титана.

3. Получены антикоррозионные покрытия на основе оксидных бронз титана, устойчивые при низких температурах в условиях Сибири и Крайнего Севера, обладающие хорошей адгезией к металлу и высокой коррозионной стойкостью (получены патенты РФ на изобретение: № 2683150 от 12.07.2018 г. «Механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы», № 2698160 от 29.06.2016 г. «Способ формирования оксидного титанового покрытия на стальной поверхности», № 2763130 от 16.03.2021 г. «Способ нанесения защитного покрытия на сталь»).

4. Проведены климатические испытания антикоррозионного покрытия, приближенные к условиям Сибири и Крайнего Севера, рассчитан срок службы покрытия.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Структурные изменения, происходящие в порошковых смесях $\text{TiO}_2 + \text{LiI}$, $\text{TiO}_2 + \text{NaI}$, $\text{TiO}_2 + \text{KI}$, $\text{TiO}_2 + \text{RbI}$ в процессе механической активации, заключающиеся в образовании нестабильных твердых растворов внедрения, а также в увеличении степени дефектности кристаллов.

2. Оптимизация параметров механохимического синтеза порошков оксидных бронз состава $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ в режиме низкоэнергетического помола.

3. Макрокинетические параметры СВС оксидных бронз Li_xTiO_2 ($0,07 \leq x \leq 0,8$), Na_xTiO_2 ($0,2 \leq x \leq 0,5$), K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,12$), Rb_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,12$) без предварительной активации шихты и после механической активации: температуры и скорости фронта волны горения, полученные с помощью автоматизированного комплекса пирометрического контроля структурообразования; температуры самовоспламенения шихт при СВС.

4. Зависимости температур самовоспламенения шихт в исследуемых системах от продолжительности механического активирования (монотонное снижение на 100-150 К).

5. Закономерности в изменении параметров СВС оксидных титановых бронз щелочных металлов в ряду Li – Rb.

6. Получение защитного покрытия стали на основе оксидных титановых бронз, устойчивого в условиях Сибири и Крайнего Севера.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности, по которой она рекомендуется к защите

Диссертационная работа Сологубовой И.А. «Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных титановых бронз щелочных металлов и материалов на их основе с использованием механоактивации» соответствует паспорту научной специальности: 2.6.17 – «Материаловедение»:

– формуле паспорта специальности, поскольку диссертация посвящена разработке и получению новых материалов - порошковых смесей и защитных покрытий на основе оксидных титановых бронз щелочных металлов - с заданным комплексом свойств путем установления закономерностей влияния состава и структуры на свойства материалов;

– областям исследования паспорта специальности, в частности

пункт 2 «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах»;

пункт 4 «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой»;

пункт 6 «Разработка и совершенствование методов исследования и контроля структуры, испытание и определение физико-механических и эксплуатационных свойств металлических, неметаллических и композиционных материалов и функциональных покрытий»;

пункт 10 «Разработка способов повышения коррозионной стойкости металлических, неметаллических и композиционных материалов в различных условиях эксплуатации»;

пункт 11 «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством».

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Ломоносов-2015", г. Москва, 2015; III, IV Региональная молодежная конференция имени В.И. Шпильмана "Проблемы рационального природопользования и история геологического поиска в Западной Сибири", г. Ханты-Мансийск, 2015, 2016; I Международная научно-практическая конференция "Новые технологии защиты от коррозии в промышленности", г. Москва, 2015; VI Международная конференция "Деформация и разрушение материалов и наноматериалов", г. Москва, 2015; III Международная научно-практическая конференция "Шестой

технологический уклад: механизмы и перспективы развития 2015", г. Ханты-Мансийск, 2015; Второй междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", г. Сочи, 2016; VII Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", г. Суздаль, 2018; Международная конференция "Синтез и консолидация порошковых материалов", г. Черногоровка, 2018; International Conference on Recent Trends in Engineering & Sciences, 2018; Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов «Технологии будущего нефтегазодобывающих регионов», г. Ханты-Мансийск, 2019; Конкурс инновационных проектов Второй Международной молодежной научно-практической конференции "Нефтяная столица", г. Ханты-Мансийск, 2019; XV International Symposium on Self-Propagating High-Temperature Synthesis, Moscow, 2019; XV Международный Российско-Китайский Симпозиум "Новые материалы и технологии", г. Сочи, 2019; IV International Conference and School of Young Scientists "Advanced High Entropy Materials", Chernogolovka, 2022; IX Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества", г. Суздаль, 2022.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 24 печатных работы, в том числе 5 статей в реферируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, 16 тезисов в сборниках трудов перечисленных выше конференций, получено 3 патента РФ.

Личный вклад автора

Автором выполнен анализ литературных данных по составам, структурам, свойствам и методам получения оксидных титановых бронз, сформулированы цели и задачи работы. Автором лично проведены экспериментальные исследования по механической активации исходных

веществ и механохимическому синтезу; по изучению температур самовоспламенения шихты, температуры и скорости фронта волны горения, механизма процесса СВС оксидных титановых бронз и проведена оценка влияния механической активации на все исследуемые параметры СВС; по разработке состава, методики формирования и определению физико-химических свойств защитного покрытия стали. Автор принимал непосредственное участие в написании статей и представлении результатов работы на российских и международных конференциях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы обеспечена необходимым и достаточным количеством экспериментального материала, применением стандартных аттестованных методов и методик: просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, рентгенофазовый анализ, методики исследования свойств полученных материалов и изделий. Достоверность результатов подтверждена публикацией основных данных в научных журналах, докладами, обсуждениями результатов на конференциях, патентами РФ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа содержит введение, 5 глав, выводы, список использованных источников и приложения. Общий объем работы составляет 146 страниц, включая 57 рисунков, 18 таблиц и библиографию из 173 наименований.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю к.х.н. Котвановой Маргарите Кондратьевне за неоценимую помощь и поддержку при выполнении работы, а также искреннюю признательность к.т.н. Долматову Алексею Викторовичу за предоставление возможности проведения экспериментов по изучению макрокинетики самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

Автор выражает благодарность сотрудникам Томского регионального центра коллективного пользования за помощь в проведении количественного фазового анализа продуктов синтеза с уточнением структуры по методу Ритвельда.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Кристаллическая структура оксидных титановых бронз

Образование кристаллической структуры оксидных титановых бронз происходит путем интеркаляции атомов электроположительного (чаще щелочного) металла в пустоты, имеющиеся в каркасе структуры диоксида титана, представляющем собой сочлененные различным образом титан-кислородные октаэдры (рисунок 1) [1].

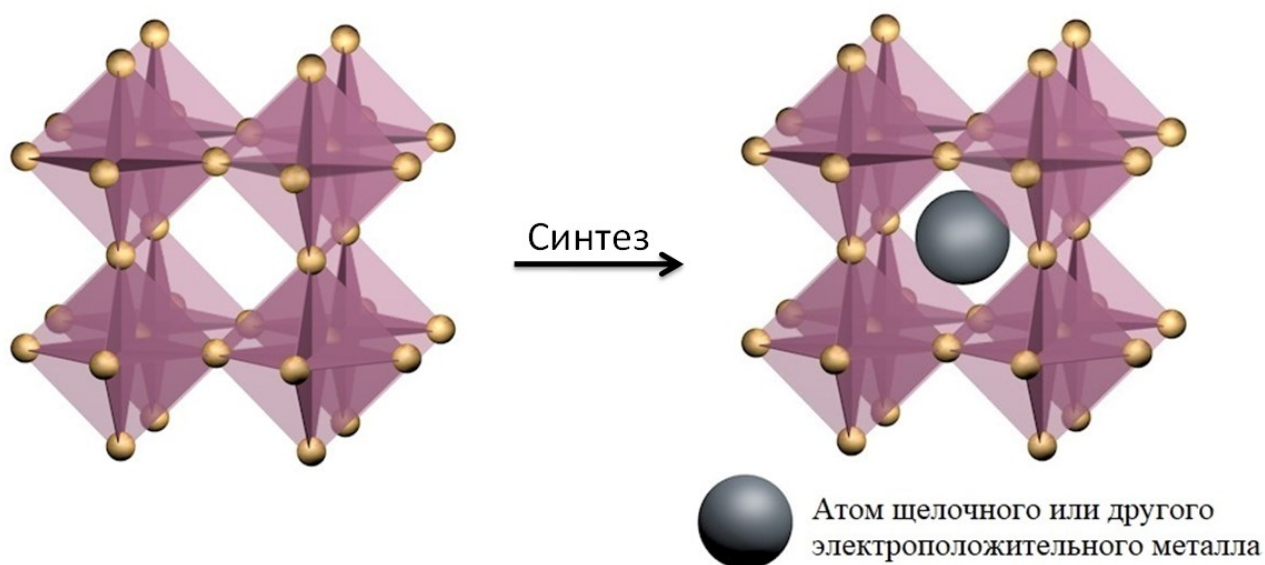


Рисунок 1 – Трансформация кристаллической структуры диоксида титана в структуру оксидной бронзы

Однако не все возможные позиции в пустотах TiO_2 могут быть заняты ионами интеркалированного металла из-за отталкивающих кулоновских взаимодействий между ионами металла, что приводит к ограниченному содержанию металла. Содержание внедренного металла зависит от условий синтеза и, как правило, влияет на тип структуры и, соответственно, свойства полученного соединения [2]. Особенностью нестехиометрических оксидных титановых бронз щелочных металлов является наличие узких областей гомогенности и широкое разнообразие структурных типов (таблицы 1-3).

Таблица 1 – Кристаллографические характеристики оксидных литий-титановых бронз (по данным структурной базы ICSD)

Формула	ПГ	Сингония	Z	Параметры ячейки, Å
$\text{Li}_{0,026}\text{TiO}_2$	$I4_1/\text{amd}$	тетрагональная	4	$a=3,7919$; $c=9,4973$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\text{Li}_{0,07}\text{TiO}_2$	$P4_2/\text{mm}$	тетрагональная	2	$a=b=4,619$; $c=2,954$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\text{Li}_{0,45}\text{TiO}_2$	Pbnm	орторомбическая	4	$a=5,035$; $b=9,647$; $c=2,948$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\text{Li}_{0,50-0,59}\text{TiO}_2$	Imma	орторомбическая	4	$a=4,076$; $b=3,816$; $c=9,03$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\text{Li}_{0,75}\text{TiO}_2$	$\text{P}2$	моноклинная	4	$a=4,96$; $b=4,91$; $c=5,77$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=89,3^\circ$
$\text{Li}_{0,85}\text{TiO}_2$	$\text{P}2/\text{m}$	моноклинная	2	$a=5,078$; $b=2,951$; $c=5,022$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=71,7^\circ$
$\text{Li}_{0,8-0,9}\text{TiO}_2$	$\text{C}2/\text{m}$	моноклинная	8	$a=12,7799$; $b=3,9319$; $c=6,5128$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=108,1^\circ$
$\text{Li}_{0,93}\text{Ti}_2\text{O}_4$	$\text{Fd}3\text{m}$	кубическая	8	$a=b=c=8,398$

Таблица 2 – Кристаллографические характеристики оксидных натрий-титановых бронз (по данным структурной базы ICSD)

Формула	ПГ	Сингония	Z	Параметры ячейки, Å
$\text{Na}_{0,20-0,23}\text{TiO}_2$	$\text{C}2/\text{m}$	моноклинная	8	$a=12,146$; $b=6,451$; $c=3,862$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=106.8^\circ$
$\text{Na}_{0,25-0,5}\text{TiO}_2$	Pnam	орторомбическая	8	$a=9,262$; $b=10,754$; $c=2,956$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$\text{Na}_{0,46-0,99}\text{TiO}_2$	$\text{R } \bar{3}\text{m}$	тригональная	3	$a=b=2,979$; $c=16,928$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$

Таблица 3 – Кристаллографические характеристики оксидных калий- и рубидий-титановых оксидных бронз (по данным структурной базы ICSD)

Формула	ПГ	Сингония	Z	Параметры ячейки, Å
$K_{0.008}TiO_2$	I 4/m	тетрагональная	8	$a=b=10,1631$; $c=2,9639$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$K_{0.06-0.13}TiO_2$	I 4/m	тетрагональная	8	$a=b=10,170$; $c=2,850$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
$Rb_{0.06-0.13}TiO_2$	I 4/m	тетрагональная	8	$a=b=10,190$; $c=2,960$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Координационные числа атомов щелочных металлов в оксидных бронзах 4 и 6 (для лития и натрия) и 8 (для калия и рубидия). В абсолютном большинстве случаев полиэдры интеркалированных ионов не являются идеальными, имеются неравноценности межатомных расстояний металл-кислород [3, 4].

Авторы работы [5] показали, что в структуре $Li_{0.07}TiO_2$ ионы Li находятся в тетраэдрическом положении при низких температурах и в октаэдрическом положении при достаточно высоких температурах (рисунок 2).

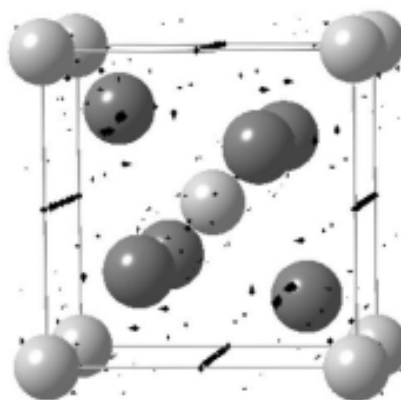


Рисунок 2 – Возможные позиции интеркалирования Li в микроразмерном рутиле: темные шары – атомы O, светлые шары – Ti, черные точки – октаэдрические и тетраэдрические позиции ионов Li

Трансформация структуры TiO_2 при введении ионов Li в микро- и наноразмерный рутил рассмотрена в работах [5, 6]. Идеализированные проекции структуры литий-титановой оксидной бронзы представлены на рисунке 3 [7].

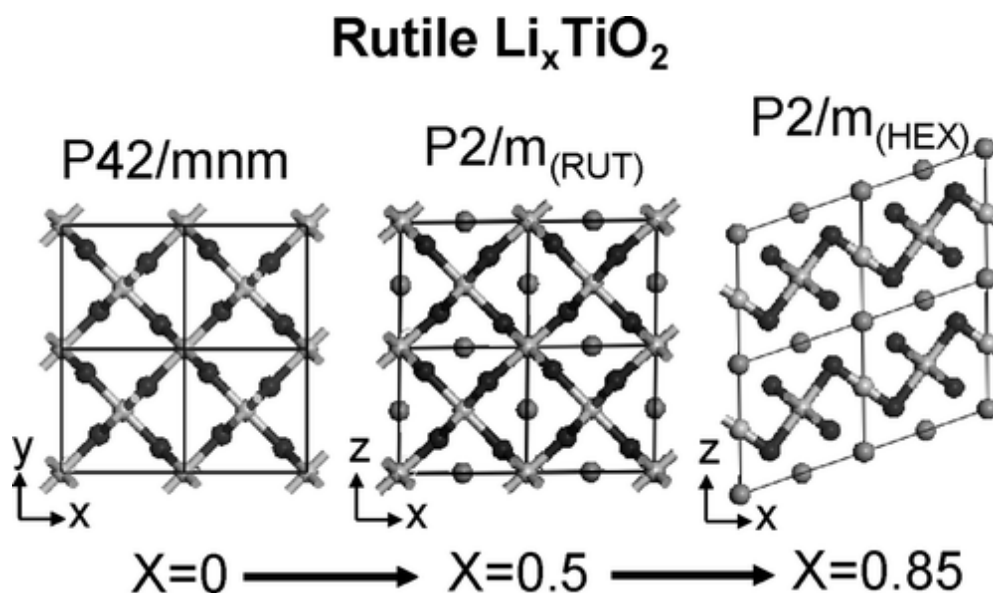


Рисунок 3 – Изменение структуры TiO_2 при литировании

В самые последние годы в связи с перспективой использования оксидных литий-титановых бронз в качестве материалов электродов высокеемкостных литий-ионных аккумуляторов появилось большое число экспериментальных и расчетных работ по оценке энергии активации интеркаляции лития в диоксид титана [8-14]. При этом в качестве исходного оксида рассматриваются три модификации TiO_2 : рутил, анатаз и синтетически полученный TiO_2 (обозначен на схемах как $\text{TiO}_2(\text{B})$); учитываются фазовые переходы « TiO_2 – оксидная бронза с максимально возможным содержанием лития».

Авторы работы [15] провели расчеты электронной структуры литий- и натрий-оксидных титановых бронз и показали возможные позиции интеркалированных ионов Li и Na (рисунок 4). Показано, что интеркаляция Li энергетически более предпочтительна в анатазе, тогда как интеркаляция

Na – в $\text{TiO}_2(\text{B})$, при этом все процессы интеркаляции являются термодинамически выгодными, за исключением Na в рутиле.

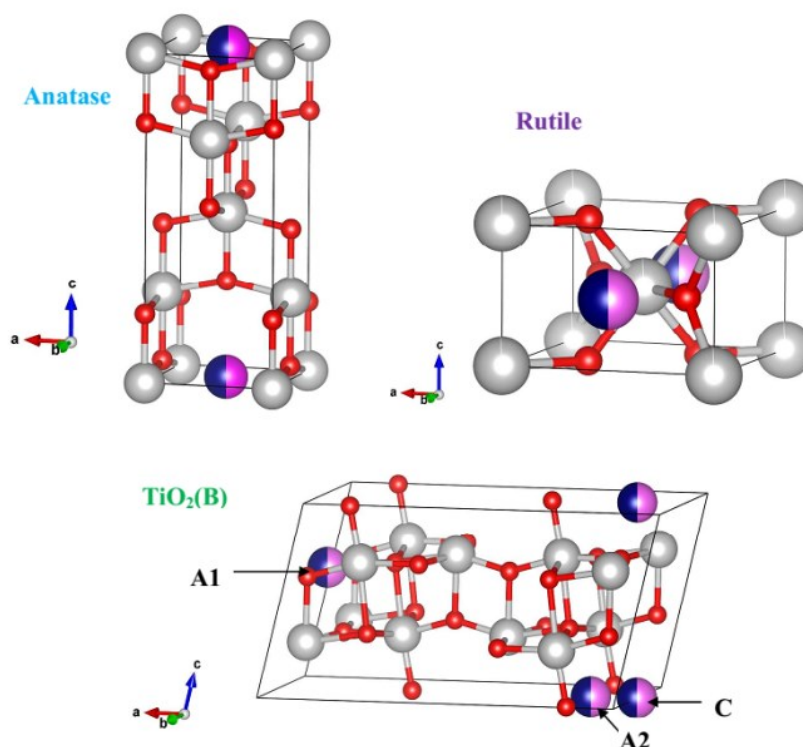


Рисунок 4 – Возможные позиции интеркалирования Li/Na в анатазе, рутиле и $\text{TiO}_2(\text{B})$. Красные, серые, розовые и синие шары – атомы O, Ti, Li и Na соответственно

Авторами работы [4] показано, что интеркаляция Li в TiO_2 приводит к разделению фаз на Li-насыщенные и Li-ненасыщенные фазы. В каждой из фаз в октаэдрических междуузлиях находятся два различных положения с заполнением, зависящем от температуры. Комбинация моделирования квазиупругого рассеяния нейтронов и молекулярной динамики силового поля показывает, что Li прыгает в пикосекундном масштабе времени между двумя точками в октаэдрических междуузлиях. Полученные результаты также указывают на специфическое расположение Li вдоль кристаллографического направления a, хотя и без дальнего порядка. Вполне вероятно, что несколько дискретных центров Li в искаженном кислородном октаэдре встречаются не

только в интеркалированном TiO_2 , но и в других оксидах переходных металлов (рисунок 5).

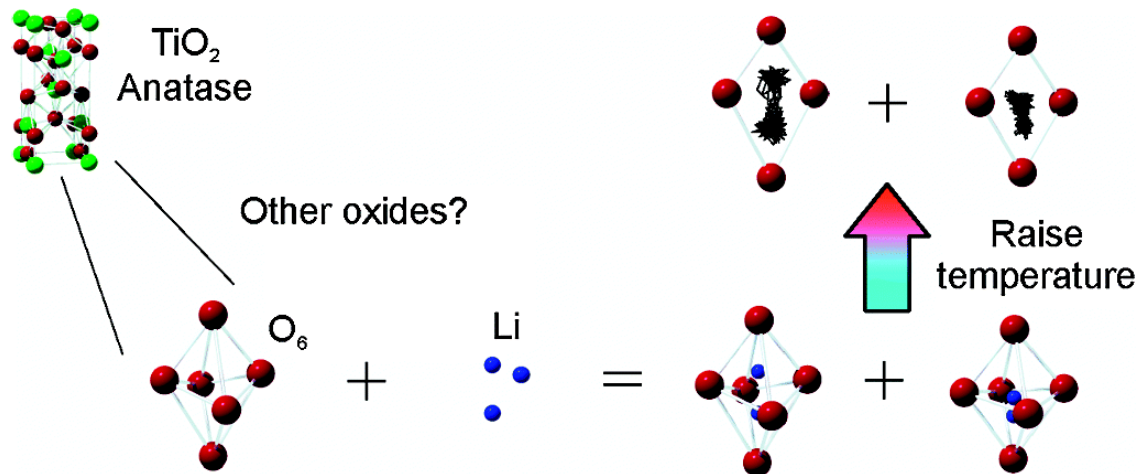


Рисунок 5 – Зависимость расположения интеркалированного иона лития от температуры

Ионы лития имеют две возможных позиции в кислородных октаэдрах (рисунок 6).

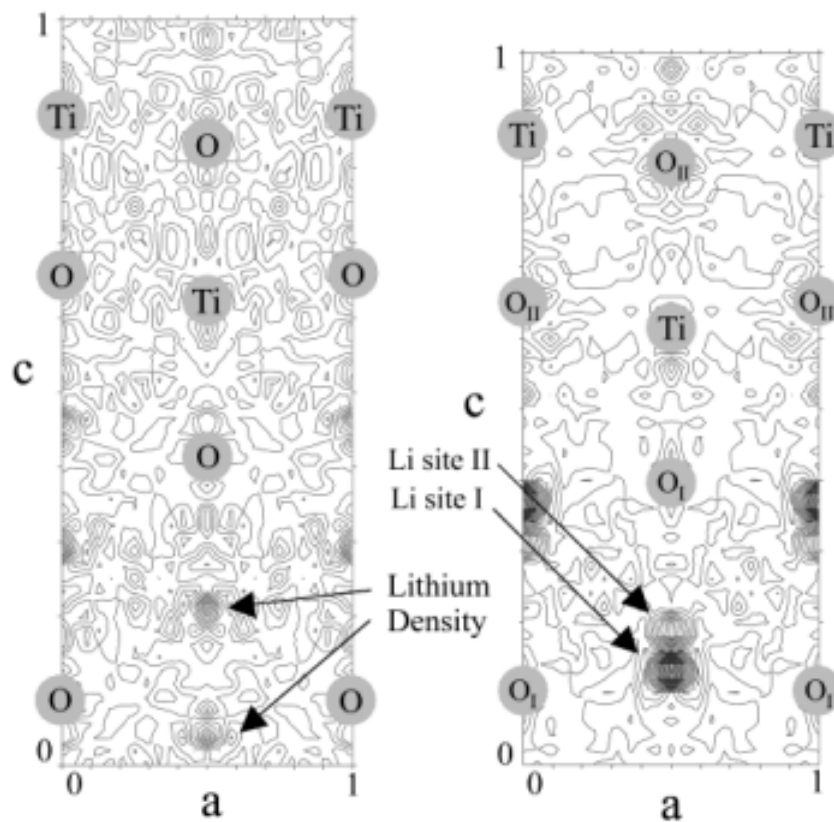


Рисунок 6 – Позиции ионов лития, интеркалированных в рутил:

левый – $\text{Li}_{0.12}\text{TiO}_2$, правый – $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$

Кристаллическая структура оксидной натрий-титановой бронзы Na_xTiO_2 впервые была описана Андерсоном и Уодсли в 1961 году. Структура состоит из расширенной сети октаэдров, соединенных по вершинам или ребрам, кристаллографически все атомы титана эквивалентны (рисунок 7) [16].

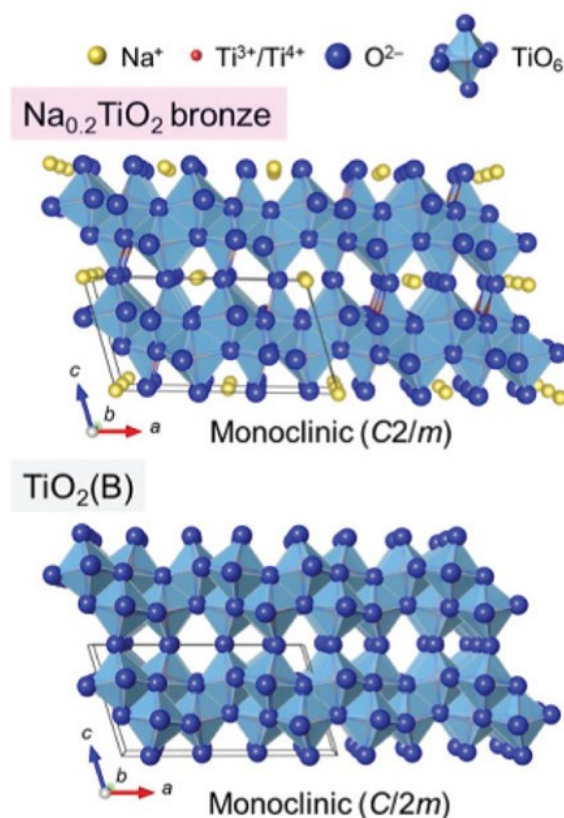


Рисунок 7 – Структуры оксидной натрий-титановой бронзы и исходного базисного оксида TiO_2

Калий- и рубидий-титановые оксидные бронзы имеют каркасную структуру с цепями октаэдров, соединенных по ребрам. Цепи, в свою очередь, связываются друг с другом вершинами и формируют трехмерный каркас, при этом образуются туннельные пустоты, в которые внедряются ионы щелочного металла. Калиевые и рубидиевые бронзы достаточно устойчивы в данном структурном типе (рисунок 8) [17].

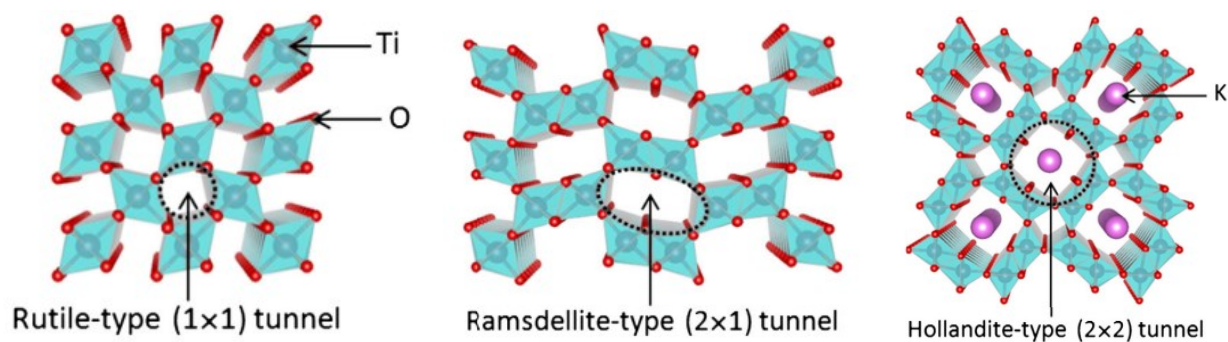


Рисунок 8 – Схематическое изображение одномерных туннельных структур, состоящих из координационных октаэдров TiO_6 и бронзы состава K_xTiO_2

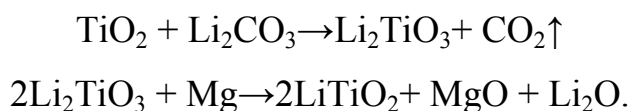
В работе [18] авторами получен образец с наименьшим содержанием калия $\text{K}_{0,03}\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ (или $\text{K}_{0,004}\text{TiO}_2$ при отнесении к одной формульной единице TiO_2), изучена его кристаллическая структура. Исследование структуры оксидной бронзы состава $\text{K}_{0,17}\text{TiO}_2$ (область гомогенности $0.13 \leq x \leq 0.25$) с максимальным содержанием калия проведено в работе [19].

Итак, анализ строения кристаллов оксидных титановых бронз щелочных металлов показал, что литиевые оксидные бронзы характеризуются наибольшим разнообразием химических составов и типов кристаллических структур. По ряду щелочных металлов от Li к Rb с увеличением размеров их атомов явно уменьшается число известных на сегодняшний день структур.

1.2 Методы синтеза, физико-химические свойства и применение оксидных бронз

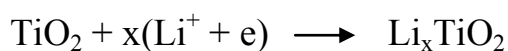
Первые описанные в литературе методы синтеза оксидных бронз титана характеризуются многостадийностью, большими энергозатратами и продолжительностью во времени. Это, в основном, электрохимические методы и спекание в восстановительной или инертной атмосфере.

Так, в работе [20] проведен синтез Li_xTiO_2 согласно уравнениям реакции:



Li_2CO_3 смешивали с TiO_2 в молярном соотношении 2:1. Смесь тщательно измельчали, переносили в трубчатую печь и выдерживали при $650\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов в потоке аргона. Охлажденный и высушенный продукт перемешивали с порошком магния, нагревали и очищали с помощью 1 М HCl . Количественное определение лития показало, что молярное соотношение Li/Ti составляет 0,5:1. Следовательно, продукты литий-термического восстановления можно записать в виде $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$.

Авторами работы [21] получены литий-титановые оксидные бронзы электрохимическим методом согласно уравнению реакции:



Пленочные электроды из диоксида титана изготавливали термическим окислением титановой фольги при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1,5 ч в воздушной атмосфере.

Одним из методов синтеза Na_xTiO_2 является восстановление титаната натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) водородом в присутствии металлического титана [16] либо взаимодействие TiO_2 с металлическим натрием в его расплаве [22]. Оба метода требуют высокой температуры ($> 700\text{ }^\circ\text{C}$) и являются довольно продолжительными.

Титановые оксидные бронзы типа M_xTiO_2 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) получены и изучены авторами работы [23]. Соединения Na_xTiO_2 и K_xTiO_2 получены путем восстановления титанатов соответствующих металлов водородом. Продуктами являлись темно-синие кристаллы с металлическим блеском, которые обладают электропроводящими свойствами.

Образец K_xTiO_2 голландитового типа был синтезирован методом твердофазной реакции. Хорошо измельченную смесь порошков K_2CO_3 и TiO_2 нагревали при 1000°C в течение 8 ч в атмосфере Ar/H_2 . Полученные порошки обрабатывали растворами HCl или HCl/HNO_3 при $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 6 ч [24, 25].

Авторы [26] проводили литирование TiO_2 с использованием n-бутиллития в атмосфере аргона.

Нанокристаллический Li_xTiO_2 был синтезирован с использованием одностадийного гидротермального метода [2]. Готовили 5М водный раствор LiOH , смешивали с TiO_2 и помещали в тefлоновой таре в автоклав при $180\text{ }^\circ\text{C}$ на 24 часа. После охлаждения до комнатной температуры продукт фильтровали и промывали несколько раз деионизированной водой и ацетоном (99,7 %), а затем сушили при комнатной температуре.

С помощью гидротермальной обработки $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (аморфный гель) в 10 М NaOH и при последующем УЗ диспергировании в 0,1 М HCl и термической обработкой ($500\text{ }^\circ\text{C}$, 10 ч) были получены наностержни Na_xTiO_2 [27].

В работе [28] проведен топотактический синтез Na_xTiO_2 с высокой удельной поверхностью ($>130\text{ м}^2/\text{г}$), показано, что внедренные ионы Na помещаются в шестикратные координационные центры структуры оксидной бронзы.

Впервые оксидные титановые бронзы калия, рубидия и цезия с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза были получены авторами работы [29-31]. Продуктами горения являлись оксидные бронзы составов K_xTiO_2 , Rb_xTiO_2 , Cs_xTiO_2 ($0,06 < x < 0,13$). Предложенный способ позволил снизить затраты электроэнергии и исключить взрывоопасность.

Авторами работ [32-34] разработан механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы. Синтез проводится путем механохимической обработки реакционной смеси, состоящей из диоксида титана и иодида калия в мольном соотношении 1:0,12, в планетарной мельнице АГО-3 с числом оборотов барабана мельницы 1200 в мин в течение 400 с и в мельнице FritschPulverisette-6 с числом оборотов 500 в мин в течение 24 ч. В работе [35] также проведен механохимический синтез K_xTiO_2 , но при этом использована планетарная мельница АГО-2.

Оксидные бронзы обладают совокупностью уникальных магнитных, электрических и оптических свойств, возникающих в различных электронных состояниях [36-38].

Титановые бронзы устойчивы по отношению к щелочной и кислой средам, включая кислоты-окислители. Химическую устойчивость оксидных бронз K_xTiO_2 оценивали по действию на них концентрированных кислот в работах [39, 40]. Показано, что наноразмерные порошки оксидных бронз характеризуются несколько меньшей устойчивостью к воздействию агрессивных сред по сравнению более крупными образцами. Понятно, что с увеличением площади поверхности образца его реакционная способность увеличивается.

Для оксидных титановых бронз характерны электропроводность металлического типа и фазовый переход металл - полупроводник, наблюдаемый при критическом значении индекса x . Выше критического значения x удельное сопротивление имеет значения, характерные для металлов, и повышается с увеличением температуры. Ниже критического значения x для оксидных титановых бронз характерны полупроводниковые свойства, при этом энергия активации электропроводности при низких температурах имеет значения сотых долей эВ, а при высоких температурах – на порядок выше [41].

В работе [42] для нанопорошков оксидных титановых, молибденовых, вольфрамовых бронз выявлен аномально высокий фототермический эффект по отношению к излучению Ег-волоконного лазера. Предложен эффективный биогель с поглощающими добавками оксидных бронз, используемый в лазерной медицине для регенерации поврежденных хрящевых тканей.

Литий-титановые оксидные бронзы успешно используются в качестве материалов электродов высокеемкостных литий-ионных аккумуляторов [43-47], которые широко применяются в современных компьютерах, мобильных телефонах и видеокамерах. Непрерывный поиск новых, дешевых, безопасных и более эффективных материалов для батарей привел к огромному

количеству исследований [48-50]. Отметим, что материалы на основе оксидных титановых бронз оказались популярными также благодаря их низкой стоимости и отсутствию токсичности [51].

В работах [52-54] показана возможность использования оксидных титановых бронз щелочных металлов для селективной поверхностной ионизации органических веществ из класса нитросоединений.

Предположение о возможности проявления каталитических свойств оксидных титановых бронз было сделано еще в 90-е годы прошлого столетия. Затем последовал ряд публикаций, подтверждающих это предположение. В частности, авторы работы [55] предлагают использовать Na_xTiO_2 в качестве катализатора низкотемпературного окисления формальдегида.

Итак, анализ работ по исследованию физико-химических свойств оксидных титановых бронз демонстрирует их уникальность. Сочетание особенностей кристаллической и электронной структуры, природы химических связей в кристаллах эти вещества широко используются в различных областях техники, однако очевидно, что в самой ближайшей перспективе можно ожидать новых прикладных исследований в этом направлении.

1.3 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

В развитии теории горения выделяют три основных этапа:

1. Исследование горения гомогенных газообразных систем (Семенов Н.Н., Зельдович Я.Б., Франк-Каменецкий Д.А.), описание механизма реакций в газовой фазе при высоких температурах [56-59].

2. Изучение горения газифицирующихся конденсированных систем (Беляев А.Ф., Андреев К.К.), с учетом таких физико-химических процессов как плавление, испарение, диспергирование, сублимация и другие [60, 61].

3. Исследование безгазового горения (Мержанов А.Г., Боровинская И.П., Шкиро В.М.) – выявление закономерностей и механизмов горения гетерогенных конденсированных фаз [62, 63].

На основе проведенных исследований создан метод получения тугоплавких соединений, который получил название самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). На сегодняшний день этот метод синтеза является одним из перспективных методов получения порошковых материалов. В основе СВС лежит реакция экзотермического взаимодействия двух или нескольких химических веществ, протекающая в режиме горения [64].

Различные типы СВС детально охарактеризованы в работах [65, 66]. В зависимости от заданных условий СВС может протекать двумя способами: режим послойного горения [67] и режим объемного теплового взрыва [56].

Режим теплового взрыва – протекание реакции почти одновременно во всем объеме реакционной смеси при достижении критической температуры при нагреве до самовоспламенения. В режиме теплового взрыва происходит аномально быстрый рост температуры почти одновременно во всем объеме образца, и это приводит к очень быстрому завершению процесса.

Режим послойного горения осуществляется после инициирования реакции в одной точке образца и самопроизвольно распространяется по всей реакционной среде благодаря теплопередаче от горячих продуктов к холодным исходным веществам. Инициация процесса горения обычно осуществляется зажиганием экзотермической реакции, которая далее распространяется самопроизвольно по остальному образцу в виде волны горения [68]. Схематично процесс горения представлен на рисунке 9.

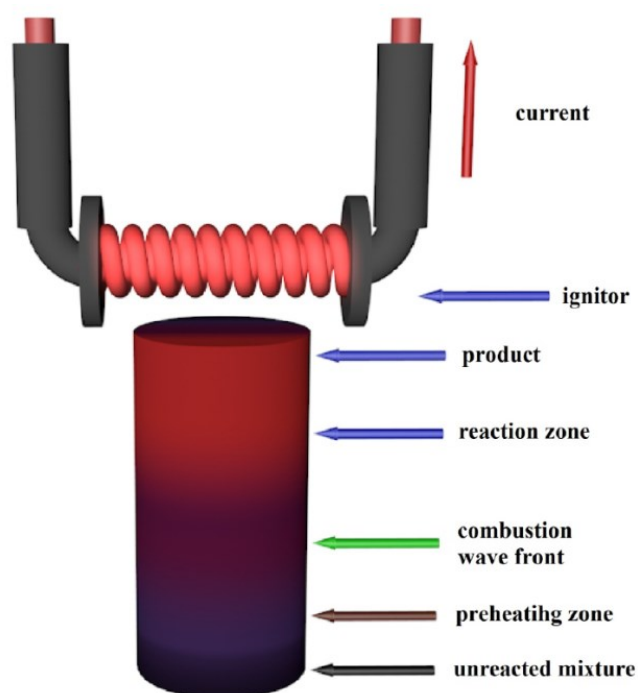


Рисунок 9–Схема процесса СВС в режиме послойного горения

Основными характеристиками СВС являются:

- скорость движения фронта волны горения;
- температура фронта волны горения;
- время протекания экзотермической реакции в волне;
- скорость нагрева исходного вещества в волне.

При изучении процесса синтеза в режиме послойного горения выделены определенные способы движения волны горения:

- стационарный (движение фронта волны горения плоское при относительно постоянной скорости распространения);
- автоколебательный (фронт волны горения плоский, но скорость его распространения непостоянна и варьируется вблизи среднего значения);
- спиновый (плоский фронт отсутствует; реакция локализована в очаге горения, который движется спиралевидно с постоянными во времени осевой и тангенциальной скоростями);
- хаотический (фронт волны горения, по сути, отсутствует; образуются множественные очаги горения, движущиеся в разных направлениях, с разной скоростью).

Отличительная особенность СВС – использование только химической энергии, которая выделяется в процессе высокоэкзотермической реакции между исходными веществами, что существенно снижает энергетические затраты, так как теплота, необходимая для синтеза конечного продукта, выделяется непосредственно из исходных материалов [65, 66, 69-72].

Большое количество таких самопроизвольных реакций позволило превратить науку о горении в отдельную самостоятельную область знания, развивающуюся в наше время. Однако одним из важных ограничений этого метода горения является то, что в самораспространяющемся режиме могли протекать только сильно экзотермические реакции, но разработаны способы преодоления этого барьера.

Низкоэкзотермические реакции можно разделить на два класса:

- 1) индивидуальные реакции, при протекании которых получаются соединения с малой теплотой образования;
- 2) реакции, реагенты которых подвержены сильному разбавлению инертными веществами и которые способны протекать с большим выделением тепла.

Одним из способов преодоления температурного барьера стала организация так называемых сопряженных процессов. Принципы химического сопряжения и классическое определение сопряженных процессов были сформулированы Н.А. Шиловым [73]. Понятие «сопряженные реакции» используется «для обозначения такой системы двух протекающих в одной среде реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой». При этом «сопряжение реакций возможно лишь при сложных процессах, представляющих последовательность отдельных реакций и ведущих к образованию промежуточных продуктов». Отмечено, что химическое сопряжение должно быть проведено в изотермических условиях, когда передача химической энергии от экзотермической реакции к реакции, ее получающей, возможна только при образовании общего «промежуточного» продукта [74].

Идея осуществления сопряженных процессов в СВС принадлежит академику А.Г. Мержанову [75, 76]. А.Г. Мержанов сформулировал определение сопряженных СВС процессов – это процессы, в которых основная слабо экзотермическая реакция (акцептор тепла) протекает одновременно с другой сильно экзотермической (донор тепла), специально вводимой в систему. В случае, когда исходные вещества разделены в пространстве, то влияние сопутствующей реакции осуществляется только в виде переноса тепла. Это явление называется термическим сопряжением. Оно известно как метод использования так называемых «химических печей» [77]. В качестве экзотермического состава чаще всего используют смесь порошков ($\text{Ni}+\text{Al}$, $\text{Ti}+\text{C}$ и т.д.), реакция между которыми сопровождается выделением большого количества теплоты. В случае, когда исходные вещества для сопряженных реакций перемешаны и взаимодействие протекает в изотермическом режиме, происходит химическое сопряжение СВС процессов. Сопряжение имеет место почти во всех многокомпонентных СВС-реакциях, но говорить о процессе сопряжения можно только тогда, когда раскрыт стадийный механизм проводимых химических реакций, изучена и понятна роль каждой отдельной стадии.

В качестве основной проблемы изучения таких реакций выступает высокая скорость протекания и выделение большого количества энергии. Эти проблемы вынуждают прибегнуть к таким методам исследования, которые позволили бы разложить процесс взаимодействия отдельно на стадии и вывести из них общие закономерности механизма реакции [78].

При изучении механизма СВС используют теорию горения, которая рассматривает процесс взаимодействия как волну горения [66].

Фронт волны горения является условной поверхностью, которая разделяет зону прогрева и зону реакции. Сам же фронт волны горения является основной стадией синтеза. Отсюда можно сделать вывод, что СВС состоит из процессов горения со структурообразованием, а вторичные физические и химические превращения составляют отдельную стадию

синтеза [79]. Условно механизм синтеза можно изобразить в виде схемы, представленной на рисунке 10.



Рисунок 10 – Схема механизма СВС [79]

Первичные сведения о механизме химических реакций, как правило, получают при изучении кинетических параметров (это зависимости константы скорости от температуры, концентрации, площади поверхности, на которой идет взаимодействие).

В последние годы большое внимание уделяется также изучению механического активирования как способа преодоления температурного барьера.

1.3.1 Макрокинетика горения

Активное развитие науки о горении и взрыве стало существенным толчком для формирования макрокинетики как узкой области химической физики. Классическая химическая кинетика исследует протекание реакции в идеализированных условиях (постоянная во времени и пространстве температура и концентрации реагирующих веществ) [80, 81]. Развитие химической технологии привело к необходимости изучения химической реакции в изменяющихся условиях: выделение тепла в процессе реакции, изменение давления в системе и др.

Исследование макрокинетических параметров дает понимание истинной кинетики и механизмов реакций, которые сложно изучить напрямую из-за диффузии и тепловыделения. В таких случаях изучение тепловых и диффузионных процессов может помочь определить их влияние на истинную химическую кинетику.

Классические макрокинетические модели исследуют взаимодействия в гетерогенных системах на уровне элементарной реакционной ячейки, но формируют квазигомогенные уравнения для моделирования взаимодействия между ячейками. В диффузионных моделях процессов суммарная скорость химической реакции определяется перемещением веществ к реакционной границе раздела зон или отводом продуктов от нее.

Для исследуемых систем кинетические особенности определяются в значительной степени местом химического взаимодействия и характером транспорта вещества [82]. В простой системе, состоящей из двух фаз, реакция может протекать либо в объеме одной из фаз, либо в объеме обеих фаз, либо на поверхности раздела фаз. Расходование исходных веществ восполняется за счет процессов диффузии или перемешивания, следовательно, эти два процесса во многом определяют кинетику реакции.

При анализе результатов исследования гетерогенных процессов отмечают две принципиально различающиеся ситуации. Первая – скорость химической реакции превышает скорость диффузионных процессов. Процесс лимитируется скоростью диффузии и проходит в **диффузионном режиме**. Вторая – скорость химической реакции ниже скорости диффузионных процессов. Этот гетерогенный процесс лимитируется скоростью химической реакции и проходит в **кинетическом режиме**.

Для любого режима горения эволюция структуры реакционной среды в процессе горения играет существенную роль. В гетерогенной смеси, по которой проходит фронт волны горения, исходные вещества находятся в разных порошковых частицах, следовательно, имеют лишь точечные контакты. Соответственно, для прохождения реакции необходимо, чтобы

транспорт реагентов от одной частицы к другой предшествовал самой реакции для создания большей площади взаимодействия. Механизмы транспорта реагентов в СВС подробно описаны в работе [83]:

1. Растекание пленок расплава – вид транспорта, который возможен при достаточно большом размере частиц тугоплавкого реагента ($\sim 10\text{-}100$ мкм), а легкоплавкий реагент буквально растекается по поверхности тугоплавкого реагента в виде тонкого слоя. Из литературы известны 3 основных режима растекания: кинетический, инерционный и вязкий [84]. Растекание пленок расплава во фронте волны горения на начальных стадиях определяется скоростью плавления частиц легкоплавкого реагента.

2. Капиллярное впитывание возможно в тех случаях, если расстояние между частицами тугоплавкого вещества не превышает толщины растекающейся пленки расплава легкоплавкого вещества, тогда реализуется режим капиллярной пропитки. Когда расплав заполняет весь объем пор между тугоплавкими частицами, пленки расплава ближайших частицах сливаются и образуют капиллярный мениск, поверхность тугоплавких частиц служат стенками капилляра [85].

3. Коалесценция капель – растекание легкоплавкого компонента не завершается к моменту плавления тугоплавкого, тогда массоперенос в системе осуществляется в результате слияния капель, следовательно, возникает перемешивание реагентов за счет диффузии в расплаве.

4. Перенос в газовой фазе. Газификация компонентов происходит либо путем испарения (сублимация), либо в результате химической реакции с примесями, когда образуются летучие соединения. Массоперенос в газовой фазе происходит намного быстрее, чем при твердофазной диффузии, но после осаждения одного вещества на поверхности другого должна произойти диффузия и реакция в конденсированной фазе.

1.3.2 Методы исследования СВС

Понимание механизмов и режимов СВС играет важную роль и позволяет управлять процессом синтеза, что особо важно при создании новых материалов с заранее заданными свойствами [86, 87]. Можно выделить следующие основные направления экспериментального изучения процессов СВС.

Феноменология: экспериментально определяют режим распространения фронта волны горения – стационарный, автоколебательный или спиновый – и следующие характеристики синтеза, которые можно измерить:

- скорость фронта и максимальную температуру горения (для стационарного режима);
- среднюю скорость фронта и частоту пульсаций (для автоколебательного режима);
- среднюю скорость фронта и скорость спинового очага (для спинового горения).

Способы исследований: фото- и видео-регистрация (с использованием компьютерной обработки), термометрия (с использованием термоэлектрических датчиков или пирометров). При возможности, исследуют химический и фазовый состав синтезируемого продукта, его морфологическую макро- и микроструктуры обычными способами химического и рентгенофазового анализа, с помощью металлографии, для решения узконаправленных задач продукты синтеза подвергаются более глубоким исследованиям.

Зонная структура фронта волны горения: изучение термограмм (температурных профилей), полученных с использованием термопар или динамической пирометрии. Анализ термограмм характеризует вид профиля – простой или сложный; позволяет определить характерные точки, например, плавление исходных веществ или продуктов реакции; позволяет предположить механизм превращения вещества.

Расшифровка профилей позволяет устанавливать структуру фронта волны горения и определять ширину зон и подзон, а также ведущую зону горения. Наиболее полные термограммы позволяют охарактеризовать эффекты, которые проявляются после прохождения фронта волны горения.

Динамика фазовых и структурных процессов за фронтом волны горения:

- динамическая рентгенография (снятие дифрактограмм из одной точки горящей шихты в разные моменты времени с помощью синхротронного излучения или лабораторного дифрактометра со специальным детектором).

- закалка (остановка) СВС-процесса с последующим анализом частично или полностью сгоревшей части шихты [88].

Наиболее простой и распространенный метод измерения максимальных температур процесса горения в настоящее время — термопарный. Для измерения, как правило, используются вольфрам-рениевые термопары диаметром 100-200 мкм [89].

Высокие температуры (1000–3500 К) и скорости СВС требуют использования бесконтактных быстродействующих средств измерения [90]. Это оптические методы, в частности измерение яркостной или цветовой температуры. Оптическая пирометрия сравнительно удобнее относительно термопарных измерений, но погрешность ее выше из-за отсутствия точных данных об излучательных способностях СВС-систем, и из-за различия температуры излучающей поверхности и температуры в области образца.

Преимуществами оптической пирометрии является способность фиксировать температурную картину СВС с пространственным и временным разрешением до 1 мкм и 10 мкс соответственно [91]. Это позволяет исследовать явления теплопереноса в реагирующих дисперсных средах и определять теплофизические параметры процесса СВС на микро- и макроуровнях [92, 93].

В настоящее время благодаря использованию методик изучения локальной скорости и температуры СВС появилась возможность исследовать

процессы, происходящие на микроскопическом уровне в волне горения. Локальную скорость горения можно определить с помощью микро-видеосъемки. При исследовании волны горения с увеличением, удастся увидеть, что фронт волны горения почти никогда не является идеальной плоскостью. Поверхность фронта волны горения искривлена, и можно различить отдельные горячие очаги. При этом значения локальной мгновенной скорости могут совершать сильные колебания относительно средней скорости горения. Очевидно, что микронеоднородности волны СВС связаны с микроструктурой гетерогенной среды, по которой распространяется волна [89].

1.4 Механическая активация

Активация реакционной смеси предполагает воздействие физико-химическими, механическими, термическими или комплексными методами, влияющими на энергетическое состояние и реакционную способность веществ. В свою очередь, энергетическое состояние системы после активации зависит от вида и режима воздействия.

Механохимия изучает химические и физико-химические процессы, происходящие при механическом воздействии на твердые исходные вещества. Механическая активация – это разрушение твердых тел путем создания в них разрушающих напряжений. Так как условия, в которых проводится активация различны, то в зависимости от этих условий различен и характер взаимодействия твердых тел со средой и, соответственно, эффекты, вызываемые влиянием среды [94-97].

Механическая активация – это обработка материалов в высокоскоростных планетарных, шаровых, вибромельницах, в результате которой происходит резкое повышение реакционной способности вещества. Работы последних лет показывают, что механическая обработка исходных веществ перед СВС в шаровых или вибрационных мельницах с ускорением мелющих тел (шаров) до сотен м/с^2 позволяет существенно расширить

концентрационные пределы горения, снизить температуру инициирования реакции, реализовать истинно твердофазный режим горения [98-102].

Ранее считалось, что основной причиной повышения реакционной способности исходных веществ после механического воздействия является диспергирование, которое приводит к увеличению площади поверхности вещества и, соответственно, скорости реакции. Однако в работах [103-105] показано, что доля, приходящаяся на увеличение площади поверхности твердых веществ, составляет лишь несколько процентов от всего эффекта механической активации. Предполагается, что существенный вклад в повышение реакционной способности дает рост числа дефектов в кристаллах.

Другими словами, механическая активация не сводится к простому повышению свободной поверхности твердого вещества, а всегда приводит к изменению его физических, химических свойств и, зачастую, состава. Сверхтонкое измельчение в результате механической активации сопровождается изменением дефектности кристаллической структуры, вплоть до полной аморфизации вещества. Очевидно, что измельченное вещество обладает «избыточной» энергией, аккумулированной в процессе измельчения.

Методика выполнения механической активации исходных веществ состоит в следующем: частицы смесей активируемых порошков оказываются между соударяющимися шарами или между шаром и стенкой размольного стакана и подвергаются сильной пластической деформации, которая превышает механическую прочность вещества, процесс также сопровождается повышением температуры. Образуются активированные композитные частицы, в которых содержатся наноразмерные частицы исходных веществ. Образующиеся композитные частицы могут являться подходящей моделью реакционной ячейки, так как каждая такая частица содержит в себе чередующиеся слои исходных веществ. Кроме перемешивания частиц в наномасштабе, процесс размола приводит к

уменьшению размера кристаллита и накоплению дефектов в частицах порошка. Все это вносит дополнительное количество энергии в систему. У активированных частиц исчезают диффузионные затруднения, которые связаны с наличием оксидных и различных адсорбированных пленок на поверхности частиц, которые тормозят процесс массопереноса и перемешивание компонентов.

Любой тип помола с использованием мелющих тел – это сложный процесс, который включает в себя оптимизацию большого количества переменных для получения необходимых продуктов. В качестве переменных могут быть такие параметры, как динамические условия процесса, локальные температуры, природа атмосферы, химический состав порошковых смесей, химическая природа размалываемых тел и т.д. Зачастую параметры зависят друг от друга. Например, оптимальное время механической обработки зависит от типа используемой мельницы, размера и материала мелющих тел, температуры процесса, весового соотношения между шарами и смесью исходных веществ и т.д.

Механоактивация смеси веществ приводит к образованию так называемых механокомпози́тов (исходные вещества или продукты их взаимодействия равномерно распределены между собой) [106].

1.5 Влияние механической активации на СВС

Вопросам влияния механической активации на параметры СВС посвящено большое количество публикаций. Одна из первых работ по механоактивации в СВС относится к синтезу сложных оксидов из простых (реакция $\text{PbO}_2 + \text{WO}_2 = \text{PbWO}_4$) [68]. После активации шихты авторами было зафиксировано значительное увеличение скорости горения – от 0,3 см/с до 1,08–1,26 см/с.

Описанные в литературе способы механического воздействия на реакционную смесь можно разделить на две группы. Первую группу называют низкоэнергетическим активированием: энергия соударения

мельющих тел составляет 0,1 – 0,2 Дж, время механического активирования – от минут до десятков часов. Вторая группа – это высокоэнергетическое активирование: энергия соударения равна 1 – 2 Дж, время механической активации длится от нескольких секунд до нескольких минут [107].

Однако существуют и другие важные характеристики, по которым измельчительные аппараты относят к той или иной группе. Низкоэнергетические мельницы характеризуются центробежным ускорением менее 10 g, отличаются долгим процессом измельчения, от сотни до тысячи часов, и они не позволяют получать наноматериалы. В лабораторных высокоэнергетических мельницах процесс измельчения длится от часа до десятков часов [108].

В литературе приводится и такая классификация: низкоэнергетическая активация соответствует удельной энергонапряженности мельниц 0,5 – 2 Вт/г, высокоэнергетическая активация – более 10 Вт/г [109]. При этом низкоэнергетическая активация не приводит к фазовым превращениям.

Выявлено, что при низкоэнергетическом механическом активировании скорости движения фронта волны горения для большинства реакционных смесей монотонно увеличиваются при увеличении времени активации. Максимальная температура горения также возрастает, но для большинства реакционных систем остается ниже адиабатического значения.

При высокоэнергетическом механическом активировании получены иные зависимости (рисунок 11) [110-112].

Снижение скорости движения фронта волны горения при увеличенном времени механического активирования объясняется появлением продуктов взаимодействия уже на стадии активирования.

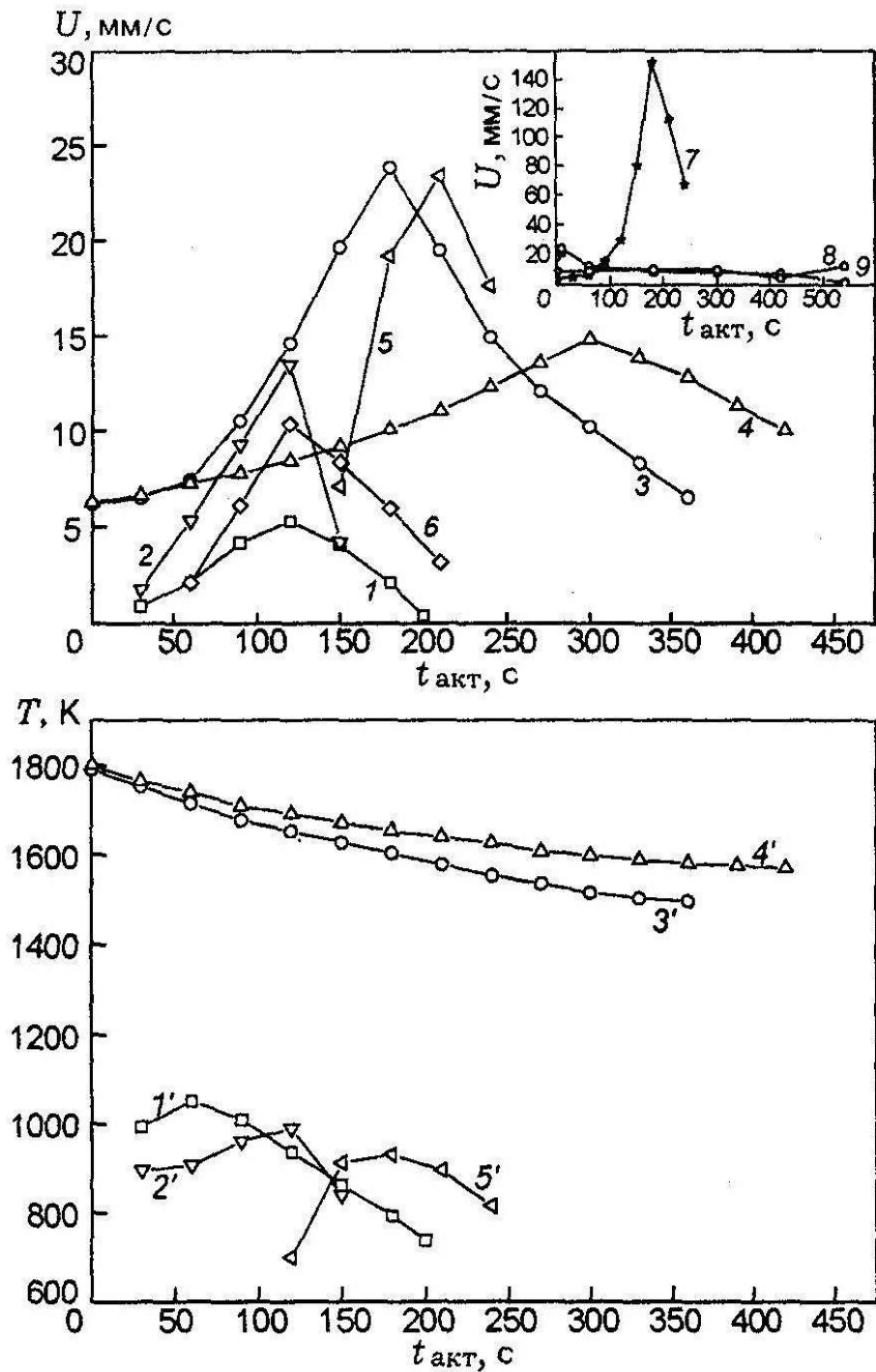


Рисунок 11 – Параметры горения механоактивированных составов (высокоэнергетическая активация): 1, 1'– 3Ni + Al; 2, 2'– 3Ni + Al; 3, 3'– (Ti + 2.1B) + 60% Cu, ускорение мелющих шаров 60g [110]; 4, 4'– (Ti + 2.1B) + 60% Cu, ускорение мелющих шаров 40g [111]; 5, 5'– Ti + Ni [110]; 6 – 4Ni + Si (Ni + 10% Si); 7 – Ni + Al [110]; 8 – Ni + Al, активация на воздухе; 9 – Ni + Al, активация в аргоне [112].

Смоляковым В.К., Лапшиным О.В. и Болдыревым В.В. [113] была разработана макрокинетическая модель, которая позволяет моделировать механохимический синтез и реакции, протекающие при нагревании предварительно механоактивированной смеси исходных веществ. Согласно этой модели, более активное протекание химической реакции в результате механической обработки исходных веществ является результатом влияния трех основных факторов: размерно-структурного, кинетического и температурного. Проявление размерно-структурного фактора связано с тем, что в процессе механической активации исходных веществ происходит процесс измельчения, которые сопровождается увеличением межфазной поверхности – основной характеристики, влияющей на скорость гетерогенной реакции. Также в процессе механической обработки происходит процесс гомогенизации исходных веществ по размерам частиц, следовательно, уменьшается время массопереноса твердофазных реагентов. При увеличении степени гомогенности системы усложняется микроструктура исходных веществ, и становится возможным формирование микрокомпозитов, в объеме которых образуются продукты реакции (в случае механохимического синтеза).

Оказываемое влияние механической активации исходных веществ на СВС – уменьшение температуры воспламенения шихты, увеличение скорости движения фронта волны горения и глубины взаимодействия исходных веществ [99, 114-127]. Для других параметров синтеза (величины и скорости тепловыделения, температуры и скорости горения и др.) отмечен сложный характер зависимости от механической активации.

Механизмы превращений, происходящих в процессе механической обработки, изучены недостаточно. В литературе представлено несколько положений:

1. Измельчение материала до высокодисперсного состояния увеличивает его реакционную способность. Многие авторы определяют размеры порошков по уширению дифракционных рентгеновских пиков и

отмечают резкое изменение физико-химических свойств материала. Некоторые авторы показывают результаты ПЭМ механоактивированных исходных веществ, подтверждая наличие кристаллитов размером 100 нм и менее.

2. Образование ювенильных поверхностей контакта, удаление оксидных и прочих пленок. Авторы отмечают, что после механической обработки образуется чистая поверхность контакта веществ, свободная от окислов и загрязнений, что способствует повышению реакционной способности смесей. Эта гипотеза также нуждается в экспериментальном количественном подтверждении.

3. Образование нестабильных твердых растворов при механическом воздействии было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии для смеси $Al:Ti=3:1$ в работе [128].

4. Введение дополнительной энергии в систему, которая накапливается в дефектах кристаллических структур смеси исходных веществ. К сожалению, этому утверждению на сегодняшний день нет достаточно весомых экспериментальных подтверждений.

Также остается открытым вопрос о природе так называемого «старения» механоактивированных смесей – постепенном снижении реакционной способности с течением времени после механоактивации. Это явление, возможно, связано с процессом релаксации дефектов кристаллической структуры, распадом нестабильных твердых растворов, пассивацией (например, окислением) чистых поверхностей контакта и другими процессами.

Существенное влияние на морфологию, размерные характеристики, фазовый состав получаемых продуктов в процессе механической активации и СВС оказывает изменение параметров процесса. Авторами работы [129] отмечено, что продукты синтеза зачастую представляют собой крупные, иногда даже оплавленные крупницы. Продукты СВС из предварительно

активированных материалов имеют, как правило, совершенно иную морфологию.

Предварительная механическая активация привлекает экспериментаторов и как дополнительная возможность получения СВС-наноматериалов. Поскольку зачастую уже на этапе активации в системах образуются наноразмерные частицы, это способствует образованию наноразмерных продуктов СВС.

СВС активированных смесей исходных веществ характеризуется меньшими температурами горения и большими скоростями движения фронта волны горения [99, 116, 120-126, 130, 131]. В работе [99] отмечено, что получение даже небольшого количества продуктов реакции на стадии механической активации предположительно оказывает положительный эффект влияния на процесс СВС, так как эти вещества во время синтеза выполняют роль центров гетерогенной кристаллизации с равномерным распределением внутри зерен и дополнительно снижают температуру горения за счет уменьшения химической энергии системы.

Помимо описанных преимуществ, предварительная механическая активация расширяет возможности проведения реакции в самораспространяющемся режиме в области, где концентрация одного из компонентов достаточна только для твердого раствора. В концентрационных областях твердых растворов СВС без предварительной активации шихты не удавалось реализовать даже при ее высокой дисперсности [129, 132].

Рассмотренные экспериментальные данные позволяют предположить, что расширение концентрационных границ осуществимости процесса СВС, а также возможность получения наноразмерных продуктов СВС определяются образованием при механической активации нанокompозитов (механокompозитов), в которых создаются большие контактные поверхности между исходными компонентами.

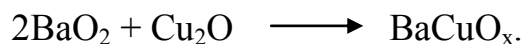
1.6 Механохимический синтез

Механохимический синтез (МС) является современным и интенсивно развивающимся методом получения нанокристаллических порошковых материалов. Значительная доля работ по механохимии относится к областям, связанным с переработкой минерального сырья и неорганическим синтезом веществ с высокой реакционной способностью.

Изучение механохимического синтеза неорганических веществ проводится с 1960-х годов. Авторы первых работ при обсуждении природы механохимического взаимодействия отмечали, что механизмы механохимических процессов не сводятся к инициированию химических реакций выделяющимся при механической обработке теплом. В качестве аргументов выступают: а) отличающиеся, как правило, механохимическая стабильность и термическая устойчивость одних и тех же веществ; б) разные продукты механохимического и термического разложения; в) разные продукты реакций при одинаковом каталитическом воздействии. Гипотеза о том, что твердофазная реакция протекает в тонкой водяной пленке, находящейся на поверхности веществ, не подтвердилась, так как оказалось, что скорость твердофазных реакций, инициируемых механическим воздействием, коррелирует не с растворимостью компонентов, а с вероятностью образования и подвижностью в них дефектов решетки. Влияние величины удельной поверхности на реакционную способность оказалось незначительным. Главный же вклад в увеличение реакционной способности связывают с накоплением дефектов в кристаллах в процессе механического воздействия [133, 134].

Долгое время для получения сложных оксидов и оксидсодержащих композитов МС практически не применялся. Так, в 1998 г. в работе [135] упоминается о синтезированных механохимически сорока бинарных и тройных оксидах.

Одним из первых МС сложного оксида был синтез купрата бария по реакции:



Синтез протекал при довольно длительной (30 мин.) механической обработке на мельнице АГО-2 в условиях предельно высокой энергонапряженности (центробежное ускорение $= 60 \text{ м/с}^2$, расчетная адиабатическая температура 900°C) [136].

Авторы большого числа работ отмечали, что образование новых оксидных фаз при МС сопровождается процессом восстановления атомов металла. Так, данные ЭПР продуктов синтеза в системе $\text{V}_2\text{O}_5 + 2\text{MoO}_3$ [137] показали высокое содержание ванадия в степени окисления +4. При этом реакция могла протекать как в избытке, так и при дефиците кислорода.

Важными характеристиками механохимического превращения являются время МС и подведенная энергия. Во многих работах предполагается, что количество подводимой к системе энергии линейно связано со временем МС. В работе [138] авторы опровергают эту зависимость. Особенно ярко выражена нелинейность в планетарных мельницах с вертикальной осью вращения (АГО-2, АГО-5, ЭИ и т.д.).

МС – это управляемое воздействие на твердые вещества. Поиску основных факторов, определяющих МС, описанию природы механохимических процессов посвящены обзоры [139, 140]. В работе [141] выделены основные характеристики, влияющие на динамику процесса МС:

- молекулярная масса реагентов (чем выше значение массы, тем больше выход продукта за счет более низкой теплоемкости и теплопроводности, и меньшего объема реакционной зоны из-за высокой плотности);
- энтальпия химической реакции;
- различие твердостей реагентов по Моосу.

При этом авторы отмечают, что процесс МС носит ярко выраженный пороговый характер и однозначно осуществляется не за счет диффузионного массопереноса.

В настоящее время нет единого мнения о механизме МС. Общепринято, что энергонапряженность измельчительного аппарата – это

один из основных факторов, который определяет возможность и глубину МС. В свою очередь, эта характеристика определяется числом оборотов барабанов, размером реакционной камеры, размером мелющих тел, степенью заполнения барабана, продолжительностью синтеза, а также соотношением массы мелющих тел и реакционной смеси. Под энергонапряженностью понимают количество энергии, передаваемой мелющими телами порошку в единицу времени. Существует немало методов расчета энергонапряженности, все они являются косвенными и не могут претендовать на учет всех влияющих на процесс факторов [142, 143].

Планетарная мельница – устройство для тонкого и сверхтонкого измельчения различных материалов (рисунок 12). Данный механизм позволяет получать высокодисперсные материалы и суспензии, применяемые в перерабатывающей, фармацевтической и косметической промышленности, при производстве керамики, огнеупоров, строительных и абразивных материалов и при обогащении полезных ископаемых.

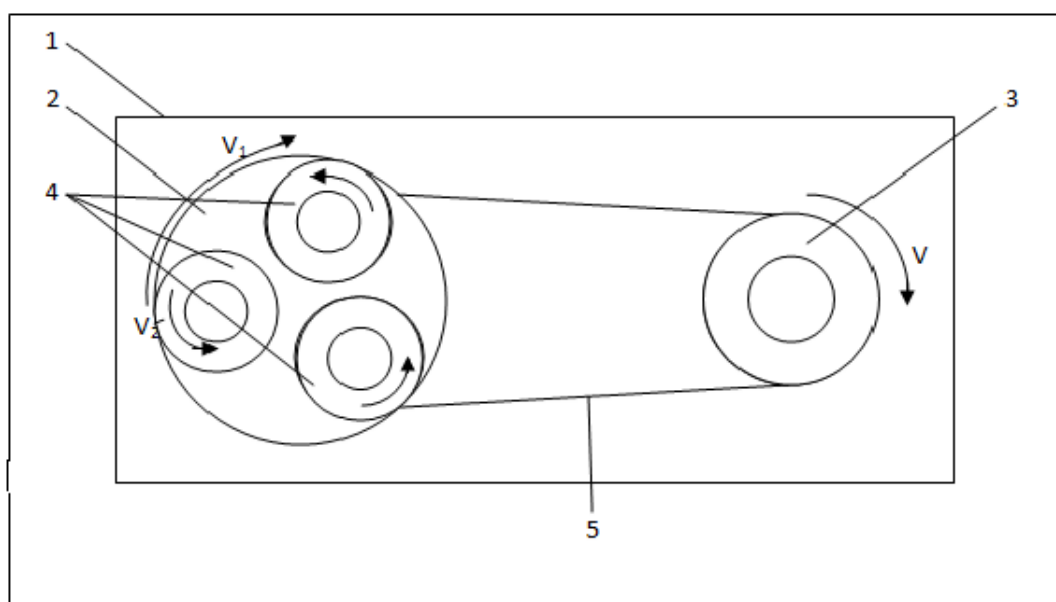


Рисунок 12 – Схема планетарной мельницы: 1 – корпус, 2 – водило, 3 – вал, 4 – контейнеры, 5 – ремень

Принцип работы планетарной мельницы основан на вращении 3 или 4 барабанов относительно центральной оси и вокруг собственной оси в противоположную сторону вращения ротора мельницы. В барабаны помещают исходные вещества и мелющие тела. Частицы исходных веществ подвергаются множественным соударениям с мелющими телами и стенками барабана. При увеличении скорости вращения барабанов происходит увеличение центробежной силы. Это достигается благодаря использованию специального планетарного редуктора, обеспечивающего барабанам это специфическое вращение. Данная схема позволяет организовывать перегрузки в десятки G (центробежное ускорение), вследствие чего происходит многократное увеличение эффективности планетарной мельницы и снижаются энергозатраты на процесс МС.

Имеется достаточно большое число работ, посвященных исследованию динамики движения мелющих тел в планетарной мельнице [95, 144, 145], в том числе работы по моделированию движения мелющих шаров и расчету распределения соударений по энергии [146]. Энергия соударения – наиболее важный параметр, который определяет механохимический эффект.

Несколько примеров МС, реализованного в высокоэнергетических измельчительных аппаратах. В работе [147] методами рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и мессбауэровской спектроскопии изучены механокомпозиты Fe/SiC, Fe/B₄C и Fe/TiC, которые могут использоваться в качестве магнитно-абразивных рабочих сред. Синтез механокомпозитов железо/абразив осуществляли в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона.

Механохимическим методом синтезированы образцы цинкзамещенного гидроксиапатита с заданным замещением ($\text{Ca}_{10-x}\text{Zn}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, $x=0,1-2,0$). Показано влияние состава исходных компонентов ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и ZnO), а также кристаллизационной воды на

процесс формирования структуры апатита и степень замещения кальция цинком в процессе механохимического синтеза и отжига [148].

1.7 Заключение по литературному обзору

1. Оксидные титановые бронзы являются исключительно интересными объектами исследования. Являясь соединениями переменного состава, они обладают целым рядом структурно-зависимых свойств.

2. Из всех известных методов синтеза оксидных титановых бронз СВС является наименее энергозатратным, но требующим оптимизации. Механическая активация реакционной смеси, влияя на скорость, температуру и механизм СВС, может явиться важным фактором регулирования структуры и свойств синтезируемых оксидных бронз. Ранее таких работ по синтезу оксидных бронз исследователями не проводилось.

3. Высокая химическая устойчивость оксидных титановых бронз позволяет рассматривать их как основу защитных покрытий.

Глава 2 Методы и методики исследования

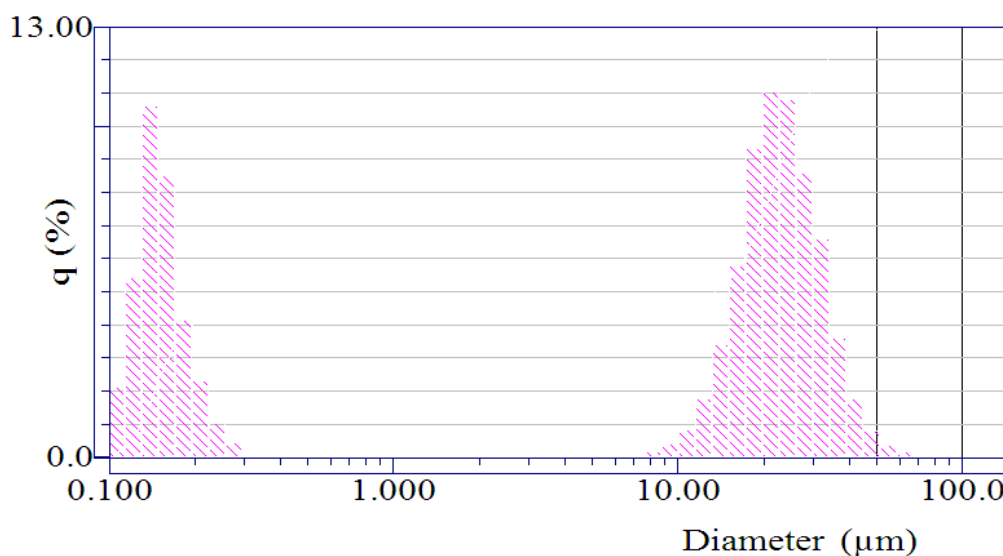
2.1 Характеристики используемых материалов

Для экспериментов были выбраны следующие исходные материалы (таблица 4):

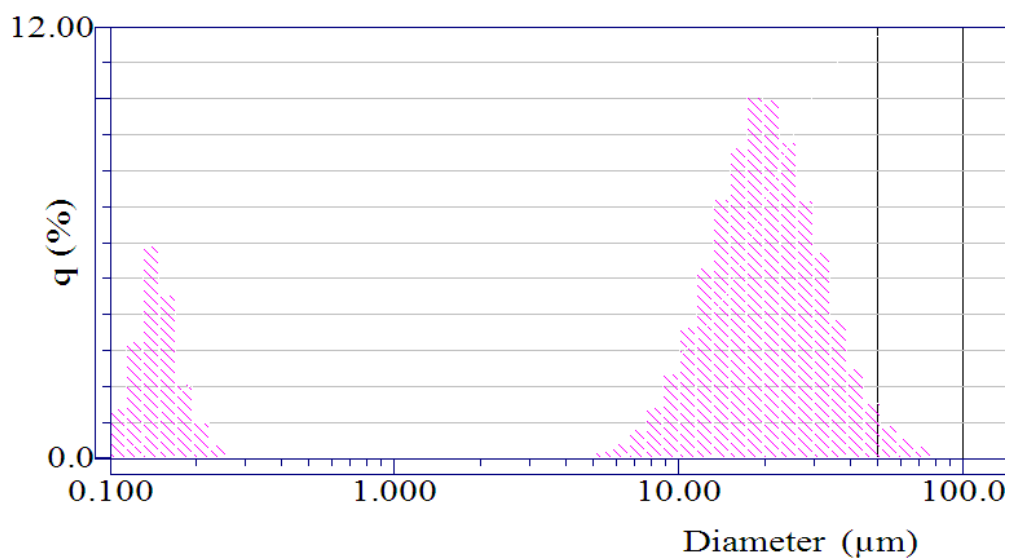
Таблица 4 – Используемые реактивы

№п/п	Реактив	Квалификация	ГОСТ, ТУ
1	LiI	ЧДА	ГОСТ 8864-71
2	NaI	Ч	ГОСТ 8422-76
3	KI	ЧДА	ГОСТ 4232-77
4	RbI	ХЧ	ТУ 6-09-1909-84
5	TiO ₂	Техн.	ГОСТ 9808-84
6	Ti	-	ТУ 14-22-57-92
7	CuO	ЧДА	ГОСТ 16539-71

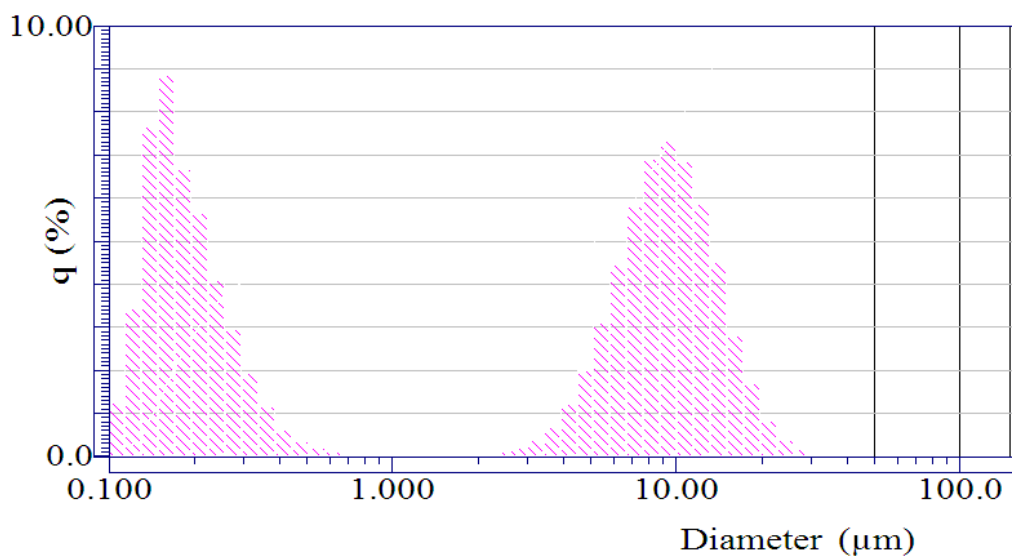
Для достижения максимальной однородности шихты исходных веществ проведено изучение гранулометрического состава (рисунок 13) с последующим отсеиванием крупных частиц.



a)



б)



в)

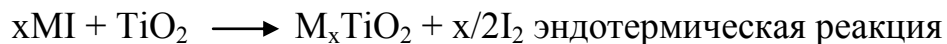
Рисунок 13 – Диаграммы распределения частиц исходных веществ по размерам: а) – TiO_2 , б) – Ti, в) – CuO

На диаграммах наблюдается бимодальное распределение частиц: в диапазоне значений 100-200 нм и более 5 мкм, что свидетельствует о склонности к агломерации порошков исходных веществ. Для образца СВС проводился отбор мелких частиц с использованием сита диаметром 0,1 мм.

2.2 Синтез оксидных бронз титана

2.2.1 Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Синтез оксидных бронз титана проводился по методике, описанной авторами [29] на основе уравнений (сопряженные процессы):



где M – Li, Na, K, Rb.

Подбор экзотермической добавки проводился путем оценки теплового эффекта экзотермической реакции. Для этого достаточно сравнить энтальпии образования различных оксидов металлов (таблица 5):

Таблица 5 – Значения энтальпий образования различных оксидов металлов

Оксид	ΔH_f^0 кДж/моль
CuO	–162
NiO	–240
ZnO	–350

Медь легче большинства других металлов удалить после синтеза (медь стоит в ряду активности после водорода).

Исходные вещества для проведения синтеза были взяты в мольном соотношении, соответствующем реакции: $2LiI + TiO_2 + Ti + 2CuO$. Общая масса смеси составляла 10 г. Смесь исходных веществ тщательно перемешивали и растирали в ступке. Формировали таблетки с помощью пресса MEGAPRS-15 (рисунок 14) под давлением в 8 кгс/см^2 (7,74 атм).



Рисунок 14 – Гидравлический пресс MEGAPRS-15

Полученную таблетку (рисунок 15) помещали в установку для СВЧ, инициировали реакцию с помощью вольфрамовой спирали. Синтез проводили в атмосфере аргона. Продукт синтеза очищали от примесей с помощью азотной кислоты (от меди) и этанолом (от йода).



Рисунок 15 – Таблетка смеси исходных веществ

2.2.2 Механическая активация

Механическая активация смесей исходных веществ проводилась в планетарной мельнице FritschPulverisette-6 (рисунок 16 а). В комплектацию мельницы входит размольный стакан объемом 0,25 л и размольные шары диаметром 1,0 см и 2,5 см (рисунок 16 б). Технические характеристики мельницы представлены в таблице 6.



а)



б)

Рисунок 16 – Планетарная мельница FritschPulverisette-6

а) – внешний вид мельницы, б) – размольный стакан с шарами

Таблица 6 – Технические характеристики планетарной мельницы FritschPulverisette-6

Принцип действия	Удар
Оптимально для вида материала	Твердый, среднетвердый, мягкий, хрупкий, влажный
Количество размольных мест	1
Дробящие части	Размольные стаканы и размольные шары
Материалы дробящих частей	Агат, спеченный корунд, нитрид кремния, оксид циркония, нержавеющая сталь, закаленная сталь, твердый сплав карбида вольфрама
Размеры размольных стаканов	80, 250, 500 мл
Диаметр размольных шаров	0,1 - 40 мм
Максимальны начальный размер частиц (в зависимости от материала)	10 мм
Количество пробы	10-225 мл
Конечная степень измельчения (в зависимости от материала)	< 1 мкм
Процесс измельчения	в сухой/жидкой среде
Число оборотов планетарного диска	100 - 650 об/мин
Передаточное соотношение планетарный диск / размольный стакан	$i_{\text{относительно}} = 1 : -1,82$
Эффективный диаметр планетарного диска	121,6 мм
Центробежное ускорение ($g = 9.81 \text{ м/с}^2$)	29 g
Полная потребляемая мощность	100-120/200-240 В/1~, 50-60 Гц, 1000 Вт
Вес	63 кг
Габариты (Ш x Г x В)	37 x 53 x 50 см

2.3 Методы исследования

2.3.1 Определение температуры самовоспламенения

В качестве образцов использовались спрессованные таблетки из смеси исходных веществ. Синтез проводился в реакционной камере (рисунок 17) в инертной среде (аргон) при давлении 1 атм. Цилиндрические образцы помещались на графитовую подложку. С помощью вакуумного насоса из реакционной камеры откачивался воздух и запускался аргон. Измерение температуры воспламенения шихты проводилось с помощью вольфрам-рениевой термопары, которая устанавливалась между образцом и подложкой. Графитовая подложка нагревалась электрическим током через вольфрамовую проволоку и передавала тепло исследуемому образцу.

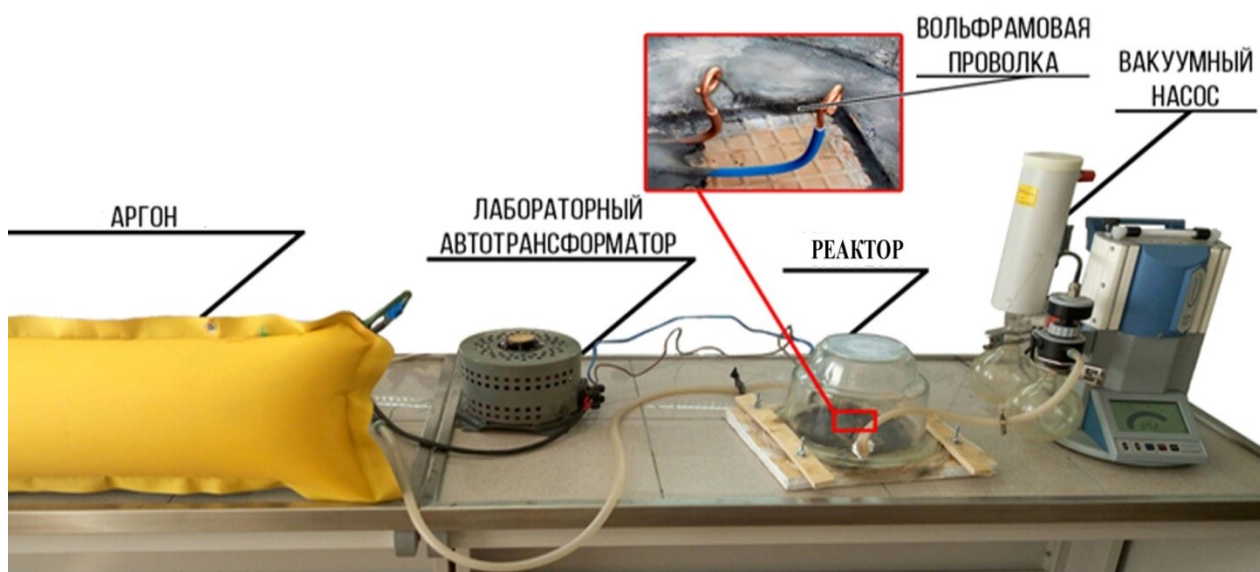


Рисунок 17 – Реактор для СВ-синтеза

2.3.2 Метод оптической пирометрии

Авторами [149, 150] предложена экспериментальная установка для изучения распределения температуры на поверхности неоднородно нагретого тела или ансамбля частиц дисперсной фазы без использования калиброванного пирометра и предварительных данных о величине излучательной способности объекта [151]. Автоматизированный

тепловизионный комплекс с функцией следящего позиционирования позволяет контролировать СВС в нескольких зонах образца. Аппаратно-программные средства комплекса организуют поток тепловизионных данных в компьютер, их обработку в режиме реального времени с применением технологии параллельных вычислений, определение скорости распространения фронта волны СВС, прогнозирование на ее основе координат новой зоны наблюдения и программирование параметров контроллера, управляющего регистрацией данных и позиционированием [152].

Экспериментальная установка для исследования процесса СВС (рисунок 18) включает микроскоп МБС-10, полосовой светофильтр SL-725-40 ($\lambda = 725 \text{ nm}$), скоростную камеру ВидеоСпринт. В качестве датчика использовалась матрица типа КМОП размерностью 1280×1024 фотоэлемента. Полосовой светофильтр в оптическом тракте камеры превращает каждый фотоэлемент размером $12 \times 12 \text{ мкм}$ в отдельный канал яркостной пирометрии [153]. Микроскоп позволяет дискретно устанавливать пространственное разрешение на уровнях: 2.9, 5.8, 10.6, 17.7 мкм. Температурная калибровка комплекса выполнена с помощью оригинального автоматизированного стенда, использующего в качестве эталона образцовую лампу ТРУ-1100-2350 [154]. Полный диапазон измеряемых комплексом температур находится в пределах от 1000 до 3500 К при погрешности от 1,6 до 0,1 % соответственно.

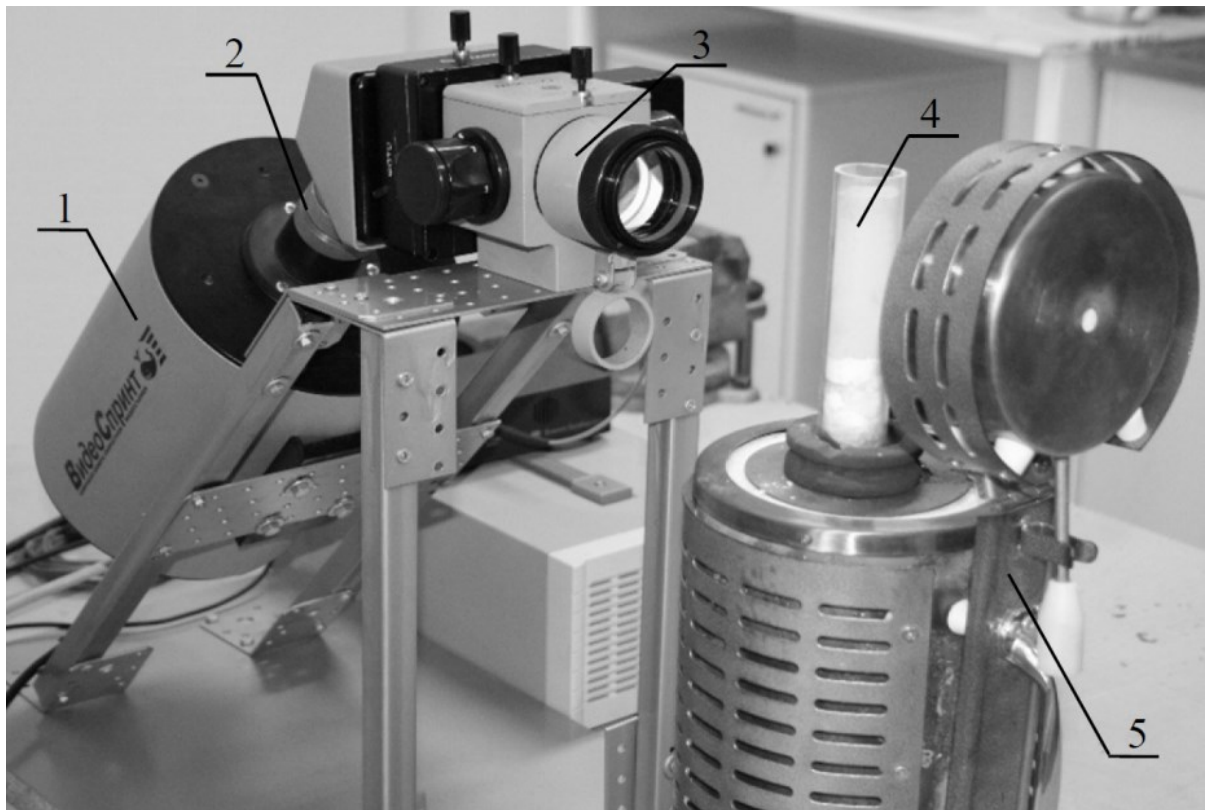


Рисунок 18 – Экспериментальная установка для оптической пирометрии
(1 – камера «ВидеоСпринт»; 2 – узкополосный светофильтр;
3 – микроскоп МБС-10; 4 – образец шихты; 5 – вертикальная печь)

Результаты исследований обрабатывались в программном обеспечении MATLAB. В ПО была интегрирована камера «ВидеоСпринт» при помощи MEX-файлов. Для взаимодействия драйвера камеры VS-LIB3 с ПО MATLAB, был использован разработанный модуль VideoSprint.dll. На основе функциональных возможностей в MATLAB построен М-класс объектов vsFast, представляющий "ВидеоСпринт" в виде виртуального прибора с набором свойств и методов.

Общие характеристики процесса регистрации:

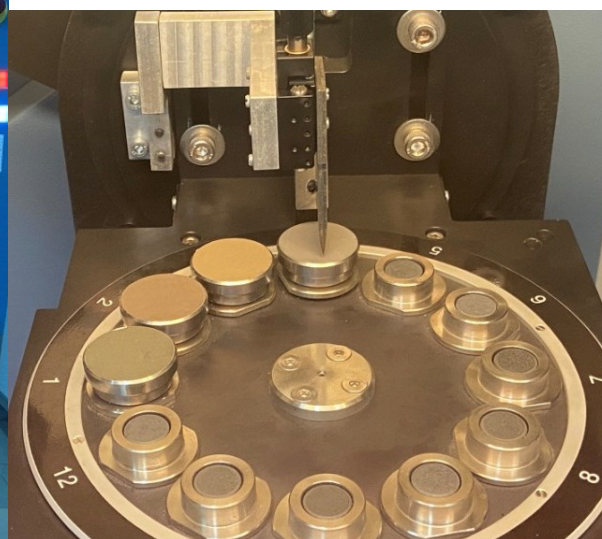
- пространственное разрешение – 5,85 мкм;
- временное разрешение – 1 мс;
- размер кадра – 500x1280 пикс.

2.3.3 Рентгенофазовый анализ

Для идентификации полученных веществ и материалов в работе использован метод рентгенофазового анализа. Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA с медным анодом (рисунок 19 а). Скорость съемки составляла 5 °/мин. Пробоподготовка заключалась в растирании порошка до однородного мелкодисперсного состояния с его последующим уплотнением в специальную кювету (рисунок 19 б).



а)



б)

Рисунок 19 – Рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA:

а) – внешний вид, б) – кюветы для образцов

2.3.4 Уточнение методом Ритвельда

Детальное изучение структуры на атомном уровне имеет решающее значение для понимания, создания и оптимизации конструкционных и функциональных материалов. Несмотря на то, что метод порошковой дифракции был разработан еще в 1916 году Питером Дебаем и Полом Шеррером, в течение первых 50 лет его использование в кристаллографии было почти исключительно ограничено качественным и полуколичественным фазовым анализом в связи с высокой погрешностью получаемых результатов при случайном и систематическом перекрытии рефлексов, вызванным проекцией трехмерного обратного пространства на одномерную ось 2θ . Разработка программного обеспечения на основе данных, известных как метод Ритвельда в начале 1970-х годов позволяет обойти проблему перекрытия рефлексов, моделируя данные исследуемого материала с набором параметров, которые можно уточнить, минимизируя разницу между рассчитанными значениями параметров и измеренными [155].

Уровень соответствия экспериментальной и рассчитанной рентгенограмм оценивается с помощью, так называемых, R-факторов (факторов расходимости).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}}$$

- R_p – профильный

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

- R_{wp} – взвешенный профильный

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_{io}^2} \right]^{\frac{1}{2}},$$

- R_{exp} – ожидаемый взвешенный профильный

где N – число точек на дифрактограмме и P – число уточняемых параметров, C – число связанных (Constraint) уточняемых параметров

$$GOF = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

- Показатель GOF

Для оценки качества уточненной структурной модели чаще используют Брэгговский R-фактор R_B и реже структурный R_F [156]:

$$R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} \quad R_F = \frac{\sum |F_{obs} - F_{calc}|}{\sum F_{obs}}$$

В настоящей работе исследование качественного и количественного фазового состава, а также структурных параметров полученных продуктов проводили на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с медным анодом (рисунок 20). Скорость съемки составляла $1^\circ/\text{мин}$.



Рисунок 20 – Рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-6000

Рентгенограммы уточняли методом Ритвельда с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Массовое содержание определяемых фаз указывается относительно продуктов синтеза после очистки от примесей.

2.3.5 Метод лазерной дифракции света

Метод лазерной дифракции света, используемый для определения распределения частиц по размеру, основан на анализе профиля рассеяния света, возникающего при освещении частицы коллимированным лазерным лучом (рисунок 21).

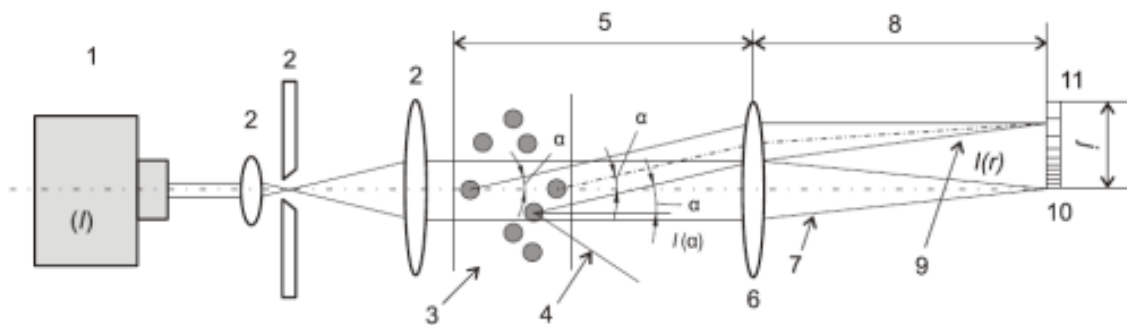


Рисунок 21 – Схема прибора для определения размера частиц методом лазерной дифракции: 1 – источник лазерного излучения, 2 – модуль обработки лазерного излучения, 3 – частицы, 4 – рассеянный свет, не собранный линзой (6), 5 – рабочее расстояние линзы (6), 6 – линза Фурье, 7 – прямой луч, 8 – фокусное расстояние линзы (6), 9 – рассеянный луч, 10 – детектор затемнения, 11 – многоэлементный детектор

Образец, диспергированный в жидкости в необходимой концентрации, подвергается воздействию лазерного облучения. Свет, рассеянный от частиц на различных углах, измеряется многоэлементным детектором. Численные значения, представляющие профиль рассеяния света, регистрируются для последующего анализа. В дальнейшем эти значения математически преобразуются с помощью оптической модели в доли от общего объема

отдельных размерных классов, формируя, таким образом, объемное распределение частиц по размеру [157].

Для определения размера частиц применялся прибор LA-300 (Horiba, Япония) (рисунок 22). Конструктивно анализатор состоит из одного блока, в котором размещена опико-аналитическая система и система пробоподготовки (механическое и ультразвуковое диспергирование образцов). Для снижения погрешности измерения прибор проводит исследование холостого образца. После измерения фонового раствора в воду помещается исследуемый порошок до определенного оптимального значения, которое определяет прибор по световой проницаемости суспензии.



Рисунок 22 – Лазерный анализатор размера частиц Horiba LA-300

Результаты исследования обрабатывались с помощью специализированного ПО и переносились в документ Excel.

2.3.6 Спектрофотометрический метод определения размера частиц

Рассеяние света заключается в заимствовании молекулой или частицей определенной доли энергии у электромагнитной волны, которая распространяется в окружающей среде и излучении полученной энергии в окружающее пространство.

- Рассеяние Ми (применимо для крупных частиц размером $d > \lambda/15$). В основе теории Ми решаются уравнения Максвелла, которые описывают электромагнитное поле внутри и снаружи рассеивающей частицы, поэтому необходимо введение граничных условий на поверхности частицы. Для сферических частиц Густавом Ми в 1908 году получено аналитическое решение в виде рядов, малым параметром в которых является $kd = 2\pi d/\lambda$. Полученное решение справедливо в том числе для частиц с показателем преломления, сильно отличающимся от показателя преломления среды. Для малых частиц теория Ми согласуется с теорией Рэлея. Поскольку решение рассматривается и внутри частицы, то теория Ми описывает не только рассеяние, но и поглощение электромагнитного излучения.

- Рассеяние Рэлея (применимо для частиц меньших длины волны $d < \lambda/15$). С увеличением размера частицы дипольные моменты в различных ее частях начинают излучать с различными фазами друг относительно друга, в результате суммарная амплитуда электромагнитного излучения при интерференции будет уменьшаться. Такого рода эффекты учитываются в теории Рэлея–Ганса–Дебая (РГД). При этом предполагается, что показатель преломления частицы слабо отличается от коэффициента преломления растворителя (дисперсной среды) – настолько, что поле «возбуждающей» электромагнитной волны внутри частицы можно заменить полем падающей волны [158].

Для определения размера частиц спектрофотометрическим методом готовили водную суспензию исследуемого вещества в соотношении вода : материал = 500:0,5 по массе. Аликвоту суспензии наливали в кювету 50 мм и помещали в спектрофотометр ПРОМЭКОЛАБ ПЭ-5300В. Измерения проводили в диапазоне длин волн от 450 до 1000 нм.

2.3.7 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет исследовать тонкие образцы при помощи пучка электронов, которые

проходят сквозь эти образцы и взаимодействуют с ними. Электроны, проходящие через исследуемый образец, фокусируются на устройстве формирования изображения: флуоресцентном экране, фотопластинке или сенсоре ПЗС-камеры.

Благодаря меньшей, чем у света, длине волны электронов ПЭМ позволяет изучать образцы с разрешением в десятки тысяч раз превосходящим разрешение самого совершенного светоптического микроскопа. С помощью ПЭМ возможно изучение объектов на атомарном уровне [159].

Исследование образцов методом ПЭМ высокого разрешения проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Japan) – ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность 1,4Å. Образцы для электронно-микроскопического исследования наносили с использованием ультразвукового диспергатора УЗД-69 из этилового спирта на подложки – медные сетки диаметром 3 мм, покрытые углеродной плёнкой с сетью отверстий (рисунок 23).



Рисунок 23 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2010

2.3.8 Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Метод ИСП-АЭ основан на измерении интенсивности спектральной линии излучения атома определяемого элемента, переведенного в возбужденное состояние. В высокочастотную индуктивно связанную аргоновую плазму, поддерживаемую в горелке при атмосферном давлении, при помощи перистальтического насоса вводится жидкая проба в аэрозольном состоянии. В плазменном факеле горелки происходит полное испарение микрокапель аэрозоля, термическая диссоциация вещества пробы на молекулы и атомы, возбуждение и ионизация атомов, эффективность которых для большинства элементов оказывается близка к 100%. Во время нахождения в плазме (2-3 миллисекунды) атомы или молекулы при переходе из возбужденного в основное состояние излучают свет на длине волны, характерной для определяемого элемента. Этот эффект используется в методе атомно-эмиссионной спектрометрии. Излучение фиксируется фотоэлектронными умножителями (ФЭУ), которые преобразуют его в цифровой сигнал.

Для определения содержания элементов использовался способ разложения вещества смесью азотной, фтористоводородной и хлорной кислот для полного вскрытия навески.

Навеска вещества массой 1,0 г помещалась во фторопластовую или стеклоуглеродную чашку, добавляли 20 см³ концентрированной азотной кислоты (марки о.с.ч.) и 10 см³ концентрированной фтористоводородной кислоты (х.ч.), осторожно перемешивали, нагревали на электрической плите до 95 °С. При этой температуре смесь доводили до состояния “влажных солей”, затем добавляли 5 см³ концентрированной хлорной кислоты (х.ч.). Чашки с анализируемым веществом нагревали до прекращения выделения паров хлорной кислоты, затем охлаждали. Охлажденную смесь выщелачивали в 20 см³ раствора хлористоводородной кислоты молярной концентрации 6 моль/дм³ при слабом нагревании в течение 30 минут. После

охлаждения анализируемый раствор переносили в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводили деионизированной водой до метки и тщательно перемешивали.

Исследование количественного содержания интеркалированных металлов в структуру диоксида титана проводилось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Prodigy DV (Германия) (рисунок 24).



Рисунок 24 – Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Prodigy DV

2.4 Определение физико-химических и механических характеристик защитного покрытия

2.4.1 Определение адгезии защитного покрытия к стали

Адгезия - сцепление поверхностей разнородных твердых и/или жидких тел. Явление обусловлено межмолекулярным взаимодействием в поверхностном слое и характеризуется удельной работой, необходимой для разделения поверхностей.

Механический адгезиметр Константа-АЦ предназначен для исследования адгезии лакокрасочных и других покрытий с основанием и между слоями. Принцип работы прибора основан на измерения удельного усилия отрыва покрытия от подложки. Цилиндрический образец (грибок) приклеивается к исследуемому покрытию, участок покрытия вокруг образца (грибка) подрезается до подложки, к образцу присоединяется прибор адгезиметр и с его помощью образец оттягивается от тестируемой поверхности. В качестве склеивающего компонента использовалась эпоксидная смола. Сила, прилагаемая к образцу, увеличивается, пока образец не оторвется вместе с куском покрытия или не будет достигнута установленная заранее величина. Сила, которая потребовалась для отрыва образца (или же сила, которую образец выдержал), характеризует предел прочности покрытия на разрыв, измеряемый в МПа.

2.4.2 Методика исследования термической устойчивости покрытия (климатические испытания)

Для расчета срока службы защитного покрытия проводились климатические испытания защитного покрытия стали: исследуемые образцы покрытия размещали во влажной атмосфере при температуре $t = 40 \pm 2$ °C и относительной влажности воздуха 97 ± 3 % на 2 часа, после этого выключали нагрев и выдерживали в течение 2-х часов. Далее образцы помещали в низкотемпературный термостат при $t = -30$ °C на 6 часов. Из холодной атмосферы образцы покрытия переносили в сушильный шкаф и

выдерживали при температуре $t = +60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 5 часов. Затем исследуемые образцы помещали в камеру холода и выдерживали при температуре $t = -60 \pm 3^{\circ}\text{C}$ в течение 3 часов. Далее образцы выдерживали на воздухе при комнатной температуре и относительной влажности воздуха не более 80% в течение 6 часов. Это составило 1 цикл испытаний. Всего было проведено 100 циклов. Осмотры образцов осуществляли через 15, 30, 50 и 100 циклов испытаний.

Прогнозирование срока службы покрытия осуществляли в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.401-91 (приложение 11) по результатам вышеизложенных испытаний.

2.4.3 Сканирующая атомно-силовая микроскопия

Принцип работы атомно-силового микроскопа основан на использовании сил атомных связей, действующих между атомами вещества. В атомно-силовом микроскопе сближающимися телами служат исследуемая поверхность и скользящее над ней остриё. При приближении зонда к образцу он сначала притягивается к поверхности благодаря наличию наиболее дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса. При дальнейшем уменьшении расстояния возникают силы отталкивания. Схема сканирующего атомно-силового микроскопа представлена на рисунке 25.

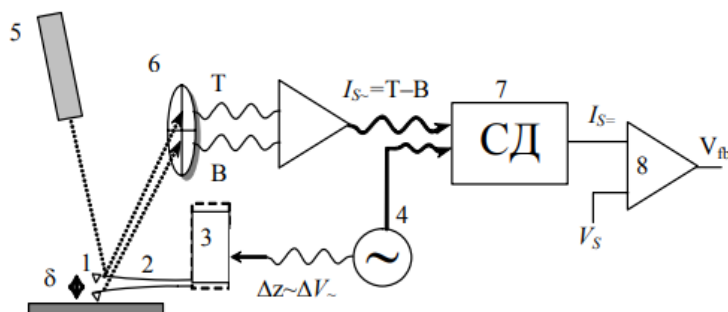


Рисунок 25 – Схема сканирующего атомно-силового микроскопа
(неконтактный режим работы):

1 – зонд; 2 – кантилевер; 3 – пьезовибратор; 4 – генератор переменного напряжения; 5 – полупроводниковый лазер; 6 – квадрантный фотодетектор;
7 – синхронный детектор; 8 – компаратор

2.4.4 Определение механической устойчивости защитного покрытия

Схема установки для определения механической устойчивости защитного покрытия представлена на рисунке 26. Образец защитного покрытия помещается на матовое стекло площадки и закрепляется так, чтобы образец не сдвигался во время испытания. В воронку засыпается не менее 2 кг песка. Из воронки песок высыпается в направляющую трубку и струей падает на образец. Если истирание покрытия до подложки не произошло, испытание продолжают. Истирание прекращают, как только обнаружится повреждение покрытия до подложки. В этот момент струю песка в направляющей трубке перекрывают заслонкой. Песок, собранный в резервуаре, взвешивают и записывают суммарное количество песка, израсходованное на истирание от начала испытания [160].

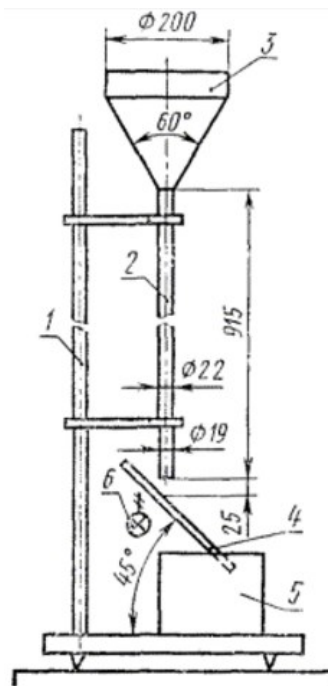


Рисунок 26 – Схема устройства для проведения испытания на истирание: 1 – штатив; 2 – направляющая трубка; 3 – воронка; 4 – площадка с креплением для образца и отверстием с вставленным матовым стеклом; 5 – резервуар для падающего песка; 6 – источник света

2.4.5 Определение электропроводности защитного покрытия четырехзондовым методом

Четырехзондовый метод измерения удельного сопротивления полупроводников является одним из самых распространенных. Преимущество этого метода состоит в том, что для его применения не требуется создания омических контактов к образцу, возможно измерение удельного сопротивления образцов самой разнообразной формы и размеров. Условием его применения с точки зрения формы образца является наличие плоской поверхности, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов. Схема измерения представлена на рисунке 27.

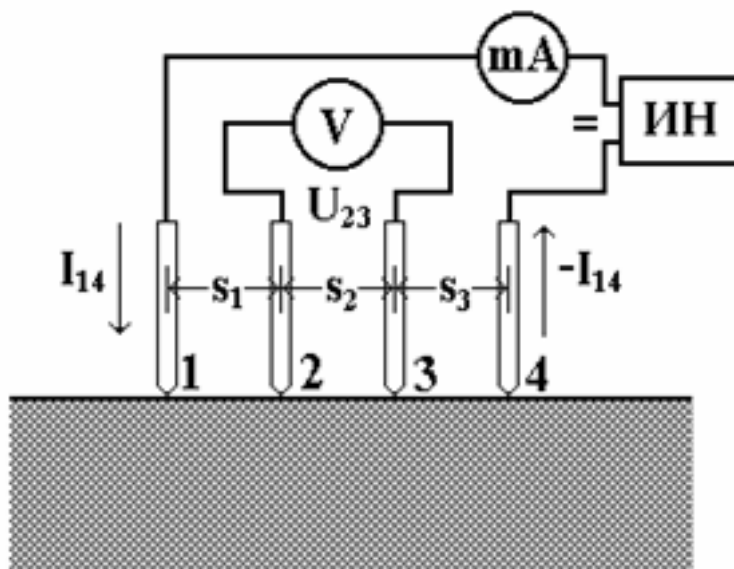


Рисунок 27 – Электрическая схема измерения электропроводности: ИН – источник постоянного напряжения; V – вольтметр; mA – миллиамперметр; 1-4 – зонды.

Глава 3 Влияние механической активации на состав и структуру компонентов шихты на примере системы Li-Ti

3.1 Зависимость фазового состава шихты от продолжительности механоактивации

Механическую активацию шихты проводили согласно методике, описанной в пункте 2.2.2. Смесь исходных веществ $MeI+TiO_2$ (где М = ионы Li, Na, K, Rb) массой 10 г помещали в размольный стакан планетарной мельницы Fritsch Pulverisette-6.

Глубина протекания механохимического взаимодействия зависит не только от продолжительности помола, но и от размеров мелющих тел (d), а также степени заполнения барабана. В процессе работы эти параметры были оптимизированы с целью получения продуктов с высоким содержанием фаз оксидных бронз (таблица 7).

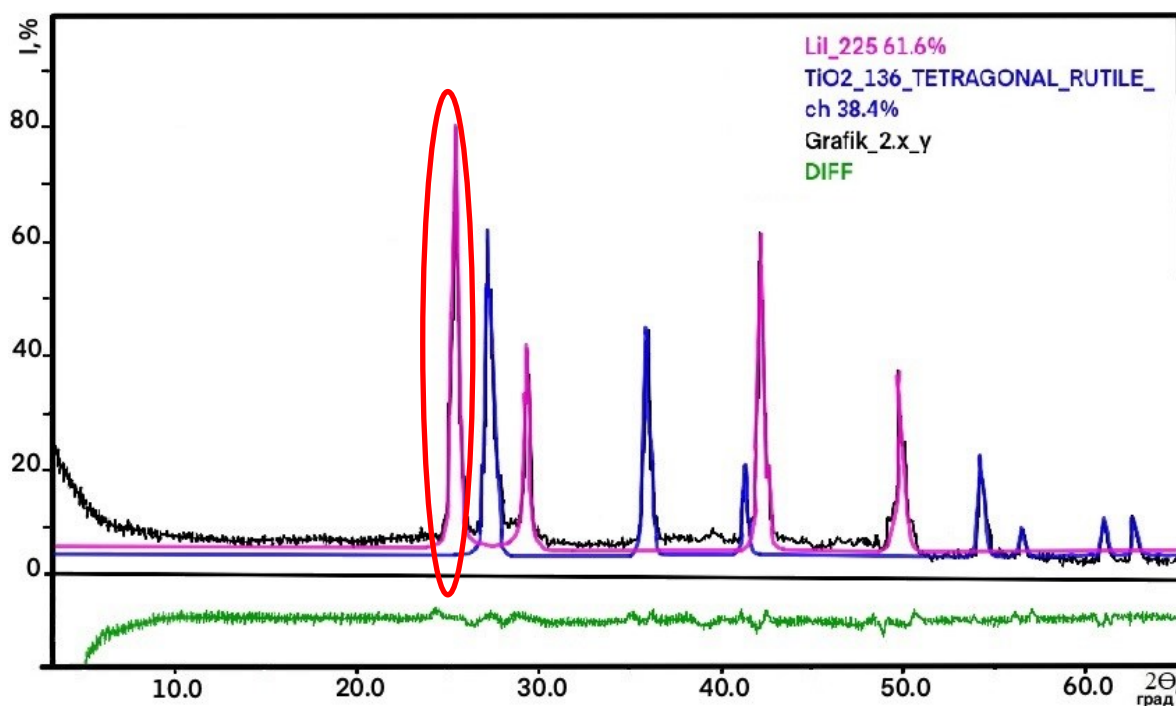
Таблица 7 – Параметры механоактивации (оптимальные параметры выделены жирным шрифтом)

Параметры	Значение
Атмосфера	Воздушная
Материал дробящих частей	Агат
Диаметр мелющих тел, мм	10, 25
Масса мелющих тел, г	15, 30, 45
Размер размольного стакана, мл	250
Степень заполнения размольного стакана, %	10, 20, 30
Число оборотов размольного стакана, об/мин	500
Продолжительность активации, ч	1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 18

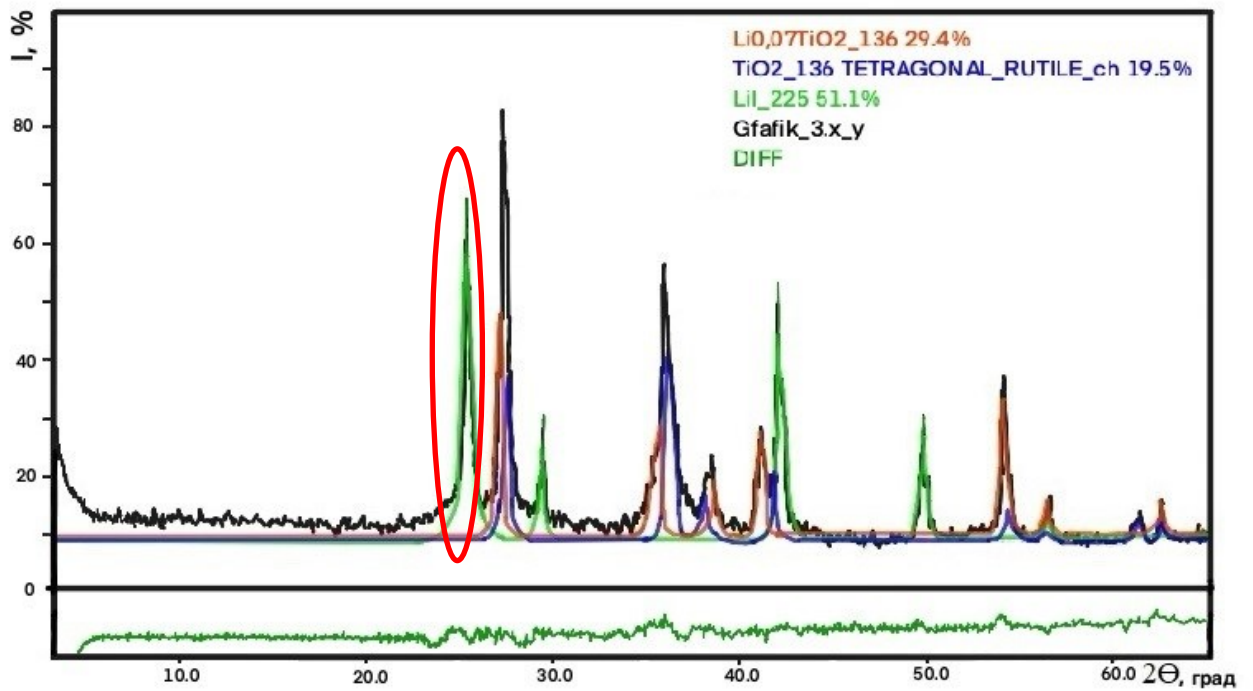
Отмечается, что в планетарной мельнице FP6 проба измельчается высокоэнергичным ударом размольных шаров, при этом шары измельчают материал как дроблением о противоположную стенку стакана, так и сталкиванием шаров друг с другом. Высокое центробежное ускорение

обеспечивается большой скоростью вращения планетарного диска (в нашем случае 500 об/мин).

В системе Li-Ti после четырехчасовой механоактивации получен продукт темно-синего цвета с характерным для оксидных бронз блеском. Интересно, что рентгенограмма полученного продукта оказалась практически идентичной рентгенограмме исходной смеси, но отличалась от нее лишь статистически воспроизводимым меньшим содержанием иодида лития (рисунок 28, таблица 8). Также отмечено уменьшенное содержание ионов лития в промывных водах после отделения твердой фазы темно-синего цвета по результатам атомно-эмиссионной спектрометрии. Совокупность полученных данных указывает на тот факт, что в этом случае в процессе механоактивации образовался твердый раствор внедрения атомов лития в решетку TiO_2 с малой степенью интеркаляции. Соответственно, сохранилась кристаллическая структура оксида титана, незначительно изменились лишь параметры решетки (таблица 9). В литературе описаны такие фазы, в частности $\text{Li}_{0,07}\text{TiO}_2$ [5], представляющие собой твердые растворы внедрения.



a)



б)

Рисунок 28 – Рентгенограммы образцов, уточненные методом Ритвельда:

а) – исходные вещества системы Li-Ti (образец 1); б) – после 4 часов механической активации (образец 2)

При более продолжительной механической активации (8 – 12 часов) происходит образование фазы внедрения с большей степенью интеркаляции ($\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$) (рисунок 29), характеризующейся индивидуальной кристаллической структурой (таблица 9). Продукт внедрения иона Li образуется с хорошим выходом (содержание фазы $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ составило 76,9 масс. % - таблица 8), то есть в этом случае можно говорить о протекании в системе Li-Ti механохимического синтеза.

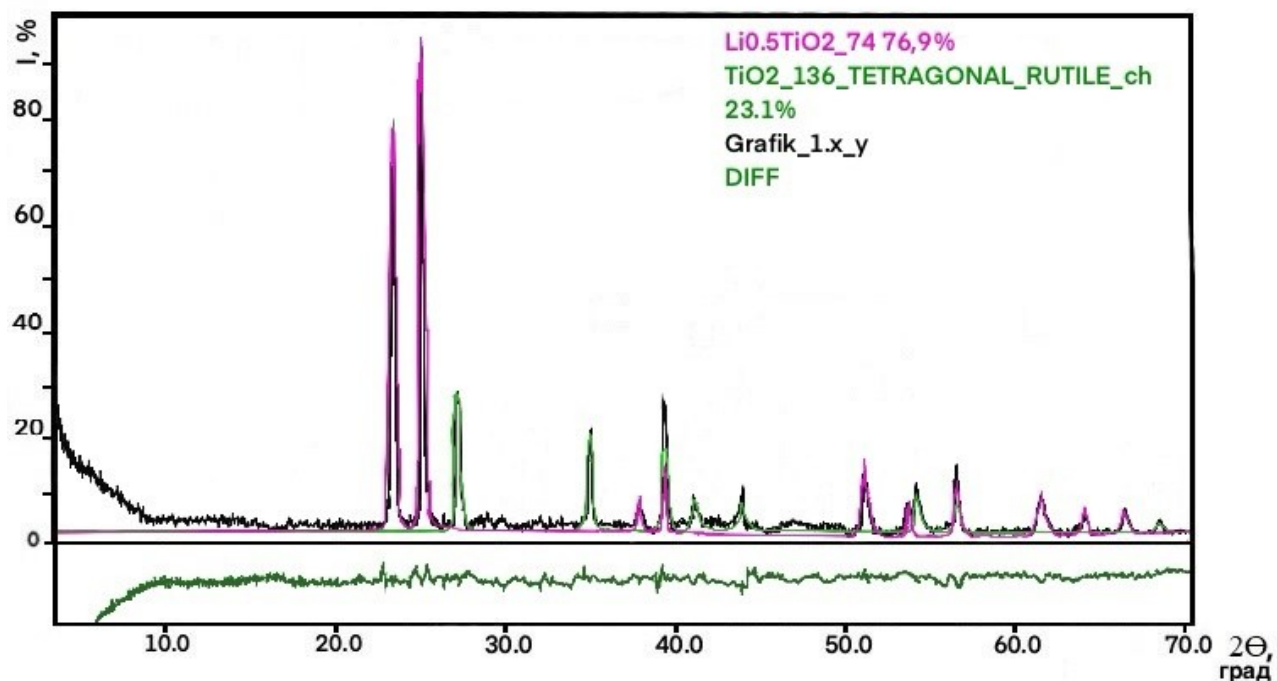


Рисунок 29 – Рентгенограмма образца Li-Ti (образец 3) после 12 часов механической активации, уточненная методом Ритвельда

Таблица 8 – Количественный фазовый состав продуктов синтеза по методу Ритвельда

Образец	Обнаруженные фазы (номера карточек базы PDF 4+)	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Факторы расходимости, %
1	LiI_225 (01-071-4666)	61,6	$a = 6,0970$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	68	Rp = 3,42 Rwp = 7,52 Rexp = 8,33
	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	38,4	$a = 4,594$ $c = 2,960$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	78	
2	Li _{0,07} TiO ₂ _136 (04-016-6416)	29,4	$a = 4,6418$ $c = 2,9799$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	40	Rp = 9,52 Rwp = 13,66 Rexp = 14,24
	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	19,5	$a = 4,594$ $c = 2,960$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	48	
	LiI_225 (01-071-4666)	51,1	$a = 6,0970$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	55	

Образец	Обнаруженные фазы (номера карточек базы PDF 4+)	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Факторы расходимости, %
3	Li _{0,5} TiO ₂ _74 (04-011-6172)	76,9	a = 4,076 b = 3,816 c = 9,030 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	17	Rp = 5,92 Rwp = 8,13 Rexp = 9,93
	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	23,1	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	41	

Подобная картина наблюдалась и в системах Na-Ti, K-Ti, Rb-Ti. С увеличением продолжительности механической активации изменялся фазовый состав смесей в сторону образования продуктов внедрения с большим содержанием интеркалированных катионов; все большую перестройку претерпевала кристаллическая структура соответствующих фаз по сравнению с базисным диоксидом титана.

Таблица 9 – Динамика структуры по мере внедрения атомов лития

Вещество	Сингония	Пространственная группа, число формульных единиц	Параметры ячейки, Å
TiO ₂	тетрагональная	P4 ₂ /mnmZ = 2	a=4,596; c=2,962 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$
Li _{0,07} TiO ₂	тетрагональная	P4 ₂ /mnm Z = 2	a=4,619; c=2,954 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$
Li _{0,5} TiO ₂	орторомбическая	Imma Z = 4	a=4,076; b=3,816; c=9,037 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$

На рисунке 30 отчетливо наблюдается механика движения мелющих шаров в размольном стакане. Отмечено, что оксидная бронза образуется в первую очередь в нижней части размольного стакана (темно-синие полосы). В верхней части стакана видны полосы желтого цвета (рисунок 30 а, б), соответствующего смеси исходных веществ, или темно-коричневого цвета (рисунок 30 в, г), соответствующего цвету смеси исходных веществ и продуктов реакции.



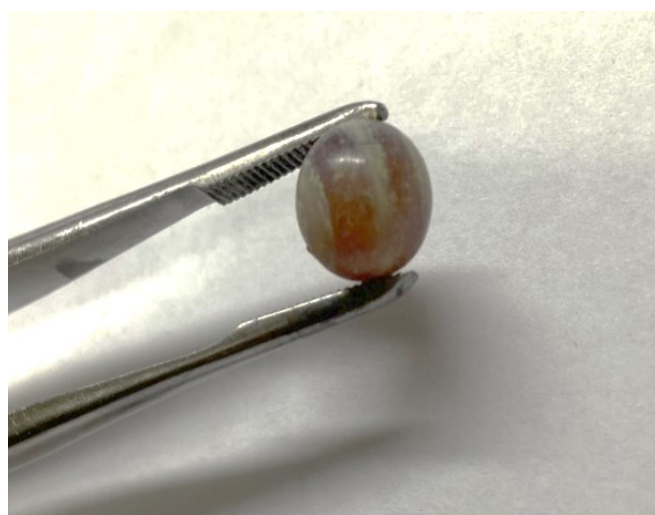
а)



в)



б)



г)

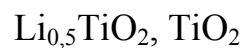
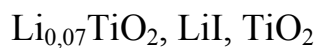


Рисунок 30 – Продукты механообработки шихты Li–Ti на стенках размольного стакана: а), б) – 4 часа; в), г) – 12 часов

Продолжительность синтеза для получения не менее 70%-ного выхода основной фазы (при параметрах механоактивации указанных в таблице 7) представлена в таблице 10.

Таблица 10 – Продолжительность механосинтеза и фазовый состав оксидных титановых бронз щелочных металлов в планетарной мельнице FP6

Соединение (номер карты базы PDF 4+)	Продолжительность синтеза, ч	Содержание основной фазы, % масс
$\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ (04-011-6172)	12	76,9
$\text{Na}_{0,33}\text{TiO}_2$ (04-020-2897)	18	71,3
$\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$ (04-015-9155)	24	74,4
$\text{Rb}_{0,12}\text{TiO}_2$ (04-020-7256)	24	70,5

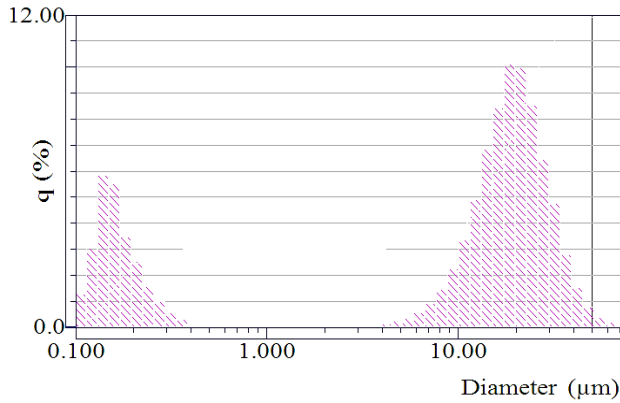
3.2 Зависимость степени дисперсности от продолжительности механоактивации

Определение размера частиц проводили по методикам, описанным в пунктах 2.3.4-2.3.5.

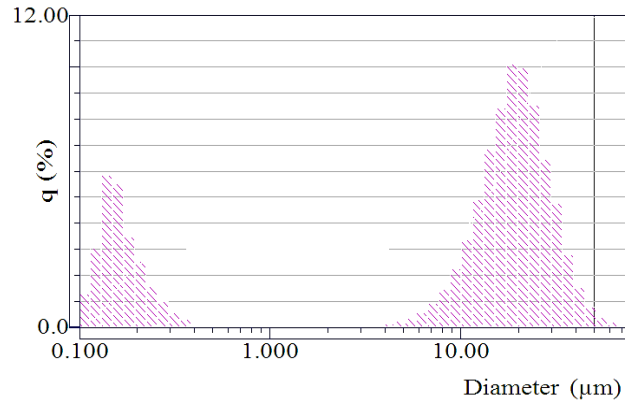
По данным дисперсионного анализа шихты Li-Ti после механической активации на кривых распределения размеров частиц имеется два максимума.

Первые два часа механической активации (рисунок 31 а, б) приводят к укрупнению частиц, что согласуется с литературными данными для достаточно большого числа различных систем, в которых на начальных этапах измельчения формируются композитные частицы. По мере

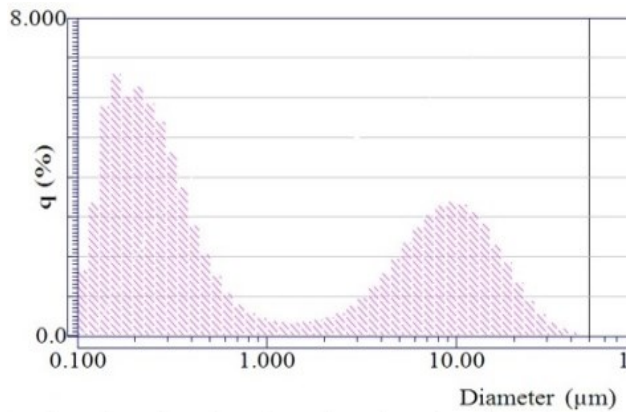
увеличения продолжительности механической активации (рисунок 31 в-е) кривые распределения смещаются в область меньших размеров с максимумом 0,1-0,2 мкм – композитные частицы (агломераты) разрушаются.



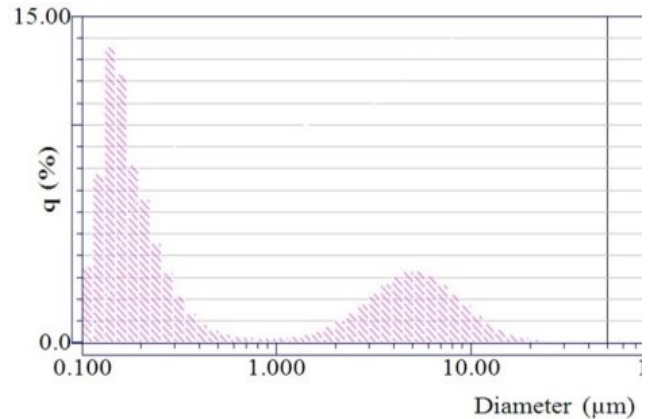
а)



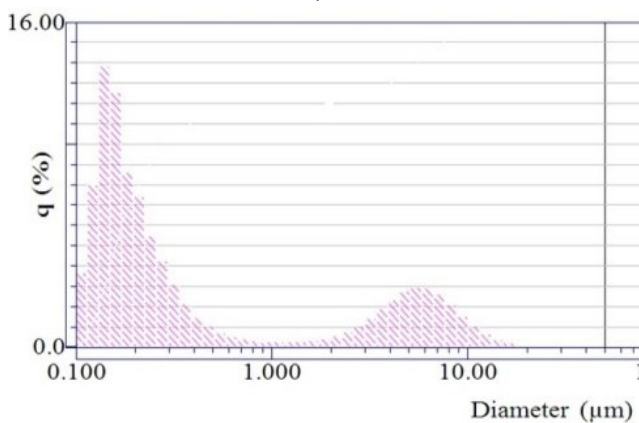
б)



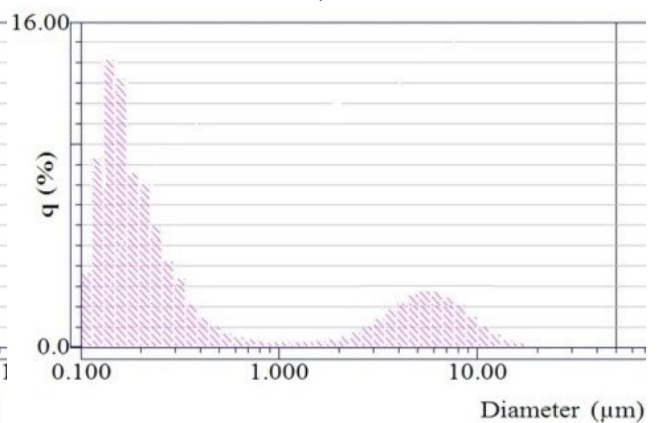
в)



г)



д)



е)

Рисунок 31 – Диаграммы распределения частиц Li-Ti по размерам в зависимости от времени механической обработки:

а) – 1 час, б) – 2 часа, в) – 3 часа, г) – 4 часа, д) – 6 часов, е) – 8 часов

Гранулометрический состав шихты при ее измельчении в интервале времени 4-8 часов практически не отличается (рисунки 31, 32). Общеизвестно, что скорость диспергирования максимальна именно на первых стадиях процесса и в дальнейшем затухает. Такую закономерность в полной мере объясняют законы теории измельчения.

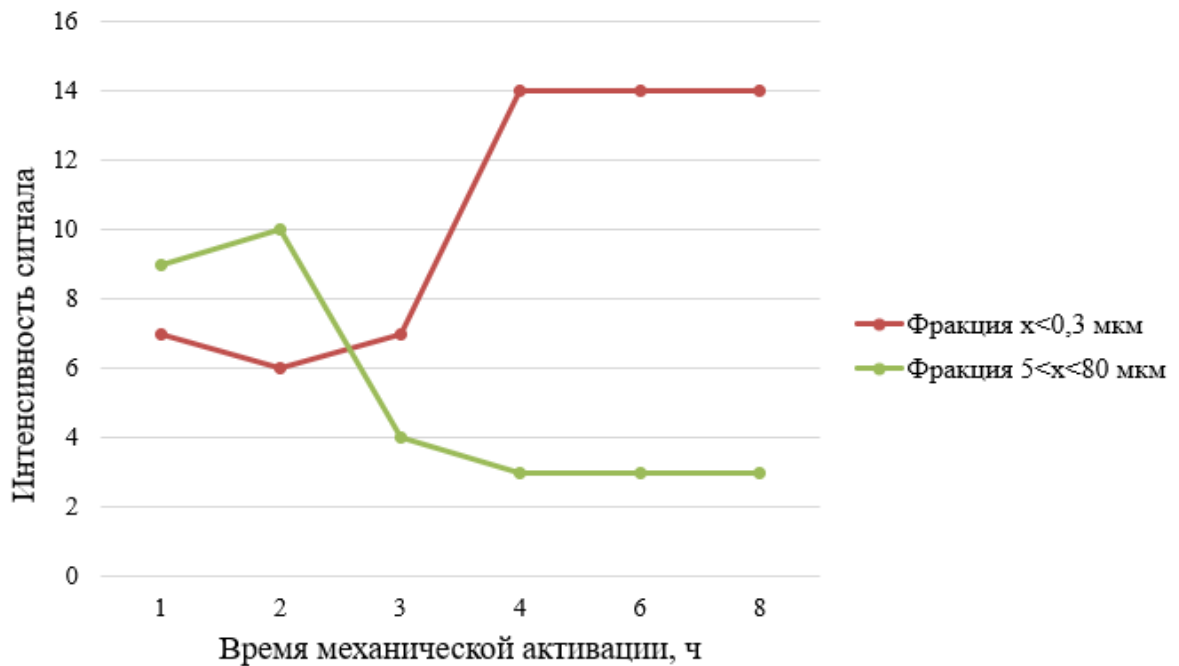


Рисунок 32 – Зависимость количества частиц различных фракций Li - Ti от времени механической активации

Определение размеров высокодисперсных частиц проводилось косвенным методом – спектрофотометрическим (для водной суспензии). Для объяснения рассеяния света дисперсными частицами в рамках теории Ми использовали поведение кривой ослабления света от длины волны. Для малых частиц $r \ll \lambda$ теория Ми дает релеевскую зависимость ослабления от длины волны λ^{-4} , а для крупных частиц или агломератов наночастиц – $\lambda^{-0,4}$.

Водную суспензию получали путем смешения продуктов механической обработки и воды в соотношении 0,5:500 соответственно в мерном цилиндре объемом 0,5 л, подвергали ультразвуковой обработке в течение 1 мин и

отстаивали в течение нескольких суток (рисунок 33). Для исследований отбирали 100 мл верхнего слоя суспензии.

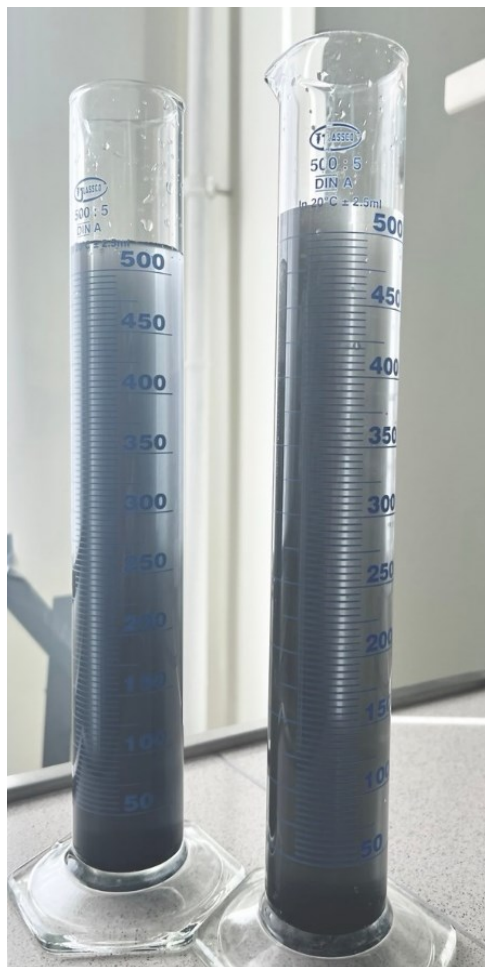
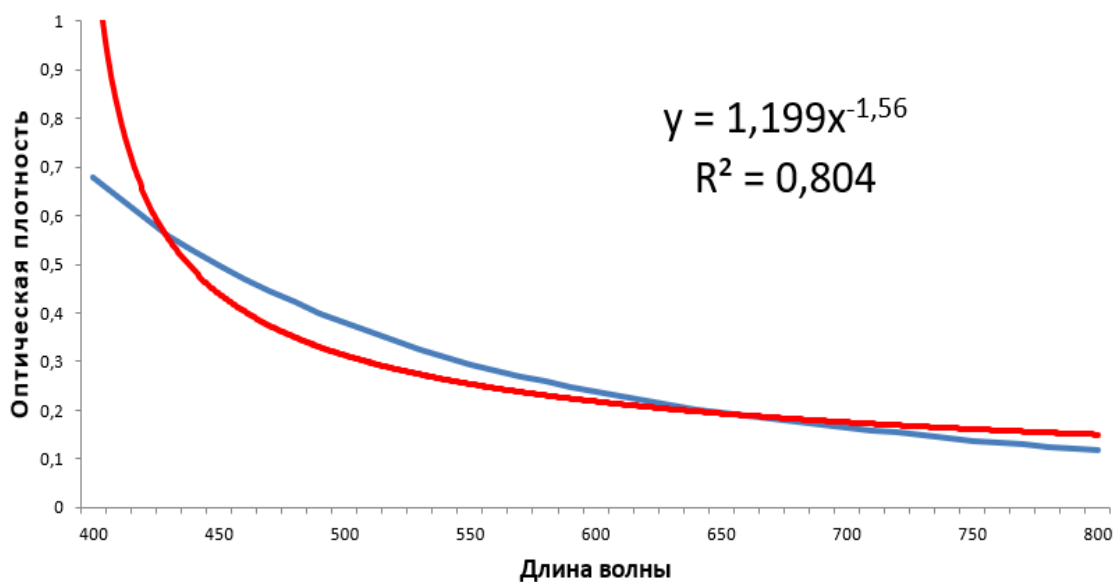


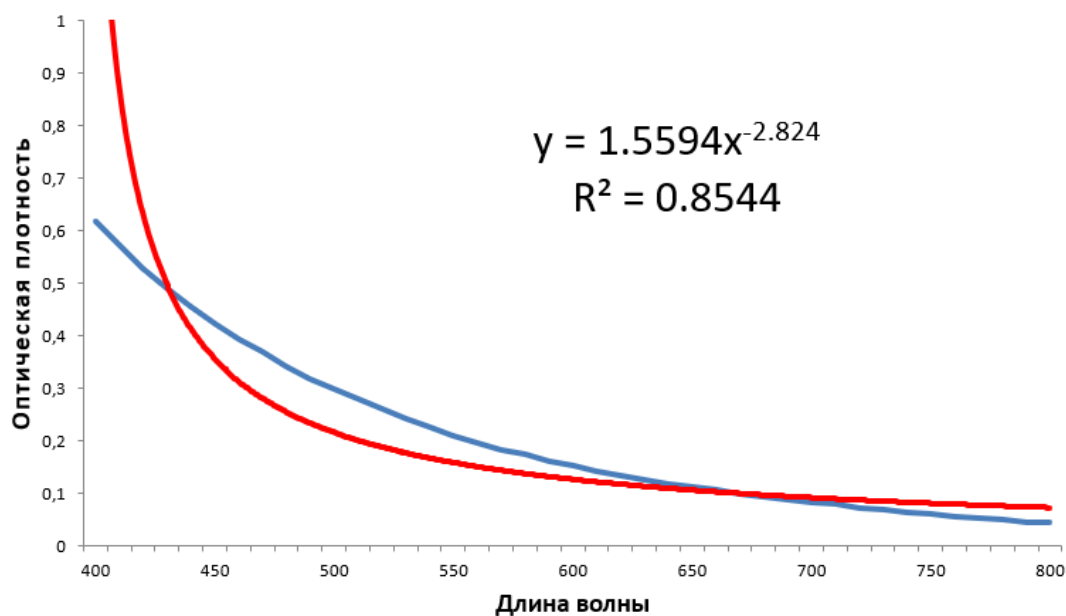
Рисунок 33 – Водная суспензия продуктов механической обработки

На рисунке 34 представлен спектр поглощения продуктов механической обработки системы Li-Ti.

Кривая поглощения вне полосы 345-365 нм (рисунок 34) аппроксимируется обратной степенной зависимостью от длины волны $\sim 1/\lambda^{2.8}$. Такой вид зависимости соответствует рассеянию Релея, характерному для частиц размером $d \ll \lambda/20$. Таким образом, можно полагать, что в полученных нами водных дисперсиях содержатся наночастицы размером 90-120 нм для 4 часов механической обработки и 50-80 нм для 8 часов.



а)



б)

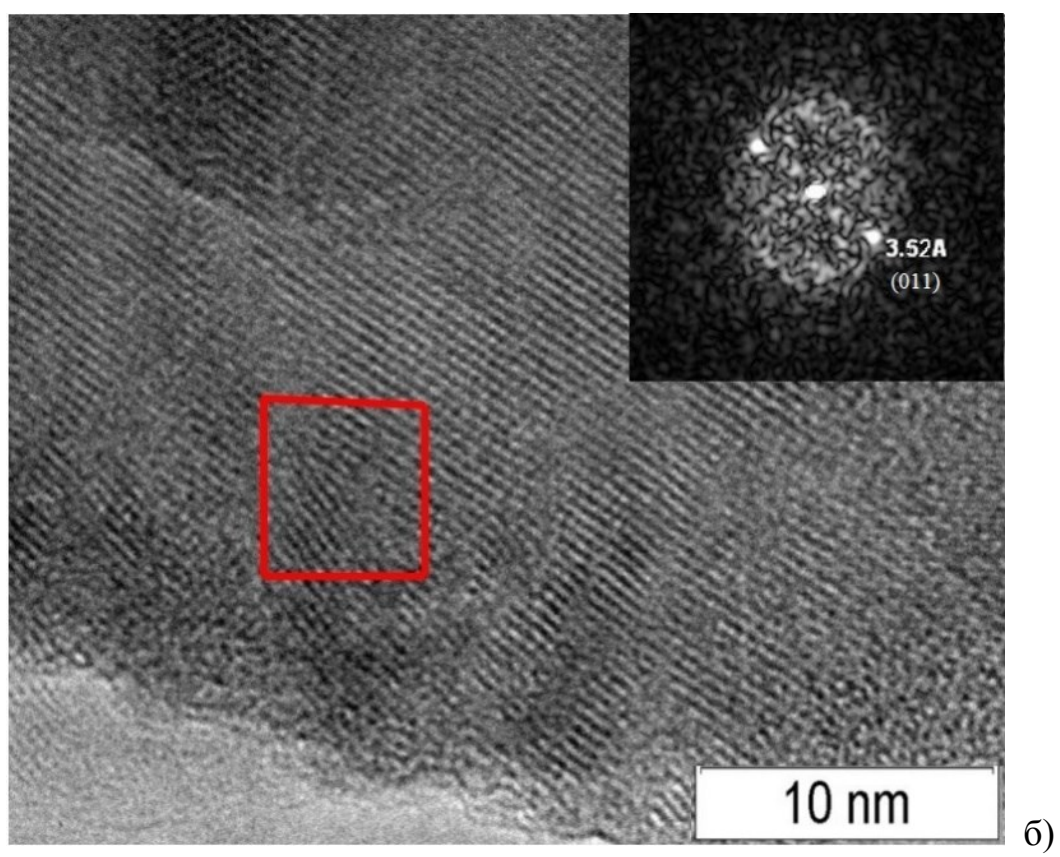
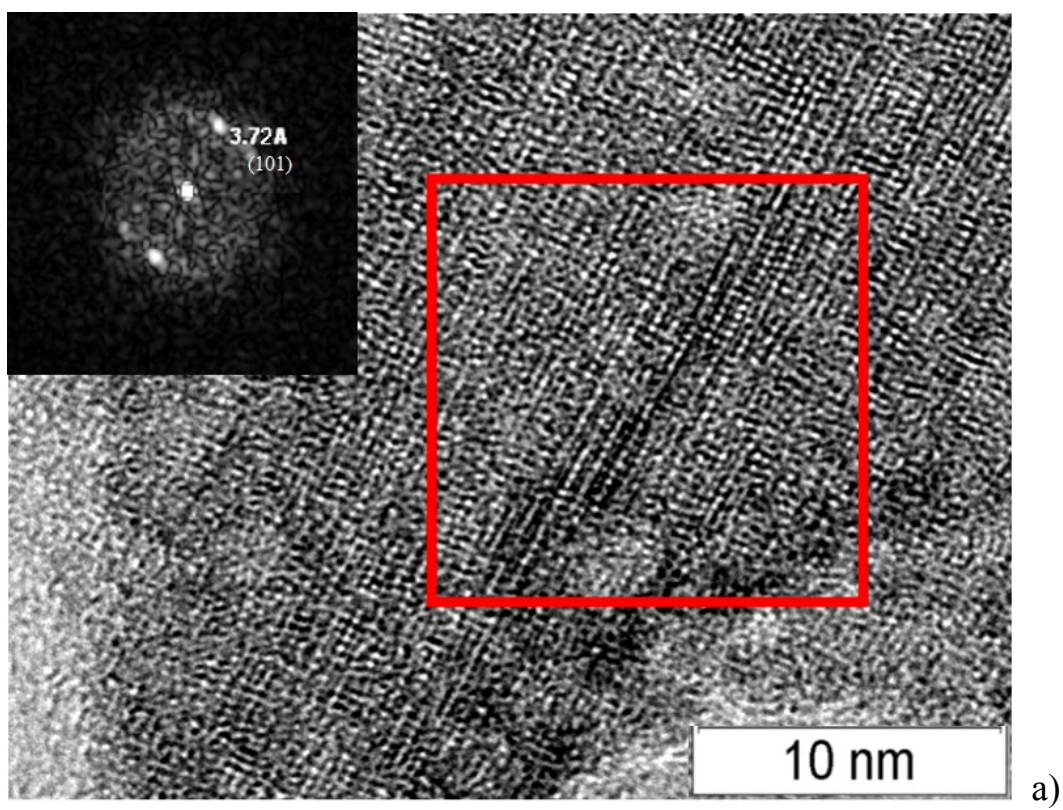
Рисунок 34 – Спектр поглощения водной суспензии в диапазоне 450-1000 нм: синяя линия – экспериментальные данные; красная линия – обратная степенная аппроксимация экспериментальной кривой поглощения в зависимости от длины волны: а) – 4 часа; б) – 8 часов

На основании полученных данных по фазовому и гранулометрическому составам выбран режим механического воздействия с целью активации перед СВС – 4-6 часов, с целью механосинтеза – 12-18 часов.

3.3 Оценка степени дефектности кристаллов оксидных бронз

Для оценки степени дефектности кристаллов после механической активации было выполнено разделение по размерам методом седиментации их водной суспензии. Суспензию отстаивали в течение нескольких суток, а затем отбирали ее верхние слои. Таким образом удалось отделить фракцию наноразмерных кристаллов. Контроль размерности высокодисперсных частиц осуществляли с помощью аналитической центрифуги CPS, совмещенной с фотометром рассеяния света. Для получения информации о морфологии кристаллов получали серию снимков ПЭМ на низких увеличениях в светлом и тёмном поле. По изменению контраста на изображениях получали качественную информацию о наличии протяжённых структурных дефектов. Информацию о реальной кристаллической структуре получали из электронно-микроскопических изображений высокого разрешения. Цифровую обработку электронно-микроскопических изображений проводили в программе GatanDigitalMicrograph. Программа позволяет проводить Фурье-анализ области изображения, его фильтрацию и создание изображения дифракции от выделенной области, по которой выявляется периодический мотив области изображения и рассчитываются наблюдаемые межплоскостные расстояния.

ПЭМ-изображения наноразмерных кристаллов после механической активации выявили дефектные структуры исследуемых образцов (рисунок 35). На выделенных участках ПЭМ-изображений, четко просматривается формирование краевых дислокаций в кристаллографических направлениях (101) – с межплоскостным расстоянием 3,72 Å (рисунок 35 а) и (011) с межплоскостным расстоянием 3,52 Å (рисунок 35 б) для Li_xTiO_2 , (111) - с межплоскостным расстоянием 3,02 Å для Na_xTiO_2 (рисунок 35 в). В случае K_xTiO_2 (рисунок 35 г) обнаружены участки скопления дислокаций, возникших в направлениях (310) и (200) с межплоскостными расстояниями 3,22 Å и 5,10 Å соответственно.



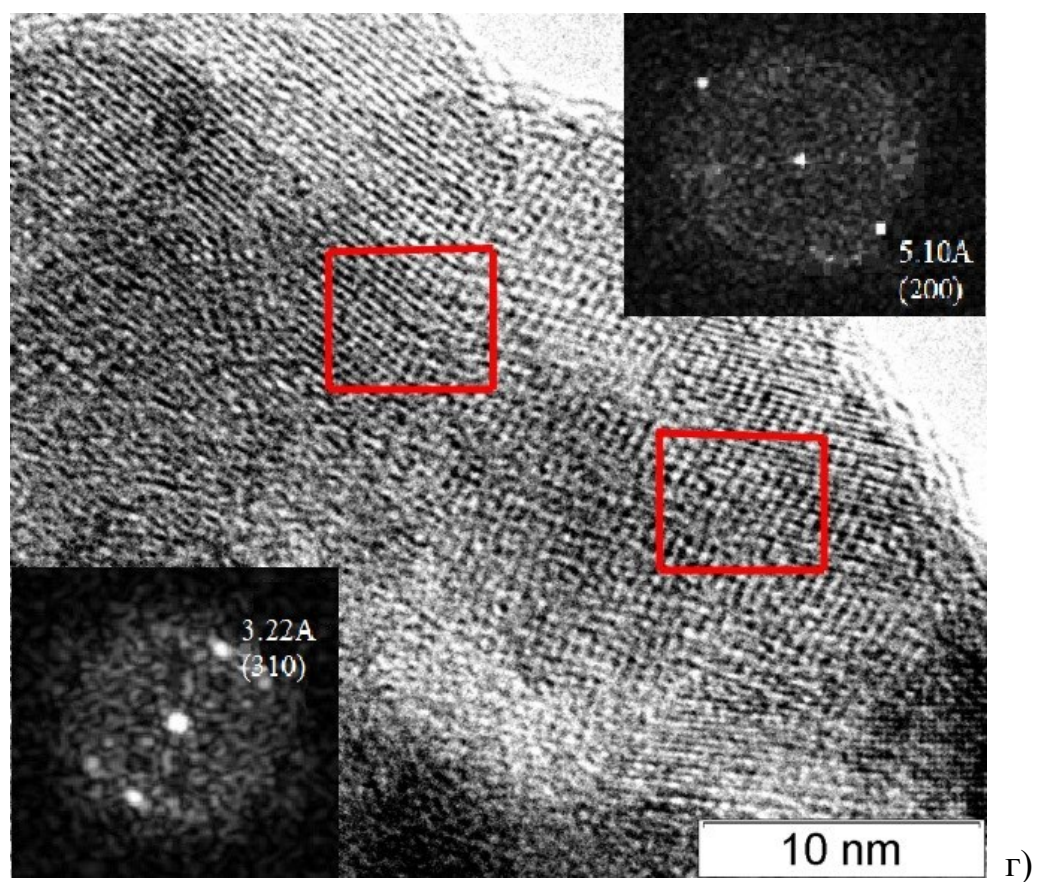
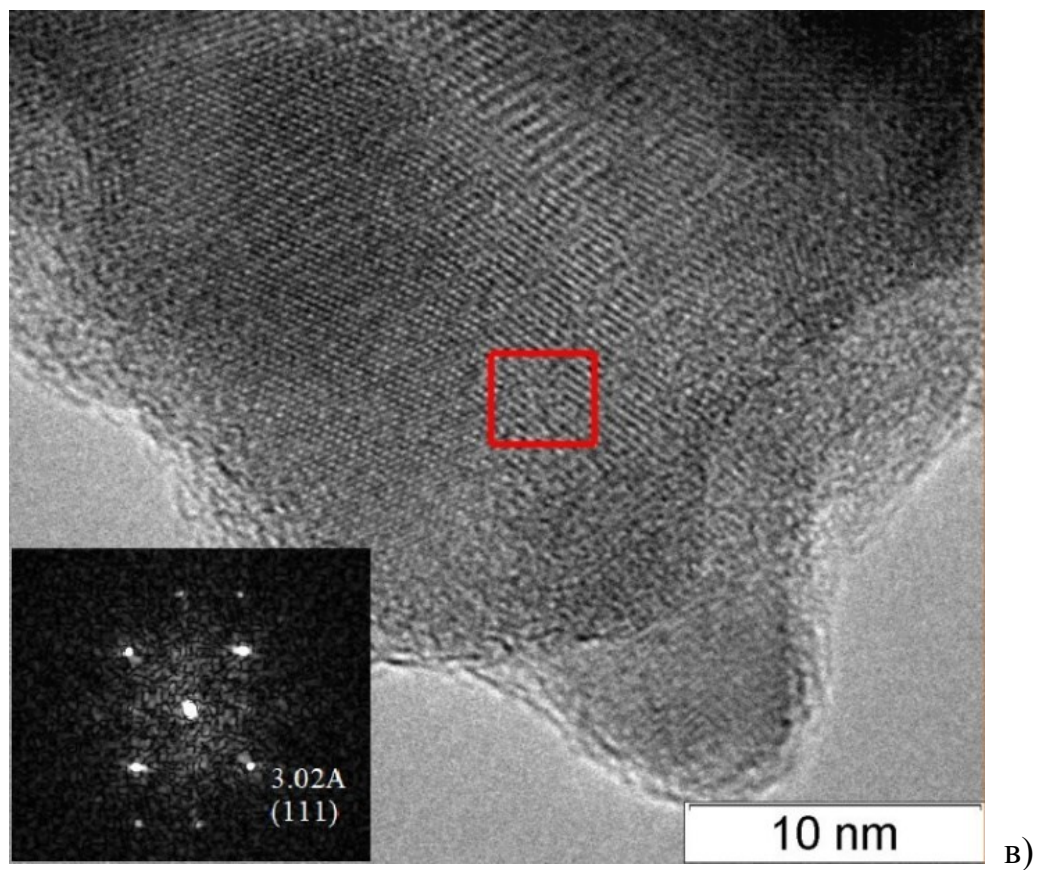


Рисунок 35 – ПЭМ-изображения кристаллов после 12-часовой механической обработки шихты: а), б) – $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$; в) – $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$; г) – $\text{K}_{0.12}\text{TiO}_2$

В данном случае электронограммы позволяют не только установить направление формирующейся дислокации, но и идентифицировать нанокристаллы бронзы (карточки №000-38-0269 ($\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$), №000-22-1404 ($\text{Na}_{0,23}\text{TiO}_2$) и №000-41-1097 ($\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$) из картотеки JCPDS).

С увеличением продолжительности механоактивации уменьшаются размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и достигают при 12-часовой механообработке значений 17 нм (таблица 8). Рассматривая ОКР как бездефектные области кристаллов, мы также можем утверждать, что по мере увеличения продолжительности механоактивации увеличивается в целом дефектность структуры.

3.4 Выводы к Главе 3

1. Выявлено, что механическая активация влияет на состав и структуру компонентов шихты, что проявляется в образовании нестабильных твердых растворов внедрения на ранних временах измельчения и более устойчивых фаз внедрения с большим содержанием внедренных атомов при продолжительном измельчении.

2. По мере измельчения шихты увеличиваются площадь поверхности контакта реагентов и число дефектов кристаллов. Рост числа дислокаций приводит к увеличению скорости диффузии в кристалле, а значит, к ускорению различных химических превращений.

3. Впервые в работе проведен механохимический синтез оксидной бронзы состава $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$. По ряду Li – Rb четко прослеживается увеличение продолжительности механохимического синтеза для достижения одинакового количественного выхода продукта – оксидной бронзы.

Глава 4 Влияние механической активации на макрокинетику процесса СВС оксидных титановых бронз

4.1 Зависимость температуры воспламенения шихты от времени механоактивации

Для механоактивации соотношение исходных веществ брали аналогично, как и для смеси для СВС (п. 2.2.1). Шихту помещали в размольный стакан планетарной мельницы РР6 и активировали в течение 4-6 часов.

Параметры механоактивации шихты представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Параметры механоактивации

Параметры	Значение
Атмосфера	Воздушная
Материал дробящих частей	Агат
Диаметр мелющих тел, мм	10
Масса мелющих тел, г	45
Размер размольного стакана, мл	250
Степень заполнения размольного стакана, %	30
Число оборотов размольного стакана, об/мин	500
Продолжительность активации, ч	1, 2, 3, 4 , 6 , 8, 12, 18

В работе исследована зависимость температуры воспламенения от времени активации для оксидных титановых бронз щелочных металлов. Температура воспламенения определялась по характерному излому на кривой температурного профиля (рисунок 36).

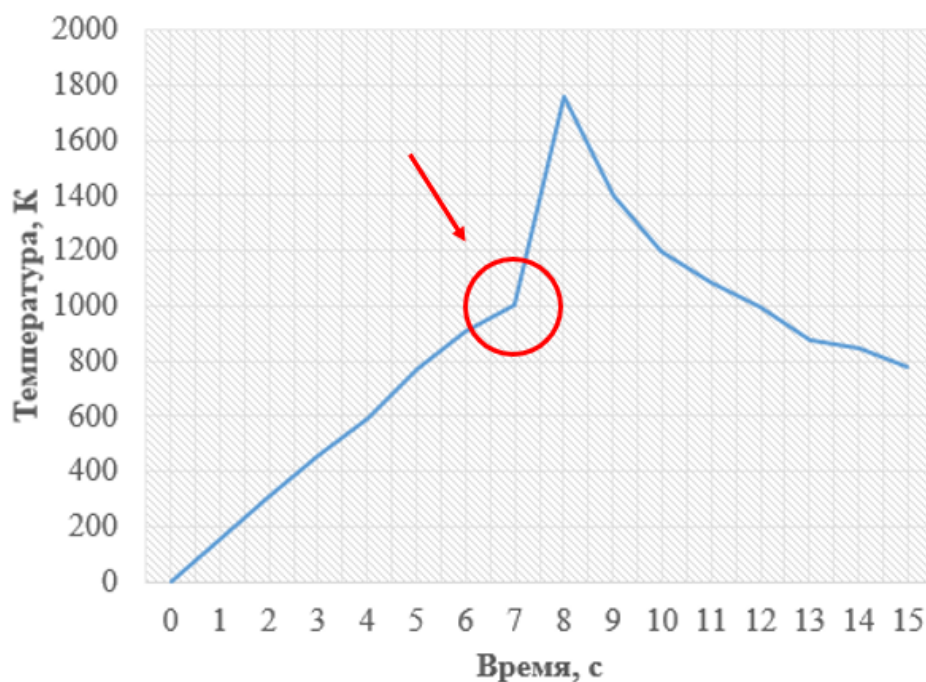


Рисунок 36 – Температурный профиль активированного образца Li-Ti (6 ч)

Температура инициирования неактивированной смеси веществ составляет 1155 К (Li-Ti), 1320 К (Na-Ti), 1455 К (K-Ti), 1495 К (Rb-Ti). При непродолжительной механической активации (в течении 1 ч) происходит снижение температуры воспламенения на 40-45 К для Li- и Na-Ti образцов, для K-Ti и Rb-Ti уменьшение составило 10-20 К (рисунок 37).

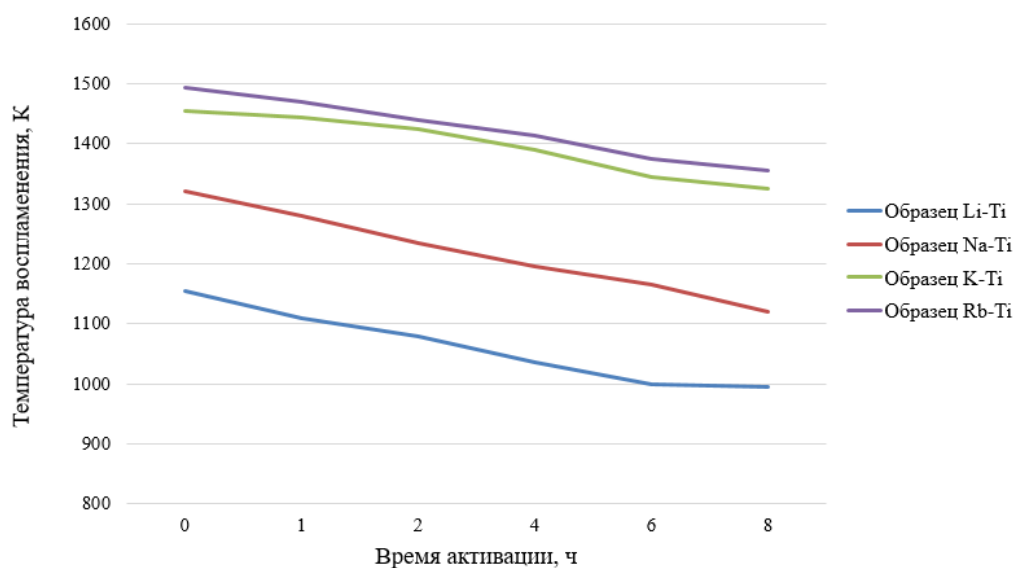


Рисунок 37 – Зависимость температуры воспламенения шихты от времени механоактивации

Дальнейшее увеличение времени активации приводит к более однородному распределению исходных компонентов между собой, в том числе из-за уменьшения размера частиц, вследствие чего температура воспламенения шихты снижается на 150-200 К. Кроме того, наблюдается закономерное увеличение температуры воспламенения шихты по группе щелочных металлов от Li к Rb для всех периодов времени активации.

4.2 Влияние механической активации на температуру, скорость фронта волны горения и глубину протекания синтеза

Процесс синтеза сопровождался съемкой высокоскоростной камерой с компьютерной обработкой данных (камера «ВидеоСпринт»), что позволило описать скорость распространения волны горения, а также распределение температур в объеме образца.

Спрессованная таблетка шихты помещалась на платформу вертикальной печи. Инициация реакции производилась электрическим током без предварительного нагревания шихты. Продукты представляли собой корольки темно-синего или черного цвета с металлическим блеском. Очистку от металлической меди проводили концентрированной азотной кислотой, от йода – этиловым спиртом.

В процессе съемки одновременно фиксировали время, яркостную температуру и координаты соответствующей точки образца (рисунок 38 – СВС, рисунок 39 – МА СВС). Метод обработки полученных видеоданных использует закономерности СВС в режиме стационарного горения – градиент температуры во фронте волны синтеза достигает величин 10^7 – 10^8 К/м, а область продуктов непрерывно прирастает квазипериодическими слоями [161]. Скорость распространения фронта волны горения оценивали по изменению линейного размера области продуктов взаимодействия в изображениях видеоряда. Оценивали математическое ожидание скорости волны горения коэффициентом линейной регрессии зависимости координаты фронта реакции от времени, дисперсию – значением невязки.

В результате получен видеоряд, по которому можно определить границы зоны реакции.

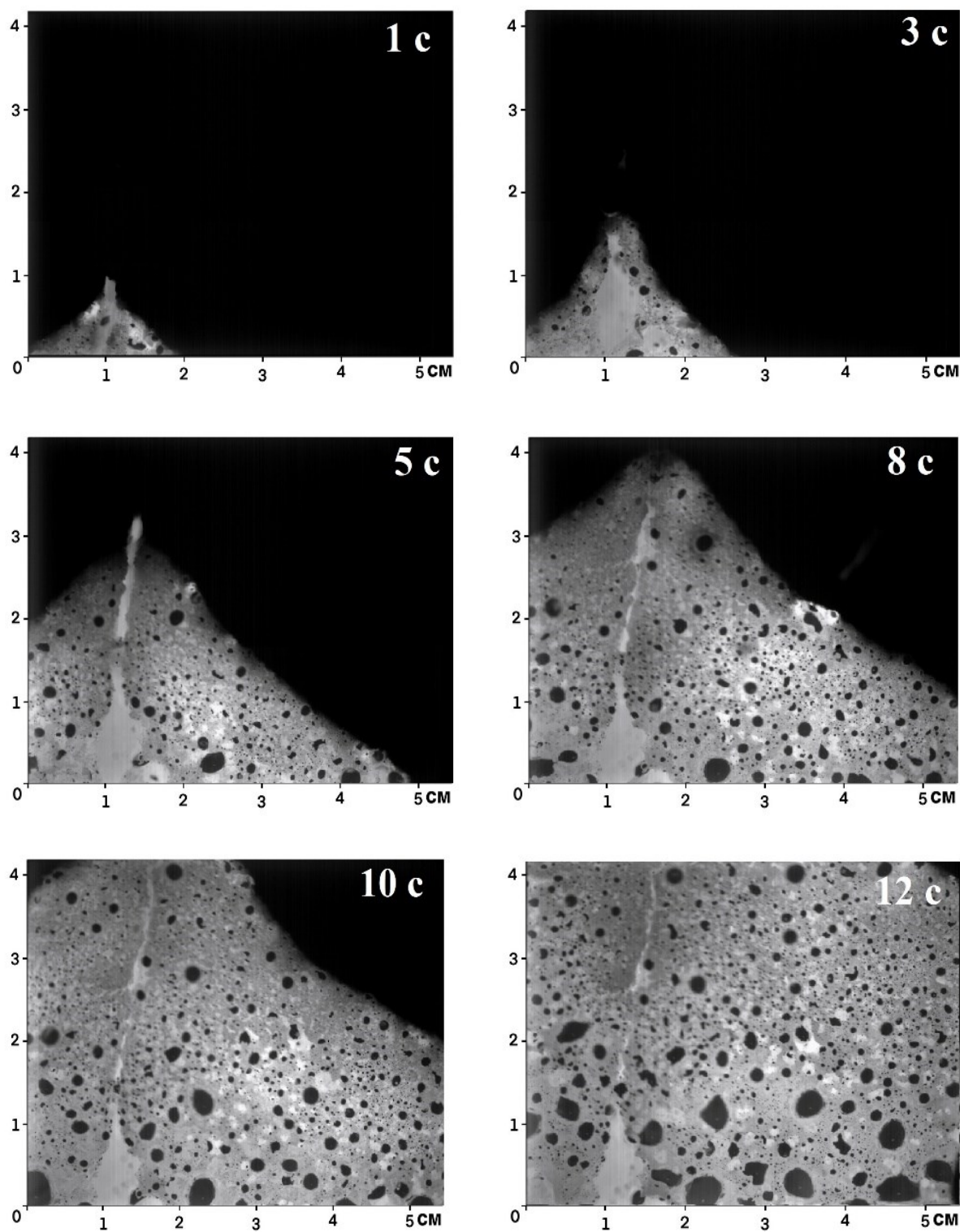


Рисунок 38 – Динамика температурного поля в процессе СВС

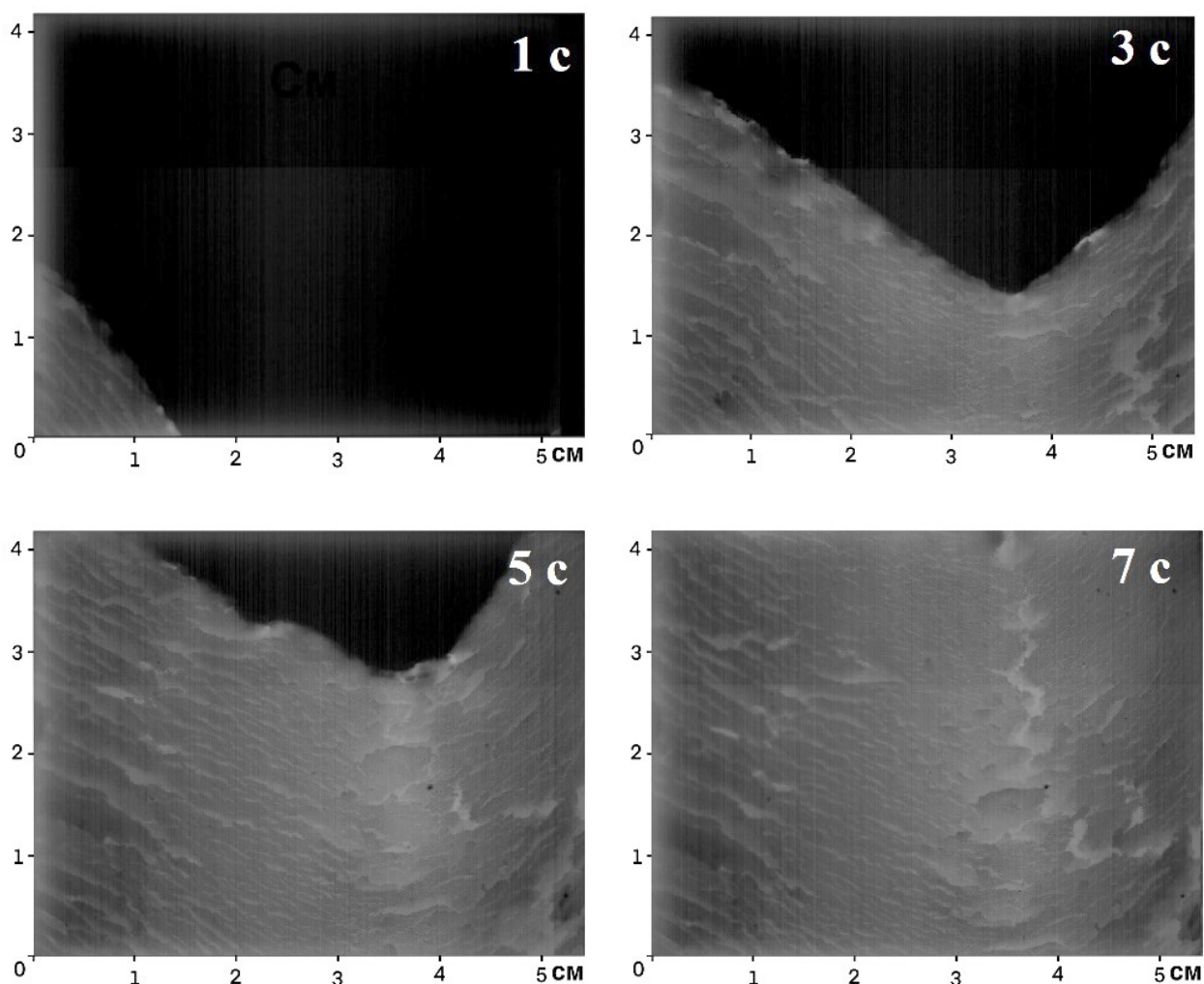


Рисунок 39 – Динамика температурного поля в процессе СВС после механической активации (изображения осветлены)

Весь процесс, снятый на видеокамеру, условно можно разделить на три зоны: 1) исходная реакционная смесь (на видеоряде представлена в виде черного фона), 2) зона прогрева и реакции (фронт волны горения); 3) еще не остывшие продукты горения. На представленных видеорядах процессов СВС (рисунок 37) и МА СВС (рисунок 38) наблюдаются значительные отличия в скорости распространения фронта волны горения (процесс МА СВС проходит в 2 раза активнее) и в температурах горения (МА СВС протекает при более низкой температуре). Отчетливо видно, особенно на последних кадрах видеорядов, как один и тот же путь фронт волны горения проходит за разные отрезки времени: 12 секунд – в случае СВС и 7 секунд – в случае МА СВС [162].

На изображениях (рисунок 40 а, б) представлены горячие продукты (зона остывания), где наблюдается движение расплавленных капель меди, которые выступили на поверхность образца СВС. По-видимому, краевой угол между расплавом и твердой поверхностью превышает 90° , что свидетельствует об отсутствии смачивания, возникает разница капиллярных давлений, которая выталкивает жидкость к поверхности образца. Поскольку побочными продуктами реакции являются газообразный йод и расплавленная медь, массоперенос в системе осуществляется как минимум двумя способами.

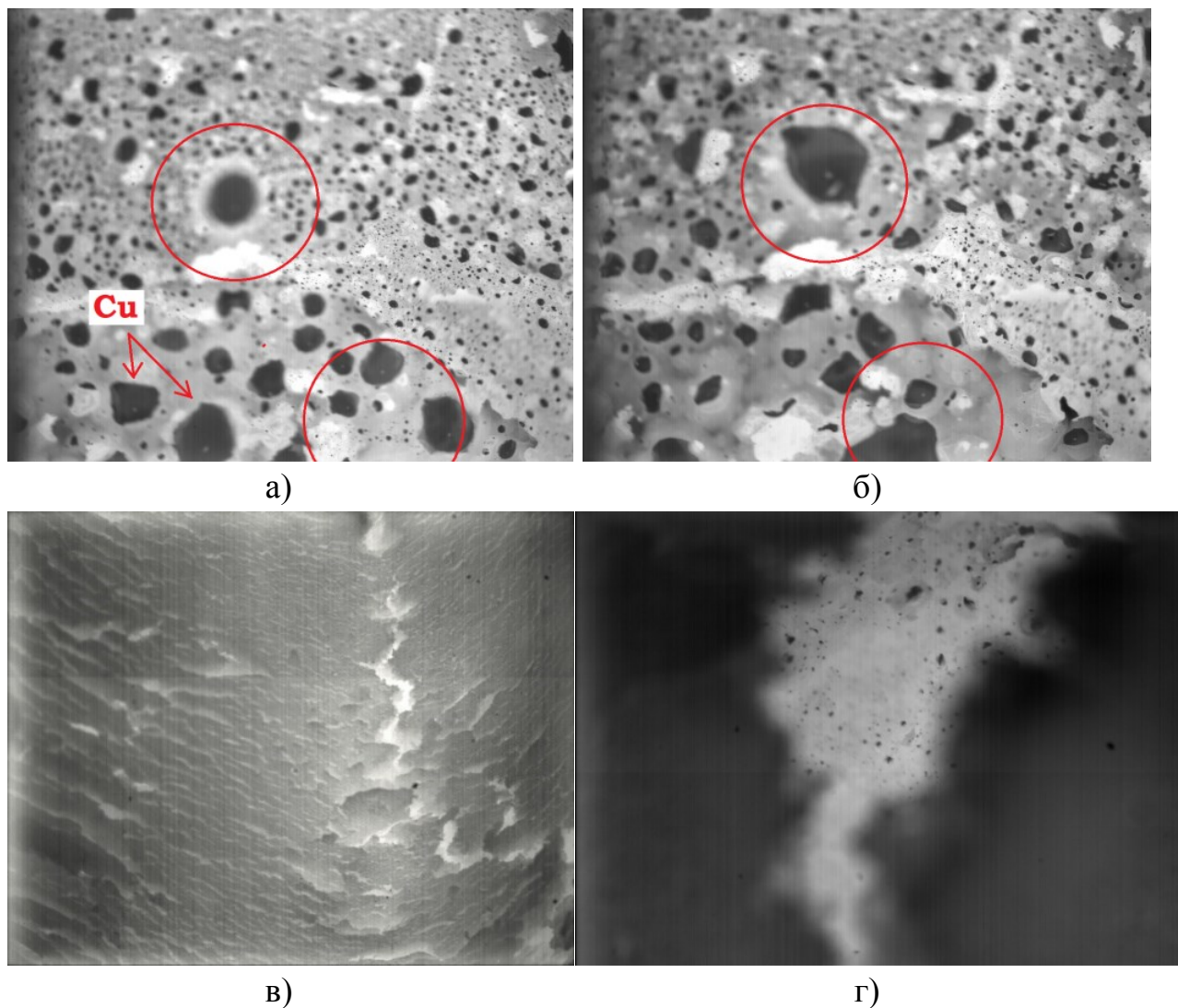


Рисунок 40 – Изображения поверхности образцов:

а) – СВС 12 с; б) – СВС 15 с; в), г) – МА СВС (изображения освещены)

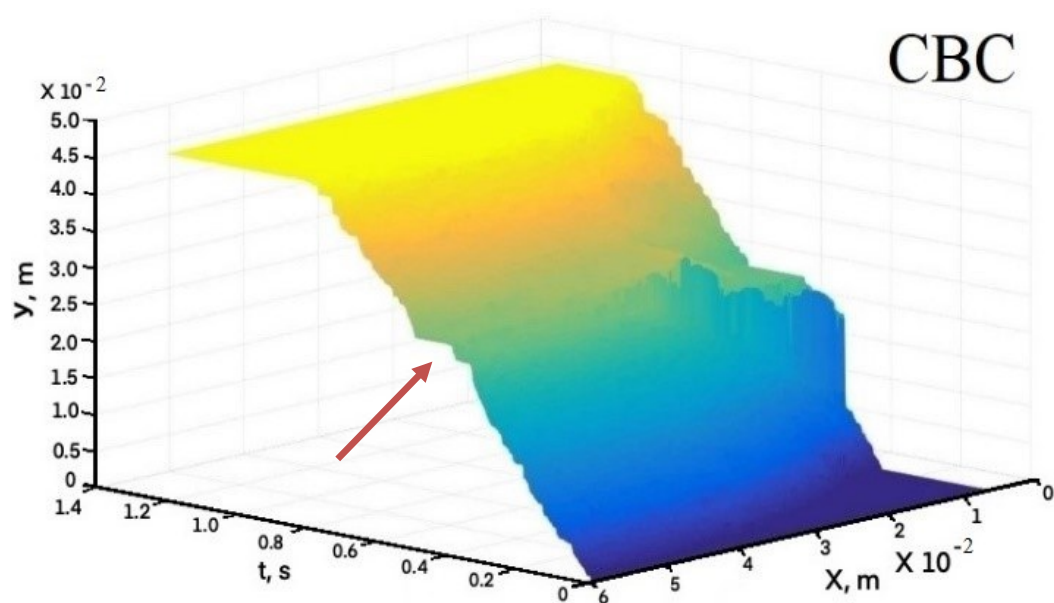
Наиболее вероятно, что это газотранспортный механизм и коалесценция расплава, вследствие чего происходит перемешивание реагентов на молекулярном уровне за счет диффузии в расплаве и конвекции. В защиту предположения о коалесценции расплава приводим данные о температурах плавления участников процесса: для иодидов щелочных металлов это диапазон 450-650 °С, для металлической меди 1085 °С, для оксида меди (II) это 1447 °С, для металлического титана 1668 °С и для оксида титана (IV) это 1843 °С. То есть как минимум два компонента в процессе горения находятся в расплавленном состоянии. Также при горении образца наблюдается увеличение его размеров, по-видимому, за счет выделения йода.

После МА в процессе СВС (рисунок 40 в, г) визуально наблюдается иная картина: расплава металлической меди на поверхности образца значительно меньше. В связи с этим предполагается, что в случае МА СВС имеет место иной тип массопереноса с участием расплава. Не исключается, что транспорт реагентов в этом случае осуществляется путем растекания пленок расплава. Очевидно, что краевой угол смачивания становится менее 90°. Изменение угла смачивания после механообработки кажется нам очевидным по двум причинам. Во-первых, это значительное различие в смачиваемости медьсодержащих веществ (CuO , являющегося реагентом в составе экзодобавки и металлической меди, продукта восстановления в ходе реакции). Во-вторых, после механоактивации изменяются свойства поверхности: из-за уменьшения размеров частиц и увеличения неоднородности твердой поверхности она становится более лиофильной.

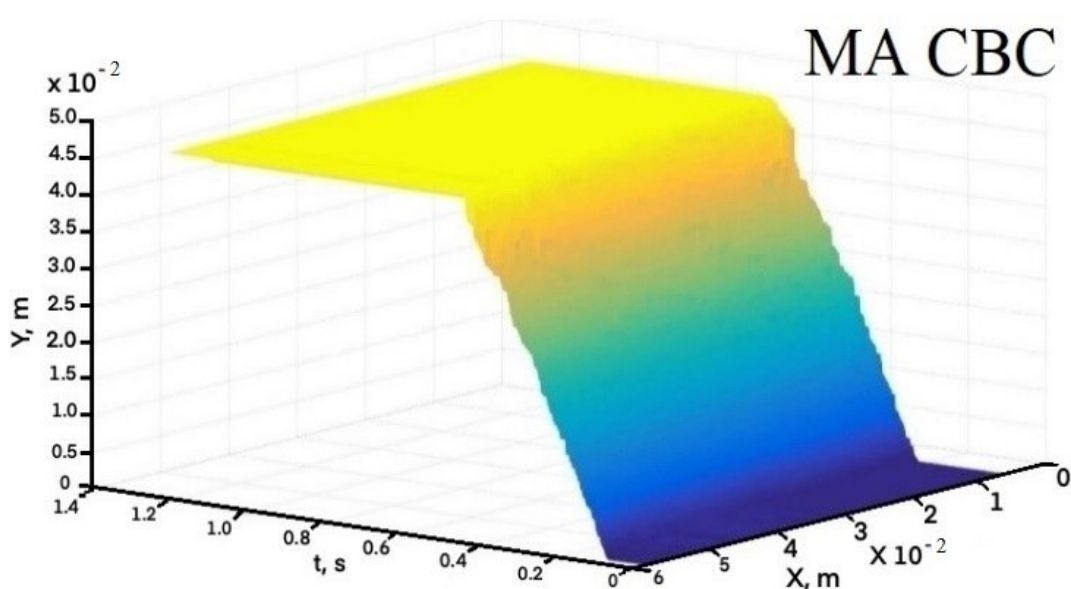
Полученные видеоматериалы были обработаны: цифровой сигнал элементов изображения преобразован в значения температуры по градуировочной кривой прибора. Затем по каждому столбцу кадров видеоряда определялась зависимость координаты температурной границы от времени. Линейная регрессия этой зависимости позволяет вычислить тангенс угла наклона прямой, который равен скорости движения фронта реакции

СВС на данном участке образца. Количество участков, на которых производились измерения, равнялось 1024 (число столбцов фотоматрицы).

Также после компьютерной обработки данных видеоматериалов построен график зависимости координат фронта волны горения от времени (рисунок 41 а). Анализ движения фронта волны горения в режиме СВС показывает, что синтез проходит в автоколебательном режиме (на это указывает наличие ступеней).



а)



б)

Рисунок 41 – 3D-график зависимости координат фронта волны горения от времени синтеза: а) – СВС; б) – МА СВС

График зависимости координат фронта волны горения от времени имеет импульсный характер. Ширина мест остановок фронта волны горения по оси y на графике соответствует ширине образовавшихся слоёв продукта синтеза (10-20 слоёв). Также на графике заметны вспышки (условный термин), когда фронт горения скачком перемещается на некоторое расстояние, и эти вспышки имеют нелинейный характер по оси x , что говорит о неравномерном пути фронта волны горения.

На поверхности исследуемого образца обнаружены трещины, которые совпадают с местами остановки фронта волны горения, а на видео процесса СВС видно, что трещины образуются перед фронтом горения. На основе этих явлений можно сделать вывод, что фронт горения перед остановкой ускоряется, при этом избыток энтальпии, запасенный в зоне прогрева, приводит к росту температуры и ускорению волны горения. Описанное явление характерно для импульсного режима горения.

Внешний вид синтезированных образцов СВС и МА СВС значительно различается (рисунок 42 а и б).

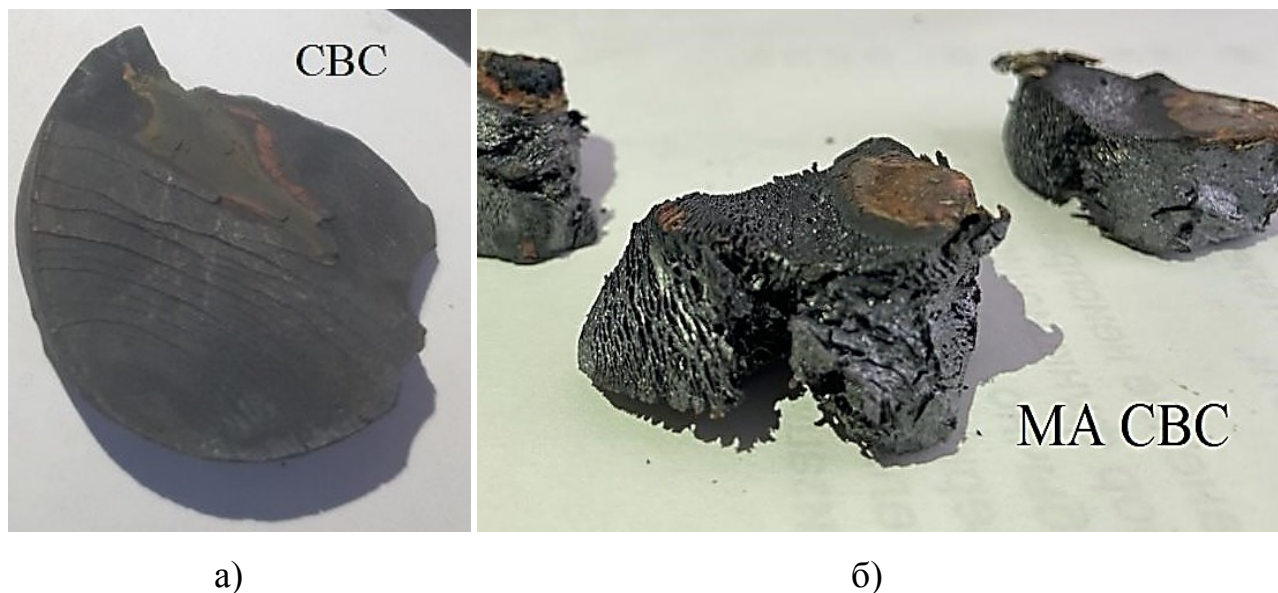


Рисунок 42 – Внешний вид синтезированных образцов в системе К-Ті:

а) – образцы СВС; б) – образцы МА СВС

Отчетливо видна слоистая структура таблетки после синтеза в случае МА СВС. Вероятно, что более глубоко и интенсивно протекающий синтез после механоактивации приводит к большему количеству конечных продуктов, в том числе и газообразного при высоких температурах йода, выделение которого буквально разрывает таблетку.

После механоактивации наблюдается заметное увеличение скорости реакции (рисунок 43 б для Li-Ti) и уменьшение времени теплопереноса, вследствие чего прогревается более тонкий слой исходных веществ, и фронт волны горения движется более равномерно, стремясь к стационарному режиму горения. Это также подтверждается 3D-графиком зависимости положения фронта волны горения от времени синтеза образцов МА СВС (рисунок 41 б).

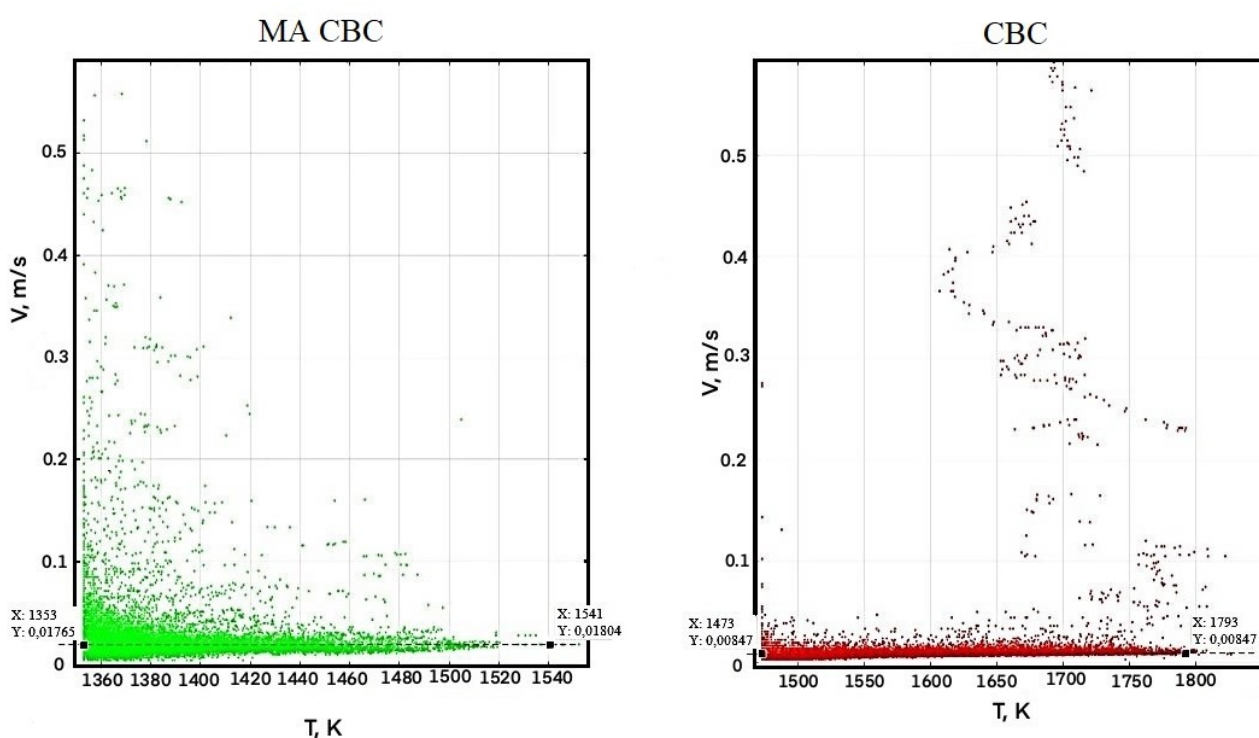
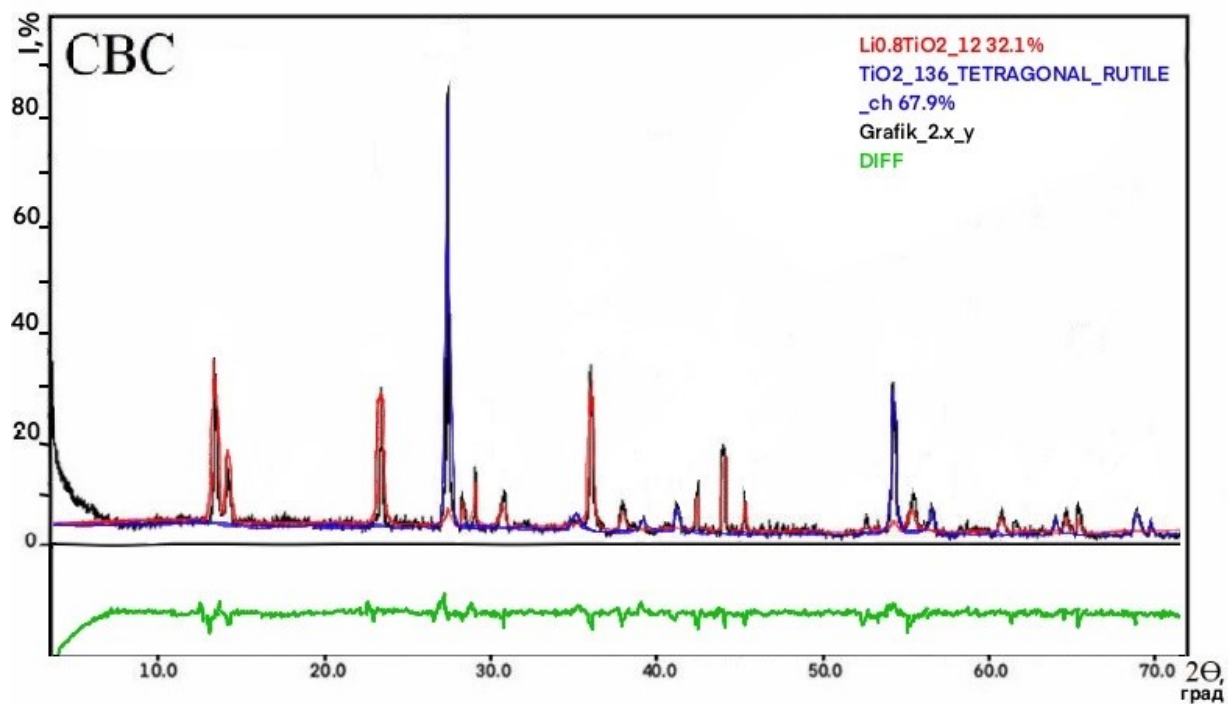


Рисунок 43 – График зависимости скорости фронта волны горения от температуры

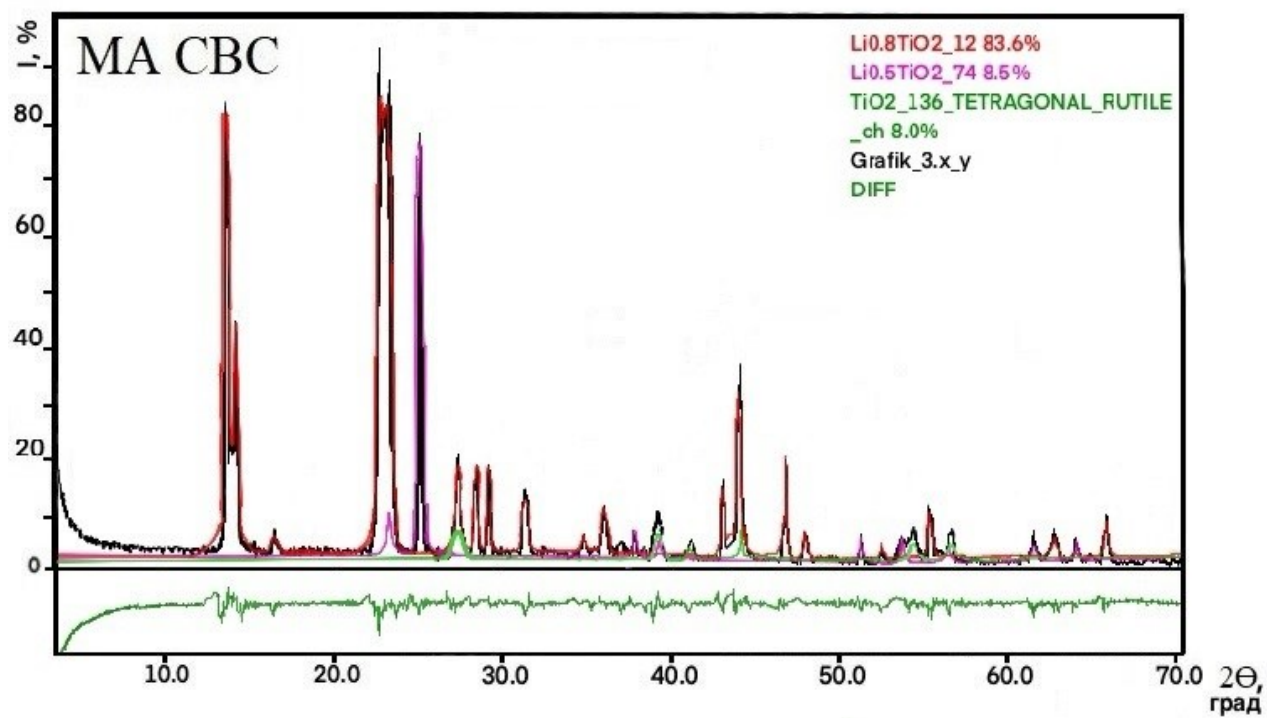
Отметим, что для образца СВС высокая скорость движения фронта характерна только в высокотемпературном диапазоне значений (рисунок 43).

Использование механической активации для одного и того же состава шихты позволяет снизить температуры воспламенения и фронта волны горения на ~ 200 К, увеличить скорость движения фронта в 2 раза. Снижение температуры горения образцов после механической активации шихты может быть объяснено образованием продуктов взаимодействия (оксидных бронз) уже на этапе механоактивации. И эти, пусть небольшие количества продуктов, при СВС играют роль центров гетерогенной кристаллизации, что уменьшает химическую энергию системы.

В процессе СВС образуются оксидные бронзы различных составов, информация о продуктах синтеза представлена на рисунках 44-46 и в таблице 12.



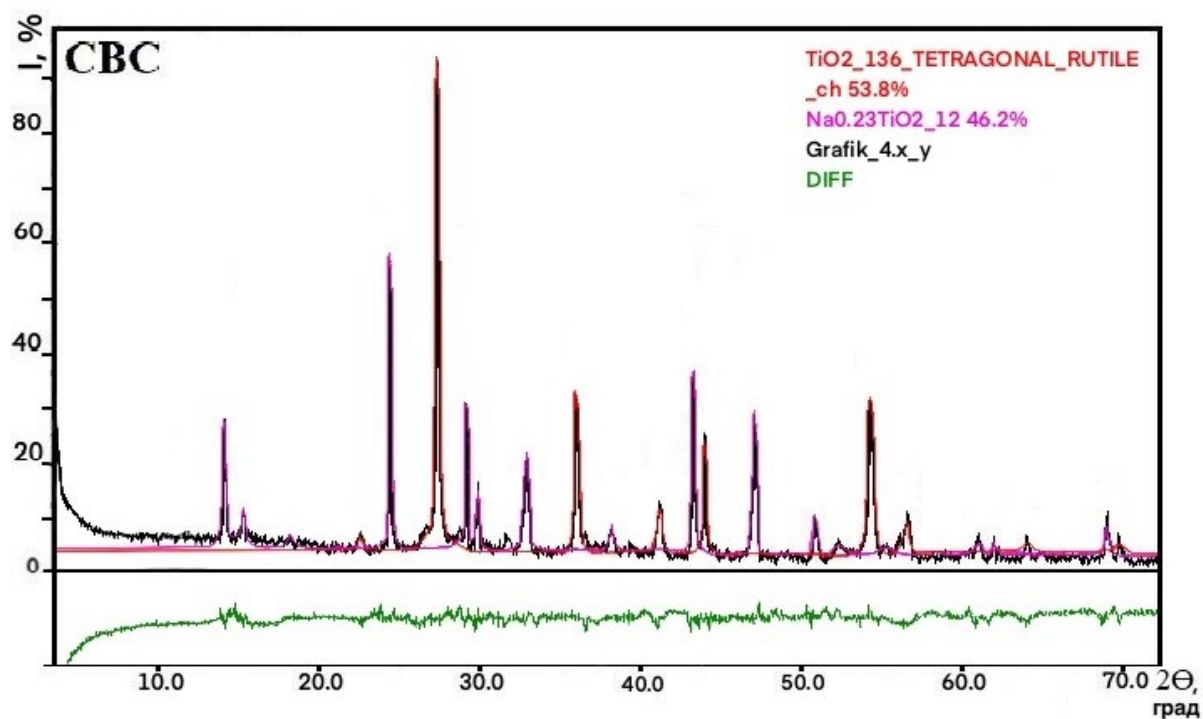
а)



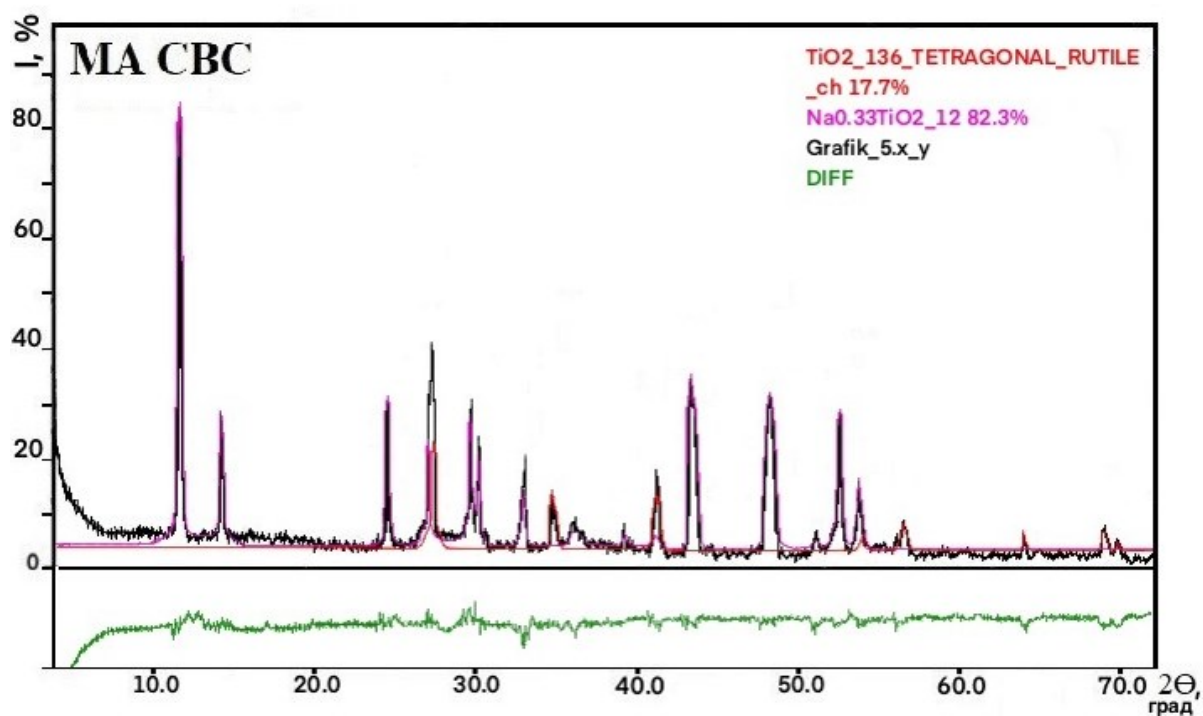
б)

Рисунок 44 – Рентгенограммы продуктов синтеза, уточненные методом Ритвельда:

а) – неактивированная смесь Li-Ti (образец 4); б) – активированная в течение 4 часов смесь Li-Ti (образец 5)



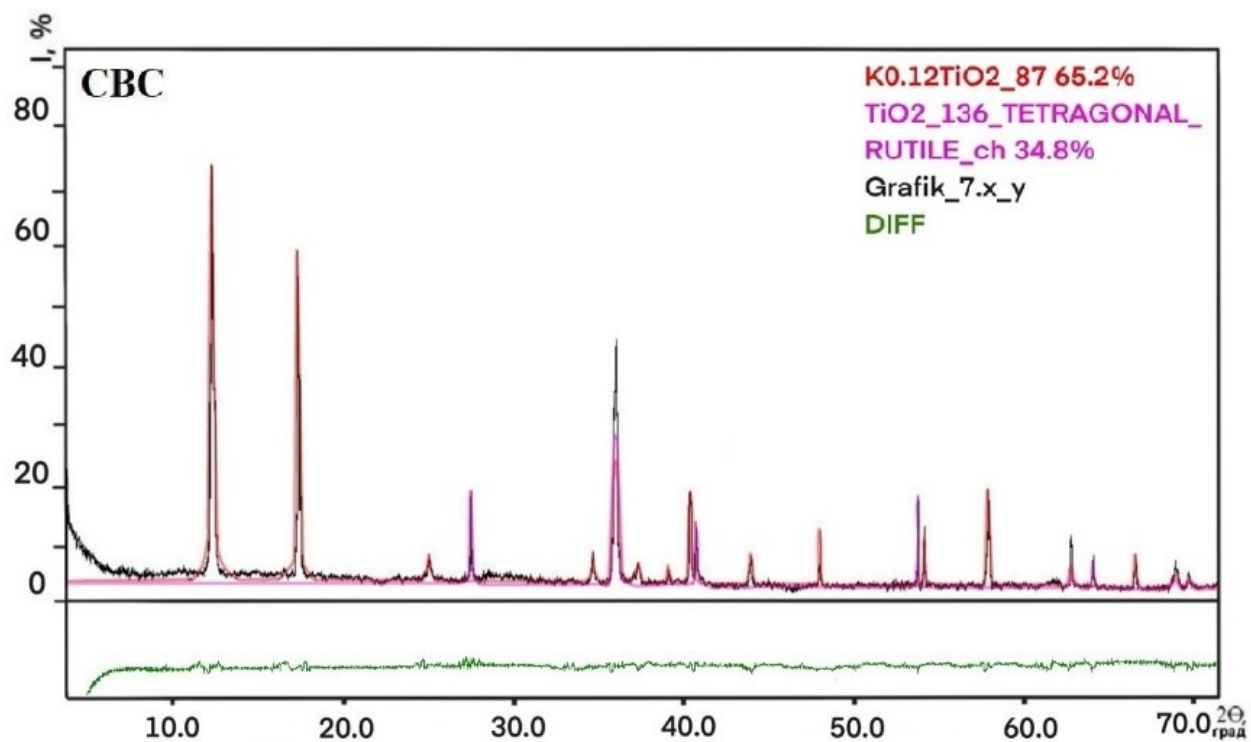
а)



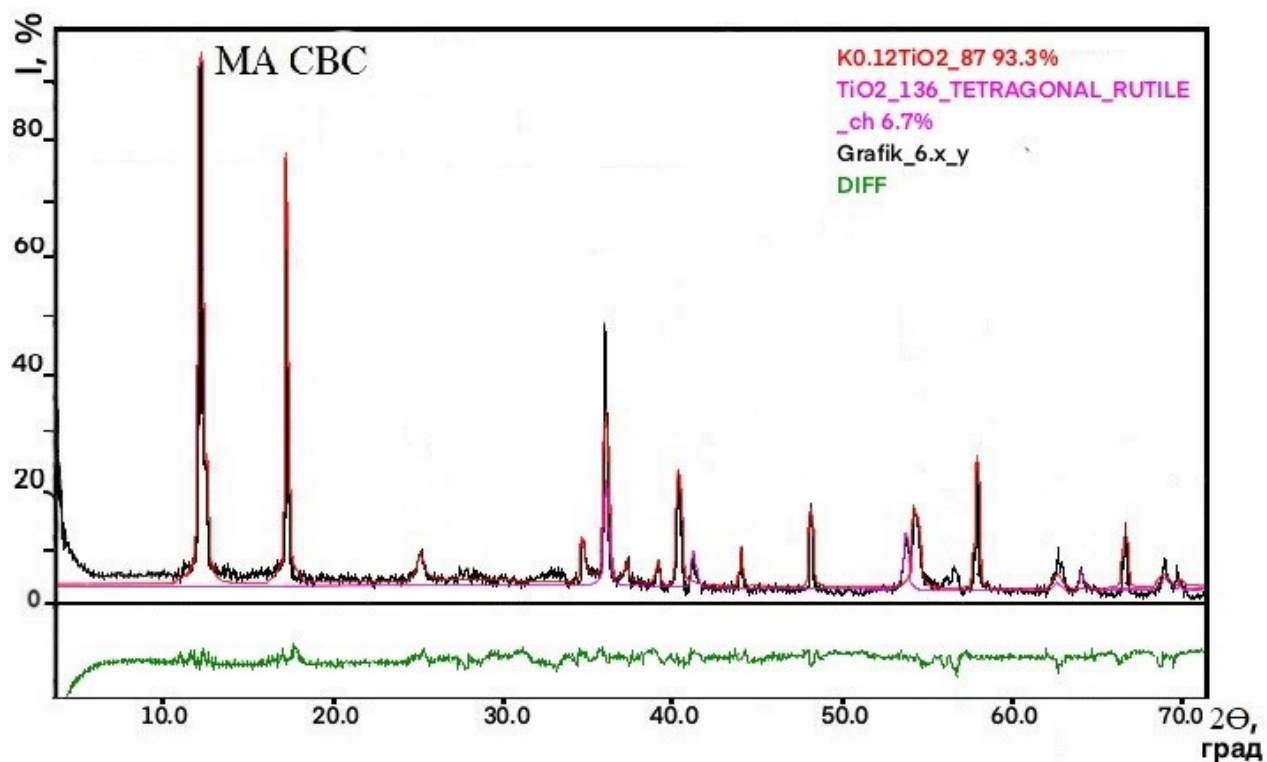
б)

Рисунок 45 – Рентгенограммы продуктов синтеза, уточненные методом Ритвельда:

а) – неактивированная смесь Na-Ti (образец 6); б) – активированная в течение 4 часов смесь Na-Ti (образец 7)



а)



б)

Рисунок 46 – Рентгенограммы продуктов синтеза, уточненные методом Ритвельда:

а) – неактивированная смесь К-Ті (образец 8); б) – активированная в течение 4 часов смесь (образец 9)

Таблица 12 – Количественный фазовый состав продуктов синтеза по методу Ритвельда

Образец	Метод	Обнаруженные фазы (номер карты базы PDF 4+)	Содержание фаз, мас. %	Параметры ячейки, Å	Факторы расходимости, %
4	CBC	Li _{0,8} TiO ₂ _12 (04-017-2727)	32,1	a=12,766; b=3,924; c=6,478 $\beta=108,8^\circ$	Rp = 6,25 Rwp = 11,19 Rexp = 12,23
		TiO ₂ _136 (00-021-1276)	67,9	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
5	MA CBC	Li _{0,8} TiO ₂ _12 (04-017-2727)	83,5	a=12,766; b=3,924; c=6,478 $\beta=108,8^\circ$	Rp = 10,65 Rwp = 19,03 Rexp = 11,61
		Li _{0,5} TiO ₂ _74 (04-011-6172)	8,5	a = 4,076 b = 3,816 c = 9,030 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
		TiO ₂ _136 (00-021-1276)	8,0	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	
6	CBC	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	53,8	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Rp = 8,55 Rwp = 17,29 Rexp = 13,88
		Na _{0,23} TiO ₂ _12 (00-022-1404)	46,2	a=12,159; b=3,844; c=6,464 $\beta=106,9^\circ$	

Образец	Метод	Обнаруженные фазы (номер карты базы PDF 4+)	Содержание фаз, мас. %	Параметры ячейки, Å	Факторы расхожимости, %
7	MA CBC	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	17,7	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	Rp = 11,79 Rwp = 18,07 Rexp = 14,54
		Na _{0,33} TiO ₂ _12 (04-020-2897)	82,3	a=15,112; b=3,735; c=9,134 $\beta= 99,3^\circ$	
8	CBC	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	34,8	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	Rp = 8,92 Rwp = 16,77 Rexp = 11,84
		K _{0,12} TiO ₂ _87 (04-015-9155)	65,2	a=10,159; c=2,940 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	
9	MA CBC	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	6,7	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	Rp = 11,64 Rwp = 18,16 Rexp = 14,23
		K _{0,12} TiO ₂ _87 (04-015-9155)	93,3	a=10,159; c=2,940 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	
10	CBC	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	35,1	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	Rp = 8,99 Rwp = 17,37 Rexp = 12,22
		Rb _{0,12} TiO ₂ _87 (04-020-7256)	64,9	a=10,190; c=2,970 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	

Образец	Метод	Обнаруженные фазы (номер карты базы PDF 4+)	Содержание фаз, мас. %	Параметры ячейки, Å	Факторы расхожимости, %
11	МА CBC	TiO ₂ _136 (00-021-1276)	6,7	a = 4,594 c = 2,960 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	Rp = 9,98 Rwp = 19,45 Rexp = 15,01
		Rb _{0,12} TiO ₂ _87 (04-020-7256)	93,3	a=10,190; c=2,970 $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$	

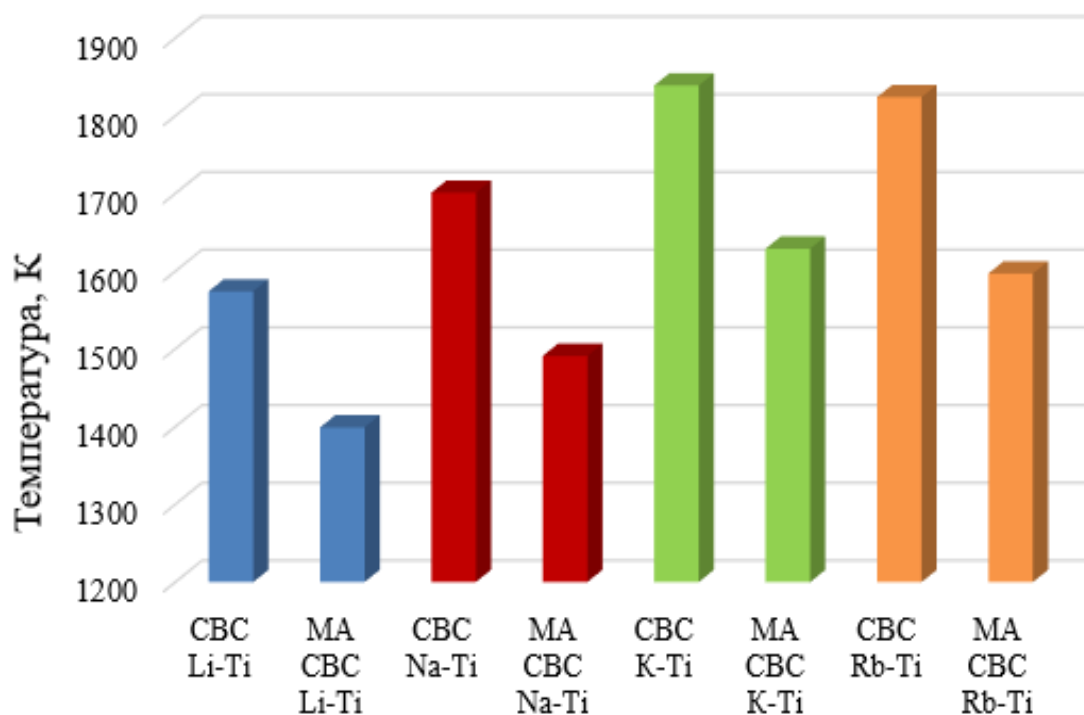
Итак, после механической активации CBC литий- и натрий-титановых бронз протекает с большей степенью превращения и с большим содержанием фаз оксидных бронз. При синтезе калий- и рубидий-титановых оксидных бронз после механической активации изменения состава продуктов не наблюдается, механоактивация оказывает влияние только на фазовый состав продукта.

В таблице 12 представлен химический состав, а также кристаллографические данные всех полученных продуктов CBC. Следует отметить, что в каждом синтезе в качестве второго компонента в продуктах присутствовал TiO₂. Интересно, что при всем многообразии составов и кристаллических структур оксидных бронз удалось получить изоструктурные между собой Li-Na-бронзы и изоструктурные между собой K-Rb-бронзы [163].

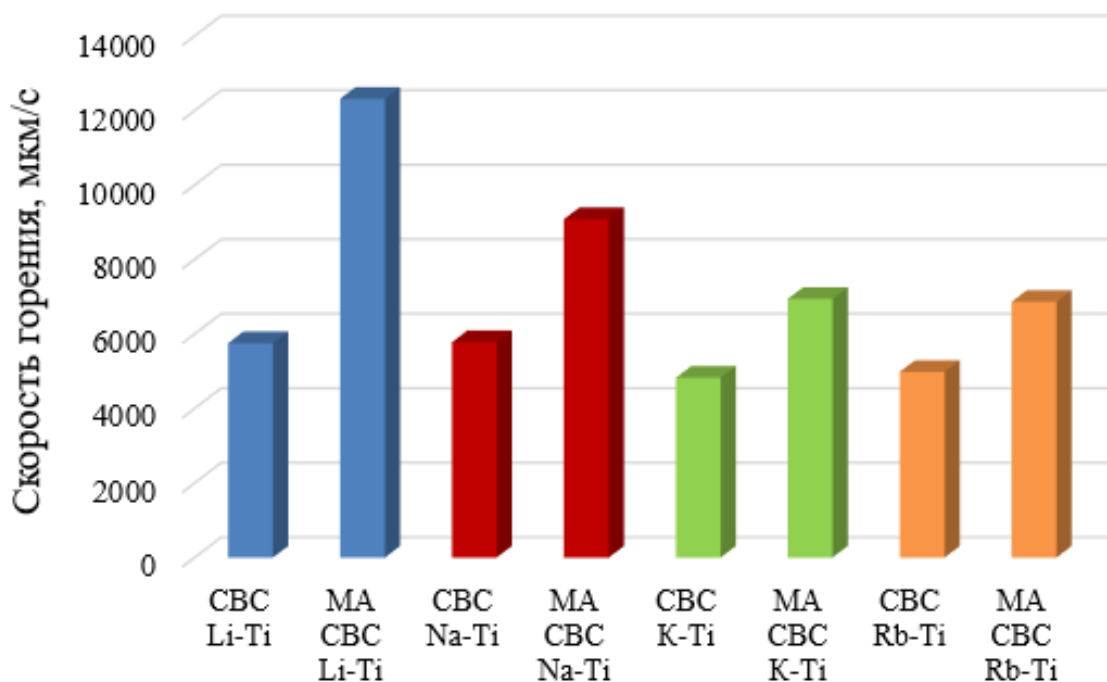
Сравнительная характеристика параметров синтеза оксидных титановых бронз по ряду щелочных металлов (таблица 13, рисунок 47, приведены усредненные данные для 20 образцов каждого типа) показывает монотонное увеличение температуры и уменьшение скорости фронта волны горения от Li к K.

Таблица 13 – Макрокинетические параметры СВС и МА СВС полученных соединений

Образец	Т фронта (средняя), К	СКО	Скорость фронта (средняя), мкм/с	СКО
СВС Li-Ti	1574	11	5755	5
МА СВС Li-Ti	1399	18	12316	9
СВС Na-Ti	1701	16	5783	6
МА СВС Na-Ti	1491	9	9085	11
СВС K-Ti	1839	28	4828	3
МА СВС K-Ti	1629	22	6945	6
СВС Rb-Ti	1824	19	4983	4
МА СВС Rb-Ti	1597	26	6867	5



a)



б)

Рисунок 47 – Макрокинетические параметры в зависимости от внедряемого катиона и способа подготовки шихты: а) – температура волны горения, б) – скорость фронта волны горения

Фазовый состав продуктов CBC демонстрирует большее содержание ионов лития, нежели других катионов щелочных металлов ($\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_2$ и $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$, но $\text{Na}_{0,23}\text{TiO}_2$, $\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$, $\text{Rb}_{0,12}\text{TiO}_2$). Только литий при механической активации образует в качестве промежуточного продукта твердый раствор внедрения без существенного изменения кристаллической структуры базисного оксида. Для всех остальных катионов образуются индивидуальные вещества – оксидные бронзы со структурой, отличной от исходной. По-видимому, причиной таких закономерностей являются размеры иона, внедряемого в структуру TiO_2 . Здесь можно отметить особый характер связей и особые химические свойства любых соединений лития по сравнению с аналогичными соединениями других щелочных металлов. В кинетическом плане маленькие ионы лития характеризуются большей подвижностью и при прочих равных условиях обладают большей скоростью диффузии в твердом

теле. Именно для литиевых оксидных бронз, в соответствии с литературными данными, характерен большой вклад ионной проводимости в общую проводимость кристаллов.

Обсуждая закономерное изменение параметров СВС в ряду Li – Rb, приведем (таблица 14) значения энтальпий образования иодидов щелочных металлов, являющихся реагентами-восстановителями, обеспечивающими образование оксидных бронз с пониженными степенями окисления титана.

Таблица 14 – Термодинамические характеристики исходных иодидов щелочных металлов

Реагент	ΔH_f^0 , кДж/моль	Ионный радиус металла, Å
LiI	-270,377	1,55
NaI	-288,06	1,89
KI	-327,6	2,36
RbI	-333,6	2,48

Именно йодид лития с минимальным (по абсолютной величине) значением энтальпии образования, содержащий маленькие катионы лития, обеспечивает максимальную скорость фронта волны горения и максимальную степень внедрения катионов в решетку базисного оксида (по сравнению с другими катионами).

4.3 Оценка возможности протекания СВС при уменьшении количества экзотермической добавки с использованием предварительной механической активации шихты

СВС оксидных титановых бронз проводится с добавлением экзотермической добавки в виде смеси $Ti + CuO$ в мольном соотношении $LiI : TiO_2 : Ti : 2CuO$ (соотношение подобрано экспериментально), вследствие чего образуется довольно большое количество побочного продукта – меди, которую впоследствии приходится удалять химическим путем. Для механоактивированных в течение 4 ч образцов был проведен СВС с уменьшенным количеством экзотермической добавки в 2, 4 и 6 раз. Видеоряд и макрокинетические параметры процесса синтеза представлены на рисунке 48 и в таблице 15.

Таблица 15 – Макрокинетические параметры МА СВС в зависимости от количества экзотермической смеси литий-титан

Количество экзодобавки по отношению к исходному	Т фронта (средняя), К	Скорость фронта (средняя), мкм/с	Содержание фазы, масс. %
100%	1399	12316	90
50%	1272	8243	85
25%	1186	5327	85
16%	Синтез не идет		

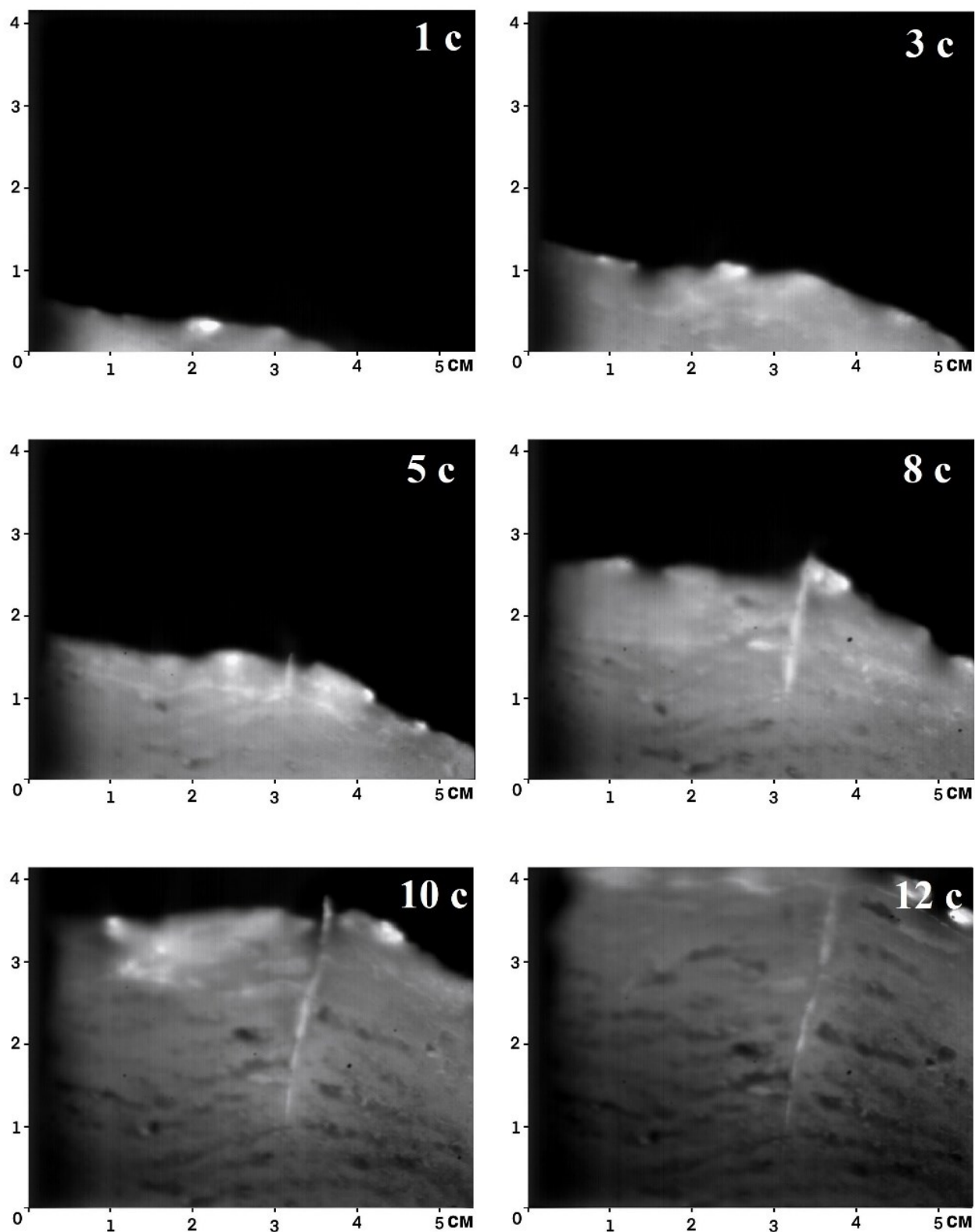
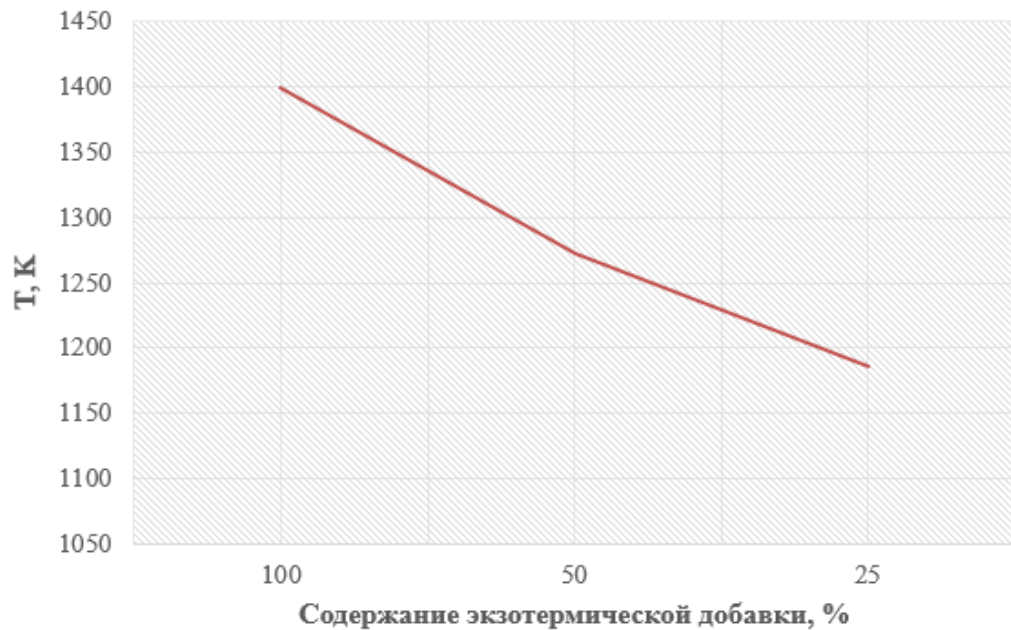


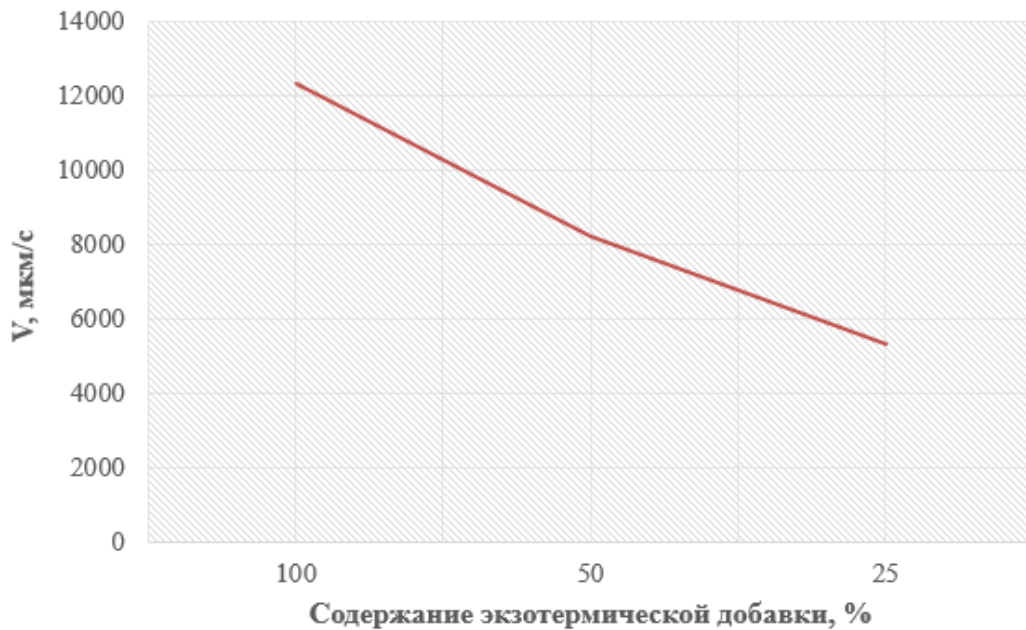
Рисунок 48 – Динамика температурного поля в процессе СВС после МА для образца Li_xTiO_2 25% (изображения осветлены)

Видеоряд (рисунок 48) в сравнении с видеорядами (рисунки 38 и 39) демонстрирует снижение скорости фронта волны горения при использовании уменьшенного количества экзотермической добавки.

На основе полученных данных построены графики зависимости температуры и скорости фронта волны горения от количества экзотермической добавки (рисунок 49).



а)



б)

Рисунок 49 – График зависимости температуры (а) и скорости (б) фронта волны горения от количества экзотермической добавки

На графике наблюдается монотонное снижение температуры и скорости, связанное с уменьшением теплового эффекта в системе. Снижение

содержания фазы оксидной титановой бронзы составляет всего 5% при уменьшении количества экзотермической добавки в 4 раза.

4.4 Выводы к Главе 4

1. Использование механической активации приводит к снижению температуры воспламенения шихты исходных веществ и температуры фронта волны горения на ~ 200 К, при этом скорость движения фронта волны увеличивается в 2 раза. Это может быть объяснено образованием продуктов взаимодействия (оксидных бронз), играющих роль центров гетерогенной кристаллизации, уже на этапе механоактивации. По группе щелочных металлов от Li к Rb при любой продолжительности активации наблюдается закономерное увеличение температуры воспламенения шихты.

2. После механической активации меняется механизм транспорта реагентов. Предполагается, что в случае СВС имеет место газотранспортный механизм и коалесценция расплава, а в случае МА СВС транспорт реагентов осуществляется путем растекания пленок расплава.

3. В ряду Li – Rb выявлены закономерности в изменении параметров СВС оксидных титановых бронз щелочных металлов. Отмечено увеличение температуры и снижение скорости движения фронта волны горения от Li к Rb, что объясняется размерными характеристиками внедряемых ионов. Ионы лития имеют значительно меньший радиус, характеризуются большей подвижностью и при прочих равных условиях обладают большей скоростью диффузии в твердом теле.

4. После механической активации СВС протекает с большей степенью превращения. В этом случае продукты – оксидные титановые бронзы – характеризуются большей степенью интеркаляции ионов щелочных металлов в структуру диоксида титана.

5. Показана возможность уменьшения количества экзотермической добавки в 4 раза при сохранении достаточно высокого содержания фазы продукта.

Глава 5 Защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе оксидной калий-титановой бронзы

5.1 Разработка способа получения защитного покрытия

Для получения защитного покрытия стальную основу (размер 6х12 см) зачищали с помощью шлифовальной бумаги М40 и обезжиривали ацетоном. Водную суспензию смешивали в весовом соотношении:



Этапы подготовки суспензии:

1. Материал, полученный методом СВС, очищался азотной концентрированной кислотой и промывался от кислоты дистиллированной водой до $\text{pH}=7$.
2. Водная суспензия подвергалась ультразвуковой обработке для предотвращения процесса коагуляции (слипания) частиц.
3. Концентрирование суспензии проводилось на электрической плитке при медленном выпаривании для достижения соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{K}_x\text{TiO}_2=1:0,05$. Далее суспензия охлаждалась в течение 1 часа.
4. Пламенное напыление суспензии проводили с помощью аппарата для воздушно-плазменной резки Мультиплаз - 2500 М [164, 165].

На рисунке 50 представлен внешний вид защитного покрытия.

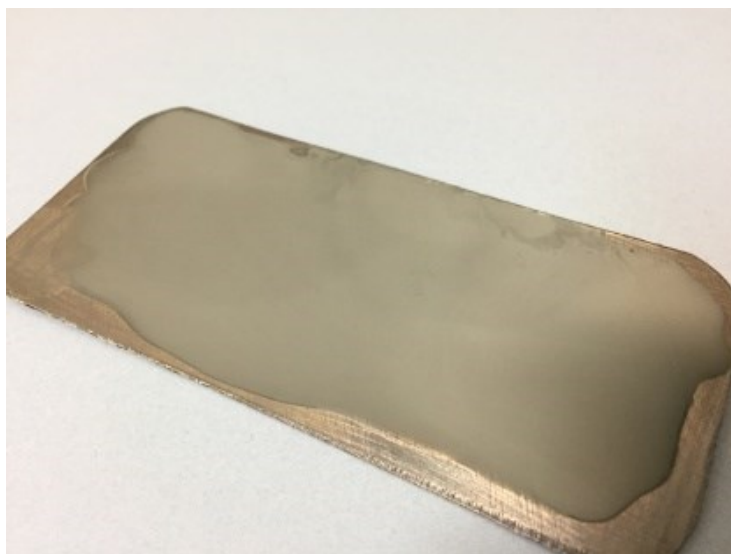


Рисунок 50 – Внешний вид защитного покрытия

Уточнение состава защитного покрытия проводилось методом РФА, на рентгенограмме (рисунок 51) наблюдается сохранение структуры оксидной калий-титановой бронзы после плазменного напыления защитного покрытия на стальную основу.

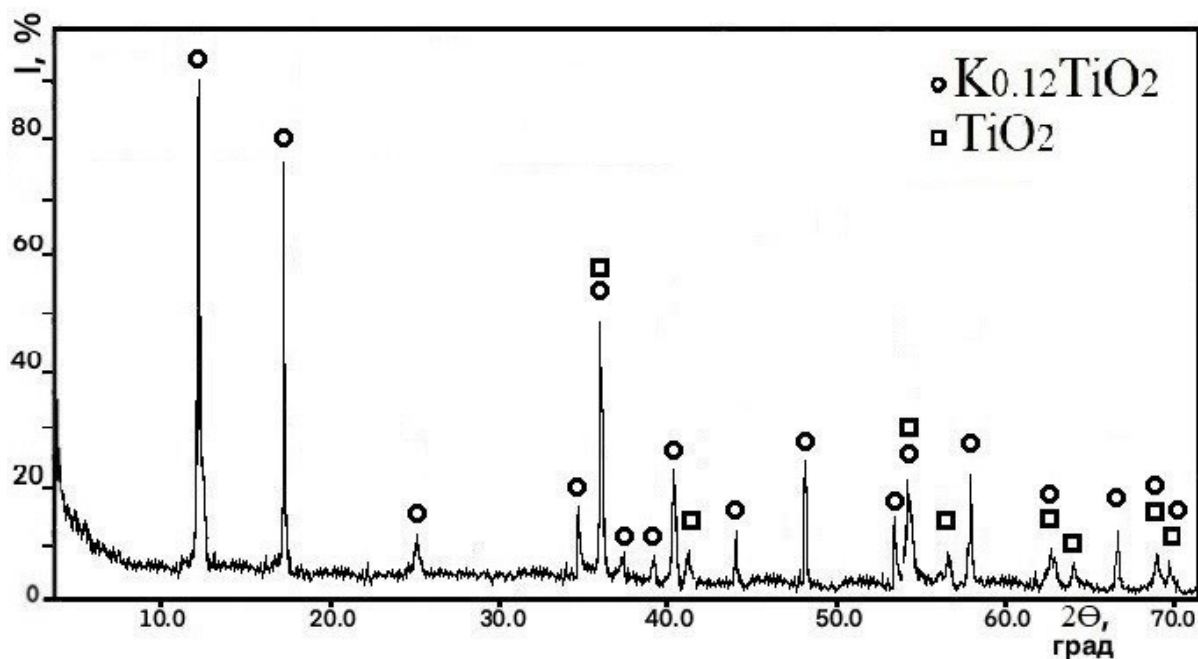


Рисунок 51 – Рентгенограмма защитного покрытия

5.2 Физико-химические и механические свойства защитного покрытия

Коррозионную стойкость полученных покрытий оценивали по скорости коррозии образцов. За скорость коррозии принимали изменение массы исследуемого образца на единице поверхности в единицу времени. Результаты исследования приведены на рисунке 52.

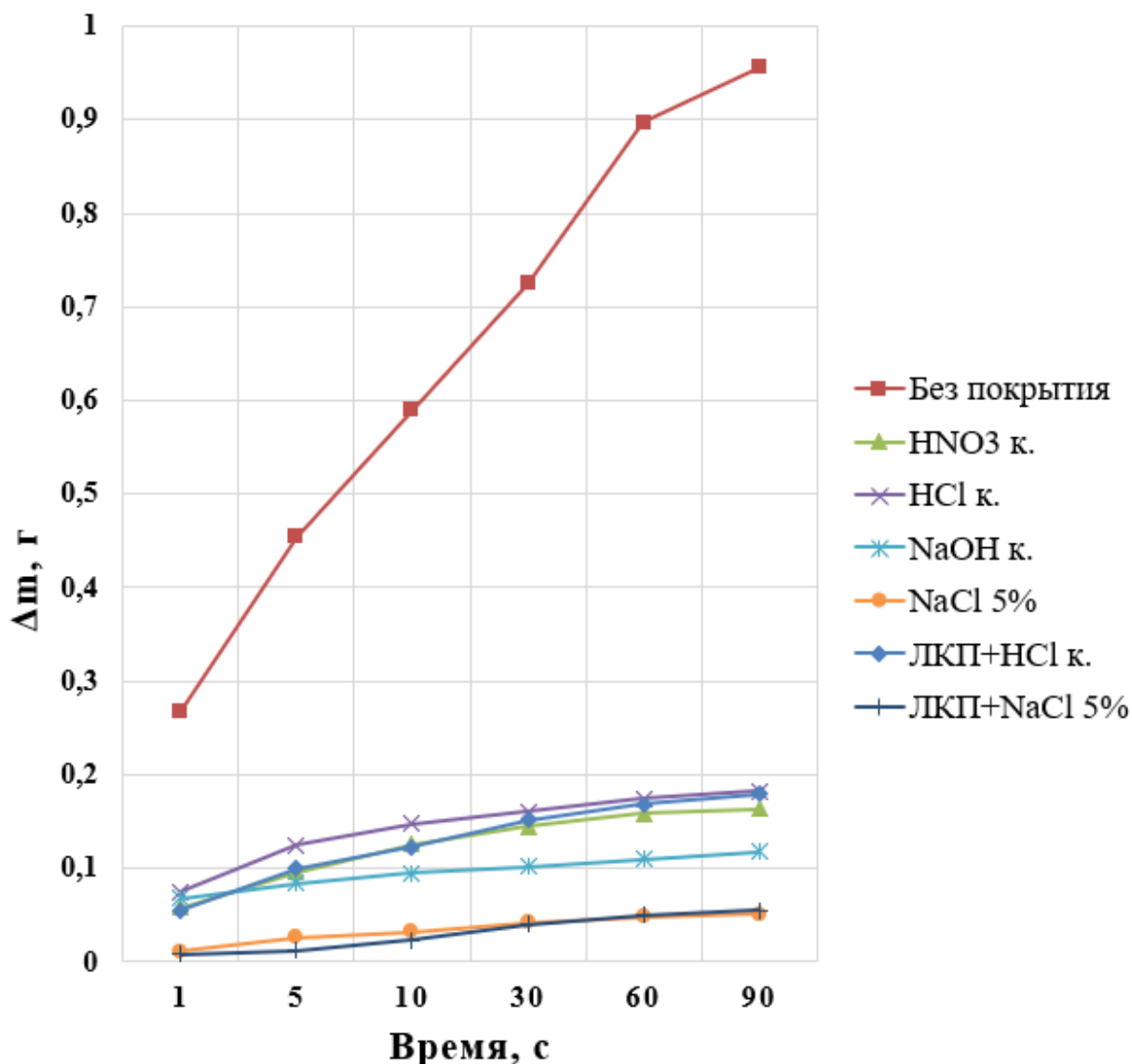


Рисунок 52 – График зависимости изменения массы образца от времени воздействия агрессивными средами

Для возможности оценки коррозионной стойкости защитного покрытия аналогичный эксперимент был проведен для лакокрасочного покрытия (ЛКП) марки KUDO-1017 «Эмаль универсальная». Сравнительная оценка показала, что разработанное защитное покрытие и ЛКП имеют одинаковые значения скорости коррозии в пределах погрешности эксперимента.

Изучение адгезии защитного покрытия стали производилось механическим адгезиметром (рисунок 53).



Рисунок 53 – Адгезиметр механический Константа АЦ

Измерение значений адгезии проводилось для каждого второго образца (таблица 16).

Таблица 16 – Адгезия исследуемых образцов

№ исследуемого образца	Значение адгезии, МПа
Образец № 1	2
Образец № 3	4
Образец № 5	3
Образец № 7	2
Образец № 9	3
Образец № 11	1
Образец № 13	3
Образец № 15	2
Образец № 17	2
Образец № 19	4
Среднее значение	2,6

Среднее значение адгезии исследуемых образцов составило 2,6 МПа. Полученное значение является удовлетворительным для защитных покрытий (адгезия лакокрасочных покрытий колеблется в диапазоне 2-4 МПа). Проведена оценка воздействия высоких и низких температур на адгезию покрытий (рисунок 54).

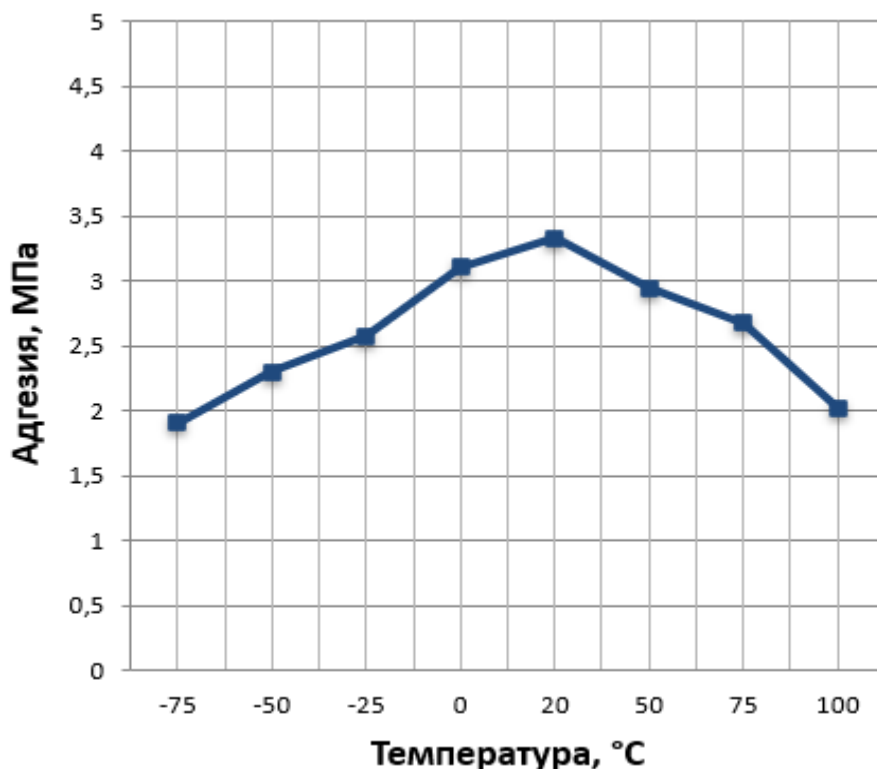


Рисунок 54 – Зависимость адгезии от температуры

По результатам испытаний покрытие демонстрирует наиболее высокую степень адгезии при 20°C. При понижении и повышении температур адгезия покрытия к стали уменьшается. Однако в диапазоне температур от –75 до 100°C степень адгезии остается удовлетворительной, что свидетельствует о возможности использования предлагаемых нами покрытий в широком интервале температур.

Исследование эластичных свойств покрытия проводили испытанием образца на изгиб на коническом стержне. Растрескивание защитного покрытия было отмечено при угле равном 20°.

По комплексу проведенных испытаний в агрессивной атмосфере, имитирующей холодный, умеренно-холодный климат регионов РФ

отмечается, что на защитном покрытии по истечению 100 циклов испытаний не наблюдаются растрескивания (Т), отслаивания (С), образование пузырей (П) и наличие коррозии основного металла (К). При отсутствии изменений в покрытии и коррозии основного металла указанным показателям присваивался балл 1 (АЗ).

Прогнозируемый срок службы покрытия $\tau_{\text{экспл.}}$ для условий эксплуатации УХЛ2 рассчитывали по формуле:

$$\tau_{\text{экспл.}} = K_y \cdot \tau_y / 365,$$

где τ_y – максимальная продолжительность ускоренных испытаний при АЗ = 1, т.е. продолжительность ускоренных испытаний до достижения критического показателя (показателя, ниже которого покрытие теряет свои свойства); K_y – коэффициент ускорения испытаний, который для условий эксплуатации УХЛ2 принимают равным 28.

Расчет: $\tau_{\text{экспл.}} = 28 \cdot 150 / 365 = 11,5 \text{ лет.}$

Далее, если провести экстраполяцию времени испытаний до критического значения $AZ_{\text{кр}} = 0,65$, то можно найти время τ_y , соответствующее максимальным срокам службы покрытия. Если покрытие выдержало более 150 циклов (суток) испытаний по ГОСТ 9.401-91 (УХЛ2; методика 13), то изменения состояния покрытия или коррозионных поражений изолируемой поверхности металла можно ожидать не ранее истечения дополнительных последующих 90-суточных испытаний.

Добавление к минимальному времени проведения ускоренных климатических испытаний $\tau_y = 90$ приводит к экстраполированному значению времени испытаний для АЗ = 0,65 (критического значения обобщенного показателя защитных свойств покрытия). Расчет сроков службы с учетом

добавленного (экстраполированного) времени позволяет рассчитать максимальные сроки службы покрытий по рекомендованной методике.

Расчет: $\tau_{\text{махэкспл.}} = 28 \cdot (150 + 90) / 365 = 18,5$ лет.

Таким образом, защитное покрытие будет обеспечивать антикоррозионную защиту кузовной стали в условиях умеренно-холодного и холодного климата не менее 18,5 лет [166].

Анализ исследований систем антикоррозионных промышленных покрытий для защиты металлоконструкций на ожидаемый срок службы покрытия показал, что для умеренно-холодного климата покрытия на основе грунт-эмаль «АкрилЭм» прослужит не менее 7 лет, грунт-эмаль «Праймкоут» - не менее 10 лет, грунт-эмаль «ПраймкоутТ» - не менее 15 лет [167].

В 2018 году ЦПК им. Мельникова выдал заключение № 28.1-1280 от 28.06.2018 г., согласно которому прогнозируемый срок службы покрытия на основе цинкирующего состава GALVANOL в условиях эксплуатации открытой промышленной атмосферы умеренного и холодного климата УХЛ1 (приложение 10 к ГОСТ 9.401-91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов») составляет не менее 25 лет [168].

В работе [169] срок эксплуатации самого старшего объекта с противокоррозионной защитой системами ЛКМ Stelpant, составляет 17 лет.

На основе проведенного анализа можно сделать вывод о том, что срок антикоррозионной защиты не менее 18,5 лет является среднестатистическим для защитных покрытий.

Проводилось исследование механической устойчивости сразу после воздействия на защитное покрытие низких температур. Исследуемые образцы ставили в низкотемпературный термостат при $t = -65$ °C и выдерживали в течение 90 суток. После этого оценивали визуальные

повреждения, прочность на истирание и адгезию покрытия к стали (таблица 17).

Таблица 17 – Результаты испытаний на морозостойкость

Образец	№25	№35
Внешний вид	Покрытие без отслаиваний, вспучивания, расслоения, растрескивания	Покрытие без отслаиваний, вспучивания, расслоения, растрескивания
Прочность на истирание	Повреждения покрытия не произошло	Повреждения покрытия не произошло
Адгезия, МПа	3	2

Полученные результаты позволяют считать защитное покрытие устойчивым при низких температурах, адгезия покрытия после низкотемпературного воздействия не ухудшается.

Проведено исследование топографии (рельефа) защитного покрытия на атомно-силовом микроскопе NanoEducator. Результат сканирования представлен на рисунке 55.

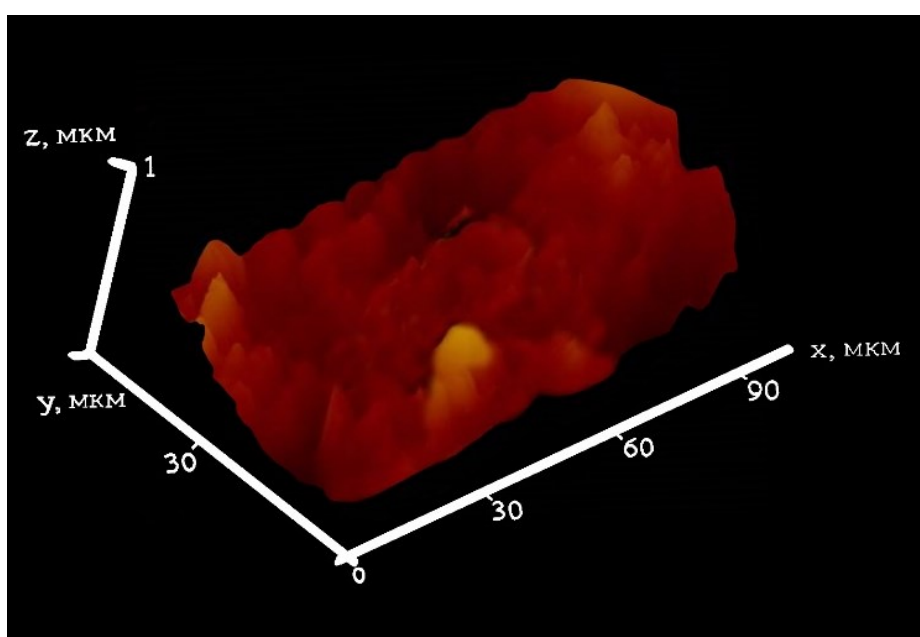
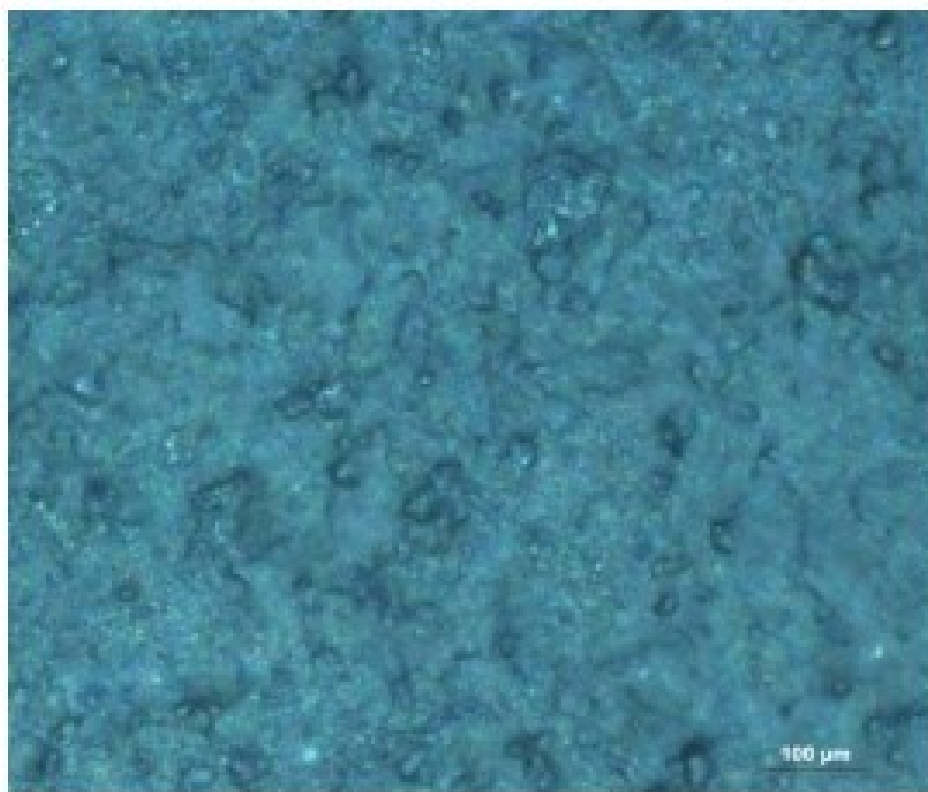


Рисунок 55 – Изображение топографии защитного покрытия

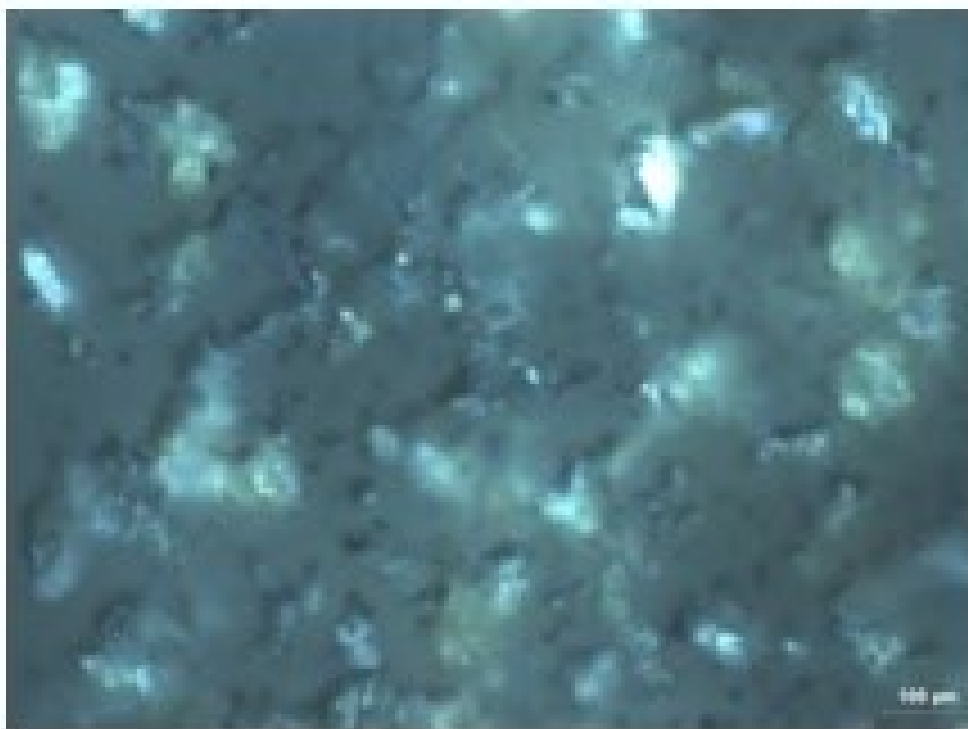
На изображении наблюдается высокая сплошность полученного покрытия, что обеспечивает хорошую защиту металла, так как развитый рельеф поверхности защитного покрытия приводит к существенному увеличению свободной поверхностной энергии и, как следствие, к увеличению реакционной способности материала, что нежелательно для защитного покрытия.

Толщина формируемого защитного покрытия ориентировочно составляет 1 мкм и является характерной для большинства защитных покрытий [170]. Для сравнения, толщина защитного покрытия для стальной поверхности, состоящего из оксидов висмута и марганца составляет 3-100 мкм, толщина покрытия состава $Zr_{1-x}Al_xN$, Ti – 2,2 мкм [171].

Проведены исследования сплошности защитного покрытия, сформированного из частиц различных размеров, на микрофотографиях, полученных на металлографическом микроскопе Axiovert 200 MAT (рисунок 56) [172, 173].



a)



б)

Рисунок 56 – СЭМ-изображение поверхности защитного покрытия:

а) – средний размер частиц 60 нм, б) – средний размер частиц 400 нм

Значения удельной электропроводности образцов защитного покрытия приведены в таблице 18.

Таблица 18 – Удельная электропроводность образцов защитного покрытия

Образец №	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹	
	При постоянном токе	При переменном токе
22	0,03	0,01
23	0,01	0
24	0,03	0,01
32	0,05	0,04
33	0,05	0,05
34	0,03	0,03

Также были проведены исследования удельной электропроводности методом импеданса, указывающие на то, что вклад электронной составляющей электропроводности довольно незначителен и преобладает ионный тип электропроводности.

Температурная зависимость удельной электропроводности покрытия, представлена на рисунке 57.

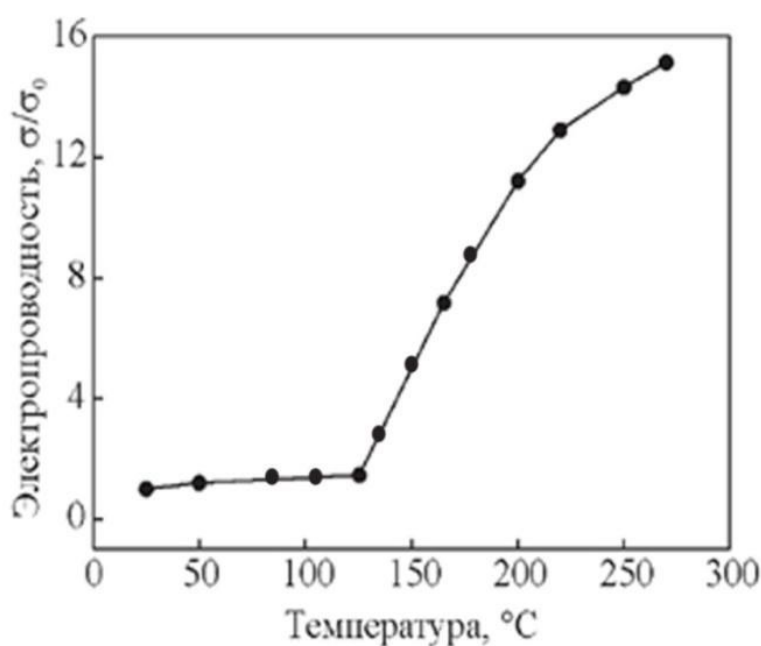


Рисунок 57 – Температурная зависимость удельной электропроводности образца защитного покрытия

Значения удельной электропроводности слабо увеличиваются по линейному закону при возрастании температуры до 125 °C и имеют довольно невысокие значения ($0,03 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), при дальнейшем росте температуры электропроводность экспоненциально увеличивается. Резкий рост значений удельной электропроводности при высоких температурах говорит об увеличении вклада ионной составляющей. Данное предположение подтверждается результатами дополнительного эксперимента, который был проведен при переменном токе, где отсутствует высокотемпературный скачок.

Можно сделать вывод, что сформированное защитное покрытие обладает высокой адгезией к поверхности стали, имеет высокую коррозионную и механическую устойчивость. Выявлено, что скачок электропроводности защитного покрытия происходит при температуре выше 100 °С. В диапазоне эксплуатации стальных конструкций -60 - +60 °С электропроводность защитного покрытия проявляет свойства диэлектрика. Недостатками защитного покрытия стали являются хрупкость и высокие значения силы трения – это ограничивает области применения.

5.3 Выводы к Главе 5

1. Разработана методика формирования защитного покрытия стали на основе калий-титановой бронзы, повышающего коррозионную стойкость при статическом воздействии агрессивных сред на 40-50%.

2. Изучение таких показателей как адгезия, испытание на морозостойкость и климатические испытания позволяют сделать вывод о возможности использования защитного покрытия в условиях Сибири и Крайнего Севера.

3. Расчётный срок службы защитного покрытия кузовной стали в условиях умеренно-холодного и холодного климата не менее 18,5 лет.

Общие результаты и выводы по работе

1. Определено влияние механической активации на состав и структуру исходной шихты:

– на примере системы Li-Ti показано, что на ранних временах измельчения образуются нестабильные твердые растворы внедрения, в частности $\text{Li}_{0,07}\text{TiO}_2$ (4 часа МА; содержание фазы после кислотной обработки 29,4 масс. %); продолжительная активация приводит к механохимическому синтезу с образованием устойчивых фаз внедрения с высоким содержанием внедренных атомов, в частности $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ (12 часов МА; содержание фазы 76,9 масс. %). Для остальных изученных систем получены фаза $\text{Na}_{0,33}\text{TiO}_2$ (18 часов МА, содержание 71,3 масс. %); $\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$ (24 часа МА; содержание 74,4 масс. %); $\text{Rb}_{0,12}\text{TiO}_2$ (24 часа МА; содержание 70,5 масс. %);

– исследование гранулометрического состава показало увеличение количества частиц с размерами частиц в диапазоне 0,1-1,0 мкм в 3 раза при продолжительности механоактивации 4 часа, что увеличивает площадь поверхности контакта реагентов. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации не оказывает влияния на дисперсный состав исходной шихты;

– исследование гранулометрического состава шихты после 4-х часов механоактивации показало увеличение в 3 раза количества мелких частиц с размерами 0,1-1,0 мкм по сравнению с исходной шихтой, что увеличивает площадь поверхности контакта реагентов. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивации уже не оказывает влияния на дисперсный состав шихты;

– расчеты рентгенограмм, выполненные по методу Ритвельда, показали, что с увеличением продолжительности механоактивации уменьшаются размеры областей когерентного рассеяния (ОКР). Так, для $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$, полученного после 12-часовой механоактивации, размер ОКР

составил 17 нм. Уменьшение размеров ОКР после механообработки однозначно указывает на возникновение в кристаллах микронапряжений, приводящих в том числе к росту числа дефектов структуры. ПЭМ-изображения наноразмерных кристаллов после механической активации демонстрируют также рост числа краевых дислокаций в различных кристаллографических направлениях.

2. Впервые исследованы макрокинетические параметры СВС (температура и скорость фронта волны горения) оксидных титановых бронз, полученные с помощью автоматизированного комплекса пирометрического контроля структурообразования: Li_xTiO_2 ($0,07 \leq x \leq 0,8$) (1574 К, 5755 мкм/с), Na_xTiO_2 ($0,2 \leq x \leq 0,5$) (1701 К, 5783 мкм/с), K_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$) (1839 К, 4828 мкм/с), Rb_xTiO_2 ($0,06 \leq x \leq 0,13$) (1824 К, 4983 мкм/с).

Определены температуры самовоспламенения неактивированных шихт: 1155 К (Li-Ti), 1320 К (Na-Ti), 1455 К (K-Ti), 1495 К (Rb-Ti).

Показано влияние размеров внедряемого катиона на параметры СВС-процесса. С уменьшением радиуса катиона при прочих равных условиях увеличивается скорость фронта волны горения, образуются продукты с большей степенью превращения (большей степенью интеркаляции катионов в структуру диоксида титана). Наблюдается закономерное увеличение температуры воспламенения шихты по группе щелочных металлов от Li к Rb.

3. Определено влияние механической активации исходной шихты на макрокинетику СВС (механизм, глубину превращения и эволюцию структуры синтезируемых веществ):

– механическая активация шихты приводит к снижению температуры воспламенения и температуры фронта волны горения на ~ 200 К, при этом скорость движения фронта увеличивается в 2 раза, что связано с образованием продуктов взаимодействия (оксидных бронз), играющих роль центров гетерогенной кристаллизации, уже на этапе механоактивации;

– после механической активации изменяется механизм транспорта реагентов. Предполагается, что в случае СВС имеет место газотранспортный механизм и коалесценция расплава, а в случае МА СВС транспорт реагентов осуществляется путем растекания пленок расплава;

– после механической активации СВС протекает с большей степенью превращения и с большим содержанием основного продукта. Так, в системе Li-Ti без механоактивации получена оксидная бронза $\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_2$ (содержание фазы после кислотной обработки 32,1 масс. %), после механоактивации содержание этой фазы увеличилось до 83,5 масс. %. В системе Na-Ti без механоактивации получена фаза $\text{Na}_{0,23}\text{TiO}_2$ (46,2 масс. %), после механоактивации получен продукт с большей атомной долей натрия, а именно $\text{Na}_{0,33}\text{TiO}_2$ (82,3 масс. %). В системах K-Ti и Rb-Ti без механоактивации получены фазы $\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$ (65,2 масс. %), Rb_xTiO_2 (64,9 масс. %), после механоактивации содержание этих фаз увеличилось до 93,3 масс. %.

– механическая активация исходной шихты позволяет получать более чистые продукты СВС за счет уменьшения количества экзотермической добавки в 4 раза по сравнению с методикой СВС без механоактивации при снижении содержания основной фазы на 5 масс. %;

4. Экспериментально подобраны оптимальные параметры механохимического синтеза оксидной бронзы состава $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ в режиме низкоэнергетического помола: диаметр мелющих тел 1,0 см; степень заполнения барабана 30%; продолжительность помола 12 ч.

5. Разработано защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе калий-титановой оксидной бронзы, полученной методом СВС, для эксплуатации в климатических условиях Сибири и Крайнего Севера.

Исследованы такие физико-химические и механические свойства защитного покрытия как: коррозионная стойкость сопоставимая с коррозионной стойкостью лакокрасочного покрытия; адгезия к стали равная 2,6 МПа; устойчивость к воздействию температур от -75 до 100°C по степени

адгезии – удовлетворительная (значения адгезии колеблются в диапазоне от 1,9 до 3,4 МПа); эластичные свойства покрытия – растрескивание защитного покрытия было отмечено при угле равном 20° ; топография (рельеф) защитного покрытия, которая характеризуется высокой сплошностью и толщина равная 1 мкм.

Проведен комплекс испытаний защитного покрытия в агрессивной атмосфере, имитирующей холодный, умеренно-холодный климат регионов РФ состоящий из попеременных изменений температуры и влажности окружающей среды для расчета срока службы защитного покрытия в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.401 – срок службы покрытия составляет 18,5 лет, являющийся среднестатистическим для защитных покрытий.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Базуев, Г. В. Оксидные ниобиевые и титановые бронзы / Г. В. Базуев, В. И. Спицын // Оксидные бронзы. – М.: Наука, – 1982. – С. 104–121.
2. Zhang, D.R. Synthesis and Characterization of Nanocrystalline LiTiO_2 Using a One-Step Hydrothermal / D. R. Zhang, H. L. Liu, R. H. Jin [et al.] // Method J. Ind. Eng. Chem. – 2007. – Vol. 13, № 1. – P. 92–96.
3. Arrouvel C. Lithium Insertion and Transport in the TiO_2 -B Anode Material: A Computational Study / C. Arrouvel, S. C. Parker, M. S. Islam // Chem. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 4778–4783.
4. Wagemaker M. Multiple Lithium Positions Inside Oxygen Octahedra Lithiated TiO_2 Anatase / M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. A. van Well [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Vol. 125. P. 840–848.
5. Wouter J. H. Impact of Nanosizing on Lithiated Rutile TiO_2 / J. H. Wouter, M. W. Borghols, U. Lafont [et al.] // Chem. Mater. – 2008. – Vol. 20. – P. 2949–2955.
6. M. Wagemaker. Large Impact of Particle Size on Insertion Reactions. A Case for Anatase Li_xTiO_2 / M. Wagemaker, W. J. H. Borghols, F. M. Mulder // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P. 4323–4327.
7. Hu Y. S. High lithium electroactivity of nanometer-sized rutile TiO_2 / Y. S. Hu, L. Kienle, Y. G. Guo, J. Maier // Adv. Mater. – 2006. – Vol. 18. – P. 1421–1426.
8. Morgan B. J. GGA+U Description of Lithium Intercalation into Anatase TiO_2 / B. J. Morgan, G. W. Watson // Phys. Rev. B. – 2010. – Vol. 82. – P. 144119.
9. Koudriachova M. Density-Functional Simulations of Lithium Intercalation in Rutile / M. V. Koudriachova, N. M. Harrison, S. W. de Leeuw // Phys. Rev. B. – 2002. – Vol. 65. – P. 235.
10. Stashans A. Theoretical Study of Li Intercalation in Rutile and Anatase / A. Stashans, S. Lunell, R. Bergström [et al.] // Phys. Rev. B. – 1996. – Vol. 53. – P. 159–170.

11. Morgan B. J. Lithium Intercalation into $\text{TiO}_2(\text{B})$: A Comparison of LDA, GGA, and GGA+U Density Functional Calculations / B. J. Morgan, P. A. Madden // *Phys. Rev. B.* – 2012. – Vol. 86. – P. 035147.
12. Dalton A. S. Thermodynamics of Lithium in $\text{TiO}_2(\text{B})$ from First Principles / A. S. Dalton, A. A. Belak, A. Van der Ven // *Chem. Mater.* – 2012. – Vol. 24. – P. 1568–1574.
13. Legrain F. Insertion Energetics of Lithium, Sodium, and Magnesium in Crystalline and Amorphous Titanium Dioxide: A Comparative First-Principles Study / F. Legrain, O. Malyi, S. Manzhos // *J. Power Sources.* – 2015. – Vol. 278. – P. 197–202.
14. Zhou F. First-Principles Prediction of Redox Potentials in Transition-Metal Compounds with LDA+U / F. Zhou, M. Cococcioni, C. A. Marianetti [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 235121.
15. Dawson J. A. Improved Calculation of Li and Na Intercalation Properties in Anatase, Rutile and $\text{TiO}_2(\text{B})$ / J. A. Dawson, J. Robertson // *J. Phys. Chem.* 2016. – Vol. 120. – P. 22910–22917.
16. Andersson S. The structures of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the alkali metal titanates / S. Andersson, A. D. Wadsley // *Acta cryst.* – 1962. – Vol. 15. – P. 201–206.
17. Sakao M. Lithium insertion and extraction properties of hollandite-type K_xTiO_2 with different K content in the tunnel space / M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani // *Solid State Ionics.* – 2013. – Vol. 243. P. 22–29.
18. Gutiérrez-Flórez M. T. Lithium intercalation in $\text{K}_x\text{Ti}_8\text{O}_{16}$ compounds / M. T. Gutiérrez-Flórez, A. Kuhn, F. García-Alvarado // *International Journal of Inorganic Materials.* – 1999. – Vol. 1, Iss. 1. – P. 117–121.
19. Jo J. H. Myung Hollandite-type Potassium Titanium Oxide with Exceptionally Stable Cycling Performance as a New Cathode Material for Potassium-ion Batteries / J. H. Jo, H. J. Kima, N. Yaqoob [et al.] // *Energy Storage Materials.* – 2022. – Vol. 54 (2107). – P. 1–27.

20. Kuang Y. Fabrication and electrochemical investigation of $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ as anode materials for lithium ion batteries / Y. Kuang, Y. Chen, X. Xia [et al.] // *Ionics*. – 2017. – Vol. 23 (12). – P. 3265–3271.
21. Чуриков А. В. Внедрение лития в пленки диоксида титана из пропиленкарбонатного раствора / А. В. Чуриков, В. А. Зобенкова, К. И. Придатко // *Электрохимия*. – 2004. – Т. 40, № 1. – С. 74–850.
22. Brohan L. Order-disorder transition in $\text{Na}_{0.25}\text{TiO}_2$ bronze: Thermodynamic and crystallographic studies / L. Brohan, R. Marchand, M. Tournoux, // *J. Solid State Chem.* – 1988. – Vol. 72. – P. 145–153.
23. Lundberg M. X-Ray Studies on Some Alkali Titanates, $\text{Li}_x\text{Ti}_{4-x/4}\text{O}_8$, Rb_xTiO_2 and Cs_xTiO_2 / M. Lundberg, S. Andersson // *Acta chem. scand.* – 1964. – Vol. 18. – P. 817.
24. Zhang Q. Tunnel-Structured K_xTiO_2 Nanorods by in Situ Carbothermal Reduction as a Long Cycle and High Rate Anode for Sodium-Ion Batteries / Q. Zhang, Y. Wei, H. Yang [et al.] // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2017. – Vol. 9, № 8. – P. 7009–7016.
25. Sakao M. Synthesis, crystal structure, and electrochemical properties of hollandite-type $\text{K}_{0.008}\text{TiO}_2$ / M. Sakao, N. Kijima, J. Akimoto, T. Okutani // *Solid State Ion.* – 2012. – Vol. 225. – P. 502–505.
26. Armstrong A. R. Lithium Coordination Sites in $\text{Li}_x\text{TiO}_2(\text{B})$: A Structural and Computational / A. R. Armstrong, C. Arrouvel, V. Gentili [et al.] // *Study Chem. Mater.* – 2010. – Vol. 22. – P. 6426–6432.
27. Гаврилов А. И. Гидротермальный синтез одномерных (1D) наноструктур Na_xTiO_2 / А. И. Гаврилов, А. В. Гаршев, К. А. Ковнир // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2005. – № 1. – С. 71–73.
28. Hasegawa G. Sodium titanium oxide bronze nanoparticles synthesized via concurrent reduction and Na^+ -doping into $\text{TiO}_2(\text{B})$ / G. Hasegawa, M. Tanaka, J. J. M. Vequizo [et al.] // *Cite this: Nanoscale*. – 2019. – Vol. 11. – P. 1442.
29. М. К. Котванова, Э. И. Перов. «Способ получения оксидной титановой бронзы», патент РФ № 2224812 от 04.04.2002 г.

30. Павлова С. С. Получение и исследование нанопорошков оксидных бронз переходных металлов / С. С. Павлова, М. К. Котванова, Э. Х. Ильясова // Вестник Югорского государственного университета. – 2010. – № 4 (19). – С. 84–87.

31. Sologubova I. A. Self-propagating high-temperature synthesis of oxide bronzes with regulated composition and properties / I. A. Sologubova, M. K. Kotvanova, S. S. Pavlova // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1347. – P. 012101. DOI:10.1088/1742-6596/1347/1/012101.

32. С.С. Павлова, М. К. Котванова, И. А. Сологубова, М. В. Ефанов. «Механохимический способ получения оксидной калий-титановой бронзы», патент РФ № 2683150 от 12.07.2018 г.

33. Сологубова И. А. Механохимический синтез оксидных бронз титана / И. А. Сологубова, М. К. Котванова, С. С. Павлова // Инновации и инвестиции. – 2020. – № 12. – С. 123–126.

34. Павлова С. С. Механохимическая активация и СВ-технология получения нанопорошков сложных оксидов переходных металлов / С. С. Павлова, И. А. Сологубова, М. К. Котванова // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № 2 (37). – С. 153–155.

35. Pavlova S. S. Promising oxide nanomaterials with regulated electrical conductivity / S. S. Pavlova, M. K. Kotvanova, I. A. Sologubova, E. L. Telitsyna // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – Vol. 1134, № 1. – P. 012056. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012056.

36. Jamieson P. B. Ferroelectric Tungsten Bronze- Type Crystal Structures. I. Barium Strontium Niobate $\text{Ba}_{0.27}\text{Sr}_{0.75}\text{Nb}_2\text{O}_{5.78}$ / P. B. Jamieson, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein // J. Chem. Phys. – 1968. – Vol. 48. – P. 5048–5057.

37. Patridge C. J. Electron lone pair distortion facilitated metal-insulator transition in $\beta\text{-Pb}_{0.33}\text{V}_2\text{O}_5$ nanowires / C. J. Patridge, T.-L. Wu, G. Sambandamurthy, S. Banerjee // Chem. Commun. – 2011. – Vol. 47. – P. 4484.

38. Chi E. O. Structure and relaxor ferroelectric behavior of the novel tungsten bronze type ceramic $\text{Sr}_5\text{BiTi}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ / E. O. Chi, A. Gandini, K. M. Ok, L. Zhang and P. S. Halasyamani // Chem. Mater. – 2004. – Vol. 16. – P. 3616.

39. Павлова С. С. Технологии получения химически стойких покрытий из наночастиц оксида титана // С. С. Павлова, М. К. Котванова, И. А. Сологубова, Н. Н. Блинова // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № 3 (38). – С. 7–9.

40. Павлова С. С. Физико- химические свойства нанопорошков оксидных титановых бронз / С. С. Павлова, М. К. Котванова, И. А. Сологубова // Мир современной науки. – 2018. – № 6. – С. 15–21.

41. Reid A. F. Some characteristics of sodium titanium bronze and related compounds / A. F. Reid, M. J. Sienko // Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 6. – P. 321–324.

42. Касьяненко Е. М. Исследование деформации биологических тканей с фототермическими наночастицами под действием лазерного излучения / Е. М. Касьяненко, А. И. Омельченко // Вестник Югорского государственного университета. – 2022. – № 1 (64). – С. 21–31.

43. Ra W. Experimental and Computational Study of the Electronic Structural Changes in LiTi_2O_4 Spinel Compounds upon Electrochemical Li Insertion Reactions / W. Ra, M. Nakayama, Y. Uchimoto, M. Wakihara // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – P. 1130–1134.

44. Pan M. J. Carbon-coated spinel-structured $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) anode materials with reversible two-stage lithiation potentials / M. J. Pan, Y. X. Chen, H. B. Liu // Ionics. – 2015. – Vol. 21. – P. 2417–2422.

45. Kuhn A. Electrochemical lithium insertion in TiO_2 with the ramsdellite structure / A. Kuhn, R. Amandi, F. Garcia-Alvarado // J. Power Sources. – 2001. – Vol. 92. – P. 221–227.

46. Ohzuku T. Zero- Strain Insertion Material of Li $[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}] \text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells / T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto // J. Electrochem. Soc. – 1995. – Vol. 142. – P. 1431.

47. Ferg E. Spinel Anodes for Lithium- Ion Batteries / E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141. – P. L147.
48. Tarascon J.-M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries / J.-M. Tarascon, M. Armand // Nature. – 2001. – Vol. 414. – P. 359–367.
49. Bruce P. G. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries / P. G. Bruce, B. Scrosati J.-M. Tarascon // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – Vol. 47. – P. 2930–2946.
50. Islam M. S. Lithium and Sodium Battery Cathode Materials: Computational Insights into Voltage, Diffusion and Nanostructural Properties / M. S. Islam, C. A. J. Fisher // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 185–204.
51. Jiang C. H.; Wei, M. D.; Qi, Z. M.; Kudo, T.; Honma, I.; Zhou, H. S. Particle Size Dependence of the Lithium Storage Capability and High Rate Performance of Nanocrystalline Anatase TiO_2 Electrode. J. PowerSources 2007, 166, 239–243.
52. Капустин В. И. Параметры ионизации некоторых нитросоединений на поверхности оксидной бронзы щелочного металла / В. И. Капустин, В. С. Петров, А. А. Черноусов // Письма в ЖТФ. – 2004.– Т. 30, № 17. – С. 19–22.
53. WO 2016/077002 A1. Electrochromic device containing metal oxide nanoparticles and ultraviolet blocking material : Priority data 14.11.2014 : Int. Filling Date 13.10.2015 / G. Garcia, B. Koo, I. Gregoratto [et al.]. – 79 p.
54. US 2013/0320257 A1. Titanium oxide for electrode and method for manufacturing the same : Filed 28.05.2013 : Pub. Date 05.12.2013 / K. Nakahara, T. Seki, H. Inagaki [et al.]. – 9 p.
55. Wang L. Highly active $\text{Pt}/\text{Na}_x\text{TiO}_2$ catalyst for low temperature formaldehyde decomposition / L. Wang, H. Yue, Z. Hua [et al.]// Applied Catalysis B. 2017. – Vol. 219. – P. 301–313. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.07.073.

56. Семенов Н. Н. Тепловая теория горения и взрывов / Н. Н. Семенов // Успехи физических наук. – 1940. – Т. 23, № 3. – С. 251–292.
57. Зельдович Я. Б. Теория теплового распространения пламени / Я. Б. Зельдович // Журнал физической химии. – 1939. – Т. 9, № 12. – С. 1530–1535.
58. Зельдович Я. Б. Теория горения газов / Я. Б. Зельдович. – М. : Изд-во АН СССР, 1944. – 286 с.
59. Франк-Каменецкий Д. А. К нестационарной теории теплового взрыва / Д. А. Франк-Каменецкий // Журнал физической химии. – 1946. – Т. 20, № 2. – С. 139–146.
60. Беляев А. Ф. Горение, детонация и работа взрыва конденсированных систем / А. В. Беляев. – М. : Наука, 1968. – 248 с.
61. Похил П. Ф. Горение порошкообразных металлов в активных средах / П. Ф. Похил, А. Ф. Беляев, Ю. В. Фролов [и др.]. М. : Наука, 1972. – 294 с.
62. Авторское свидетельство СССР № 255221. Способ получения неорганических соединений : заяв. 05.07.1967 : опубл. 11.11.1971 / А. Г. Мержанов, В. М. Шкиро, И. П. Боровинская // Бюллетень изобретений. – 1975. – № 26. – С. 29.
63. Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений / А. Г. Мержанов, И. П. Боровинская // Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 204, № 2. – С. 366–369.
64. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А. И. Гусев. – Екатеринбург : УрО РАН, 1998. – 221 с.
65. Амосов А. П. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов / А. П. Амосов, И. П. Боровинская, А. Г. Мержанов ; под ред. В. Н. Анциферова. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 567 с.
66. Мержанов А. Г. Твердопламенное горение / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасян. – М. : ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.

67. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1967. – 491 с.
68. Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов / А. Г. Мержанов. – Черноголовка : ИСМАН, 1998. – 511 с.
69. Левашов Е.А. Физико-химические и технологические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Е.А. Левашов, А. С. Рогачев, В. И. Юхвид, И. П. Боровинская. – М. : Бином, 1999. – 176 с.
70. Алдошин С. М. Технологическое горение : коллективная монография / С. М. Алдошин, М. И. Алымов. – М., 2018. – 611 с.
71. Левашов Е. А. Новые СВС – материалы для электроискрового легирования с использованием ультрадисперсных порошков / Е. А. Левашов, А. Е. Кудряшов, М. Г. Потапов // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 6. – С. 67–73.
72. Mirta R. Intermetallic Matrix Composites / ed. R. Mirta. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2017. – 486 p.
73. Шилов Н. А. О сопряженных реакциях окисления / Н. А. Шилов. – М., 1905. – Т. 106. – 3004 с.
74. Чухломина Л. Н. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез композиционных нитридсодержащих керамических материалов / Л. Н. Чухломина, Ю. М. Максимов, В. И. Верещагин. – Новосибирск : Наука, 2012. – 260 с.
75. Мержанов А. Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / А. Г. Мержанов // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 434, № 4. – С. 489–492.
76. Акопджанян Т. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксинитрида алюминия в режиме фильтрационного горения при высоких давлениях азота : дис. канд. тех. наук / Т. Г. Акопджанян. – Черноголовка, 2017. – 155 с.

77. Мержанов А. Г. Процессы горения конденсированных систем. Новое направление исследований / А. Г. Мержанов // Вестник АН СССР. – 1979. – № 8. – С. 10–18.
78. Третьяков Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев. – Москва : Изд-во МГУ, 2006. – 400 с.
79. Yuxhvid V. I. Modifications of SHS processes. / V. I. Yuxhvid // Pure and Applied Chemistry. – 1992. – Vol. 64, № 7. – P. 977–988.
80. Эйринг Г. Основы химической кинетики / Г. Эйринг, С. Г. Лин, С. М. Лин. – М. : Мир, 1983. – 528 с.
81. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре. – М. : Высшая школа, 1984. – 463 с.
82. Евстигнеев В. В. Макрокинетика неизотермического взаимодействия и процессы структурообразования в гетерогенных системах / В. В. Евстигнеев, В. Ю. Филимонов, О. И. Хомутов, В. И. Яковлев. – Новосибирск : Наука, 2006. – 411 с.
83. Рогачев А. С. горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 400 с.
84. Mu J. An equilibrium interface model fro solid decomposition / J. Mu, D. D. Perlmutter // Chem. Eng. Sci. – 1980. – Vol. 35, № 7, P. 1645–1656.
85. Cabrera N. Theory of the oxidation of metals / N. Cabrera, N. F. Mott // Rept. Progress. Phis. – 1948-49. – Vol. 12. – P. 163–184.
86. Азатян Т. С. О механизме распространения волны горения в смесях титана с бором / Т. С. Азатян, В. М. Мальцев, А. Г. Мержанов, В. А. Селезнев // Физика горения и взрыва. – 1980. – № 2. – С. 37–42.
87. Шкиро В. М. Исследование закономерностей горения смесей титана с углеродом / В. М. Шкиро, И. П. Боровинская // Процессы горения в химической технологии. – Черноголовка : Изд-во ОИХФ АН СССР, 1975. – С. 253–258.

88. Мержанов А.Г. О самораспространяющемся высокотемпературном синтезе / сост. А. Г. Мержанов, А. Е. Сычев // ISMAN. – Режим доступа: https://www.ism.ac.ru/handbook/_shsr.htm (дата обращения: 19.05.2022).

89. Абдулкаримова Р. Г. Физико-химические основы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза : учебное пособие Алматы, 2018. – 137 с.

90. Gulyaev P. Yu. In-situ self-propagating high temperature synthesis controlled by plasma / P. Yu. Gulyaev, I. P. Gulyaev, CuiHong-zhi, I. V. Milyukova // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2 (25). – С. 28–33

91. Долматов А. В. Спектральный пирометр для контроля температуры в процессах термосинтеза / А. В. Долматов, И. П. Гуляев, Р. Р. Имамов // Вестник Югорского государственного университета. – 2014. – № 2 (33). – С. 32–42.

92. Бенин А. А. Структура тепловой волны в некоторых процессах СВС / А. А. Бенин, А. Г. Мержанов, Г. А. Нерсисян // Доклады АН СССР. – 1980. – Т. 250, № 4. – С. 880–884.

93. Мержанов А. Г. Микроструктура фронта горения в гетерогенных безгазовых системах (на примере горения системы $5\text{Ti} + 3\text{Si}$) / А. Г. Мержанов // Физика горения и взрыва. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 68–81.

94. Аввакумов Е. Г. Механические методы активации химических процессов / Е. Г. Аввакумов. – Новосибирск : Наука, 1986. – 305 с.

95. Lu L. Mechanical Alloying / L. Lu, M. O. Lai. – Boston ; Dordrecht ; London : Kluwer Academic Publishers, 1998. – 81 p.

96. Молчанов В. В. Механохимия катализаторов / В. В. Молчанов, Р. А. Буянов. Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 5. – С. 476–493.

97. Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 3. – С. 203–216.

98. Korchagin M. A. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes / M. A. Korchagin, T. F. Grigorieva, A. P.

Barinova, N. Z. Lyakhov // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2000. – Vol. 9 (3). – P. 307–320.

99. Bernard F. Mechanical alloying in SHS research / F. Bernard, E. Gaffet // International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – 2001. – Vol. 10 (2). – P. 109–132.

100. Корчагин М. А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. I. Влияние продолжительности механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов [и др.] // ФГВ. – 2003. – Т. 39. – С. 51–59.

101. Корчагин М. А. Твердофазный режим горения в механически активированных СВС-системах. II. Влияние режимов механической активации на характеристики процесса и состав продуктов горения / М. А. Корчагин, Т. Ф. Григорьева, Б. Б. Бохонов [и др.] // ФГВ. – 2003. – Т. 39. – С. 60–68.

102. Колесниченко К. В. Изучение научных основ и разработка технологии синтеза композиционных материалов на основе титана с применением предварительного механического активирования исходных компонентов : дис. канд. тех. наук / К. В. Колесниченко. М., 2000. – 153 с.

103. Болдырев В. В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических процессов в неорганических системах / В. В. Болдырев // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, № 6. – С. 1411–1417.

104. Болдырев В. В. К вопросу о механизме разложения броматов и нитратов щелочных металлов под действием ударной волны / В. В. Болдырев, Э. Е. Зарко, А. А. Дерибас // Химия высоких энергий. – 1967. – Т. 1, № 2. – С. 177–180.

105. Болдырев В. В. Исследование механохимического разложения нитратов щелочных металлов / В. В. Болдырев, Е. Г. Аввакумов, Г. М. Гусев [и др.] // Механохимические явления при сверхтонком измельчении : сб. статей. – Новосибирск, 1971. – С. 41–54.

106. Benjamin J. S. The mechanism of mechanical alloying / J. S. Benjamin, T. E. Volin // Metal. Trans. – 1974. – Vol. 5, № 8. – P. 1929–1934.
107. Рогачев А. С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику / А. С. Рогачев, А. С. Мукасян. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 398 с.
108. Балабанов С. С. Получение нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната, легированного неодимом, методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / С. С. Балабанов, Е. М. Гавришук, В. В. Дроботенко [и др.] // Неорганические материалы. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 194–198.
109. Федотов С. А. Механохимический синтез сплавов железа и никеля с р-элементами : дис. канд. хим. наук / С. А. Федотов. – М., 2012. – 157 с.
110. Корчагин М. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез в механически активированных составах / М. А. Корчагин, Н. З. Ляхов // Хим. физика. – 2008. – Т. 27, № 1. – С. 73–78.
111. Korchagin M. A. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes / M. A. Korchagin, T. F. Grigorieva, A. P. Barinova, N. Z. Lyakhov // Intern. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis. – 2000. – Vol. 9, № 3. – P. 307–320.
112. Шкодич Н. Ф. О влиянии механической активации на СВС-составы Ni - Al и Ti - Al / Н. Ф. Шкодич, Н. А. Кочетов, А. С. Рогачев [и др.] // Изв. вузов. Цв. металлургия. – 2006. – № 5. – С. 44–50.
113. Смоляков В. К. Макрокинетика механохимического синтеза в гетерогенных системах / В. К. Смоляков, О. В. Лапшин, В. В. Болдырев // Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий / под ред. Е. Г. Аввакумова. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2009. – С. 127–148.
114. Вьюшков Б. В. Об особенностях влияния предварительной механической активации шихты на параметры СВС-процесса, структуру и

свойства многокомпонентного кермета марки СТИМ-5 / Б. В. Вьюшков, Е. А. Левашов, А. Г. Ермилов [и др.] // ФГВ. – 1994. – Т. 30, № 5. – С. 63–67.

115. Егорычев К. Н. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден-кремний / К. Н. Егорычев, В. В. Курбаткина, Е. Ю. Нестерова // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1996. – № 1. – С. 71–74.

116. Итин В. И. Влияние механоактивации на закономерности СВС в системе титан-никель / В. И. Итин, Т. В. Монасевич, А. Д. Братчиков // ФГВ. – 1997. – № 5. – С. 48–51.

117. Korchagin M. A. The effect of mechanical treatment on the rate and limits of combustion in SHS processes / M. A. Korchagin, T. F. Grigorieva, A. P. Bahnova, N. Z. Lyakhov // Int. Journ. SHS. – 2000. – Vol. 9, № 3. – P. 307–320.

118. Levashov E. A. Mechanoactivation of SHS system and Processes / E. A. Levashov, V. V. Kurbatkina, A. S. Rogachev, N. A. Kochetov // Int. Journ. SHS. – 2007. – Vol. 16, – № 1. – P. 46–50.

119. Gaffet E. Mechanically activated SHS reaction in the Fe - Al system: in situ time resolved diffraction using synchrotron radiation / E. Gaffet, F. Chariot, D. Klein [et al.] // Mater. Sci. Forum. – 1998. – Vol. 269-272. – P. 379–384.

120. Gauthier V. Synthesis of niobium alumunides using mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis and mechanically activated annealing process / V. Gauthier, C. Josse, F. Bernard [et al.] // Mater. Sci. and. Eng. – 1999. – Vol. A265. – P. 117–128.

121. Chariot F. Mechanically activated synthesis studied by X-ray diffraction in the Fe - Al system / F. Chariot, E. Gaffet, B. Zeghmatti [et al.] // Mater. Sci. and. Eng. – 1999. – Vol. A262. – P. 279–288.

122. Gras C. In situ synchrotron characterization of mechanically activated self-propagating high-temperature synthesis applied in Mo-Si system / C. Gras, F. Chariot, E. Gaffet [et al.] // Acta Mater. – 1999. – Vol. 47, № 7. – P. 2113–2123.

123. Левашов Е. А. Закономерности влияния предварительного механического активирования на реакционную способность СВС-смесей на

основе титана / Е. А. Левашов, В. В. Курбаткина, К. В. Колесниченко // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2000. – № 6. – С. 61–67.

124. Gautier V. Synthesis of nanocrystalline NbAl₃ by mechanical and field activation / V. Gautier, F. Bernard, E. Gaffet [et al.] // Intermetallics. – 1975. – Vol. 9, № 7. – P. 571–580.

125. Maglia F. Role of mechanical activation in SHS synthesis of TiC / F. Maglia, U. Anselmi-Tamburini, C. Deidda // Journ. Mater. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 5227–5230.

126. Найбороденко Ю. Г. Влияние механической активации на высокотемпературный синтез и фазообразование низкокалорийных интерметаллических соединений / Ю. Г. Найбороденко, Н. Г. Касацкий, Е. Г. Сергеева [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10, № 1-2. – С. 199–204.

127. Gautier V. Investigations of the formation mechanism of nanostructured NbAl₃ via MA SHS reaction / V. Gautier, F. Bernard, E. Gaffet [et al.] // Intermetallics. – 2002. – Vol. 10. – P. 377–389.

128. Wen C. E. Synthesis of nanocrystallite by mechanical alloying and in situ observation of their combustion phase transformation in Al₃Ti / C. E. Wen, K. Kobayashi, A. Sugiyama [et al.] // J. Mat. Sci. – 2000. – Vol. 35. – P. 2099–2105.

129. Итин В. И. Высокотемпературный синтез интерметаллических соединений / В. И. Итин, Ю. С. Найбороденко. – Томск : Изд-во Томского ун-та, 1989. – 212 с.

130. Егорычев К. Н. Влияние механического активирования на взаимодействие в системе молибден-кремний / К. Н. Егорычев, В. В. Курбаткина, Е. Ю. Нестерова // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 1996. – № 1. – С. 71–74.

131. Levashov E. A. Mechanoactivation of SHS system and Processes / E. A. Levashov, V. V. Kurbatkina, A. S. Rogachev, N. A. Kochetov // Int. Journ. SHS. – 2007. – Vol. 16, № 1. – P. 46–50.

132. Монасевич Т. В. Влияние механической активации на закономерности горения систем с хрупкими компонентами на примере Mn-Si. [Текст] / Т. В. Монасевич В. И. Итин // ФГВ. – 2003. – Т. 39, № 6. – С. 52–55.

133. Болдырев В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР / В. В. Болдырев // Механохимический синтез в неорганической химии : сб. науч. тр. – Новосибирск : Наука, 1991. – С. 5–32.

134. Болдырев В. В. О кинетических факторах, определяющих специфику механохимических реакций в неорганических системах / В. В. Болдырев // Кинетика и катализ. – 1972. – Т. 13, Вып. 6. – С. 1411–1417.

135. Зырянов В. В. Модель реакционной зоны при механической обработке порошков в планетарной мельнице / В. В. Зырянов // Неорг. матер. – 1998. – Т. 34, № 12. – С. 1525–1534.

136. Зырянов В. В. Механохимическая керамическая технология: возможности и перспективы / В. В. Зырянов // Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск : Наука, 1991. – С. 102–125.

137. Молчанов В. В. Новые соединения в системе $\text{MO}(3)\text{-V}(2)\text{O}(5)$ / Л. М. Плясова, В. В. Гойдин [и др.] // Неорг. матер. – 1995. – Т. 31, № 9. – С. 1225–1229.

138. Зырянов В. В. Механохимические явления в оксидных системах : дис. д-ра хим. наук / В. В. Зырянов. – Новосибирск, 1999. – 321 с.

139. Молоцкий М. И. Влияние краевых дислокаций на образование поверхностных зародышей / М. И. Молоцкий // Кристаллография. – 1972. – Т. 17. – С. 1015–1017.

140. Павлюхин Ю. Т. Структурные изменения при механической активации сложных оксидов с плотноупакованным мотивом строения : дис. д-ра хим. наук / Ю. Т. Павлюхин. – Новосибирск, 2000. – 556 с.

141. Зырянов В. В. Механохимический синтез сложных оксидов / В. В. Зырянов // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 2. – С. 107–137.

142. Курлов А. С. Размер частиц нанокристаллических порошков как функция параметров механического размол / А. С. Курлов, А. И. Гусев // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, Вып. 19. – С. 46–54.

143. Анучкин С. Н. Свойства композиционного наноматериала $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$, полученного методом механохимии / С. Н. Анучкин, И. А. Гвоздков, А. В. Самохин [и др.] // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 2. – С. 71–78.

144. Burgio N. Mechanical alloying of the Fe–Zr system. Correlation between input energy and end products / N. Burgio, A. Iasonna, M. Magini [et al.] // F.I. Nuovo Cimento D. – 1991. – Vol. 13. – P. 459–476.

145. Tikhomirov A. V. Estimation of Mechanical Alloying Intensity (Energy Intensity) in a Planetary Mill with Quasi-Cylindrical Grinding Body / A. V. Tikhomirov, A. A. Aksenov, E. V. Shelekhov S. D. Kalishkin // Izvestiya. Non-Ferrous Metallurgy. – 2006. – №3. – P. 51–59.

146. Rojac T. The application of a milling map in the mechanochemical synthesis of ceramic oxides / T. Rojac, M. Kosec, B. Malic, J. Holc // J. Eur. Ceram. Soc. – 2006. – Vol. 26. – P. 3711–3716.

147. Григорьева Т. Ф. Механохимический синтез магнитно-абразивных сред Fe/SiC , $\text{Fe}/\text{B}_4\text{C}$, Fe/TiC / Т. Ф. Григорьева, С. А. Ковалева, П. А. Витязь [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2018. – Т. 26, № 5. – С. 483–488.

148. Чайкина М. В. Формирование структуры цинкзамещенного гидроксиапатита в процессе механохимического синтеза / М. В. Чайкина, Н. В. Булина, И. Ю. Просанов [и др.] // Неорганические материалы. – 2020. – Т. 56, № 4. – С. 422–428.

149. Долматов А. В. Оптические измерения и анализ тепловой микроструктуры волны СВЧ в системе Ni-Al / А. В. Долматов, М. В. Пинчук, А. В. Сергейчев // Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – № 2 (37). – С. 14–26.

150. Автоматизированный комплекс пирометрического контроля

структурообразования в материалах / А. В. Долматов, И. В. Милюкова, И. М. Исакова, А. В. Калачев // Многоядерные процессоры, параллельное программирование, плис, системы обработки сигналов. – 2017. – Т. 1, № 7. – С. 172–183.

151. И. П. Гуляев, А. В. Долматов, П. Ю. Гуляев, М. П. Бороненко. «Способ спектрально-яркостной пирометрии объектов с неоднородной температурой поверхности», патент РФ № 2616937 от 17.06.2015 г.

152. Долматов А. В. Следящий комплекс тепловизионного контроля процесса СВС / А. В. Долматов, А. С. Минеев // Высокопроизводительные вычислительные системы и технологии. – 2018. – Т. 2, № 2. – С. 93–101.

153. Долматов А. В. Средства анализа процесса СВС на основе хронографического и топографического представления тепловизионных данных / А. В. Долматов, Г. М. Бересток // Вестник Югорского государственного университета. – 2017. – № 3 (46). – С. 64–73.

154. Долматов А. В. Комплекс автоматизированной калибровки тепловизионной системы на базе MATLAB / К. А. Ермаков, В. В. Лавриков, А. О. Маковеев // Вестник Югорского государственного университета. – 2012. – № 2 (25). – С. 59–63.

155. Dinnebier R. E., Leineweber A., Evans J. S.O. Rietveld Refinement / R. E. Dinnebier, A. Leineweber, J. S.O. Evans // EBSCO Publishing : eBook Collection (EBSCOhost) – 2023. – P. 349.

156. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии : учебное пособие Санкт-Петербургский университет, 2016. – 67 с.

157. ОФС.1.2.1.0008.15. Определение распределения частиц по размеру методом лазерной дифракции света : дата принятия 29.11.2015 // Государственная фармакопея Российской Федерации. – 2015. – 8 изд., Т. 1.

158. Бочаров К. В. Методы статического и динамического рассеяния света для исследования наночастиц и макромолекул в растворах : учебно-

методическое пособие / составители: К. В. Бочаров, Н. И. Марукович, А. Ю. Куксин. – М. : МФТИ, 2016. – 40 с.

159. Штанский Д. В. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения в нанотехнологических исследованиях / Д. В. Штанский // Рос. хим. ж. – 2002. – Т. 46, № 5. – С. 81–89.

160. ГОСТ 20811-75. Материалы лакокрасочные. Методы испытания покрытий на истирание. – М. : Госстандарт России. – 11 с.

161. Гуляев П. Ю. Моделирование фрактальных структур упаковок порошковых СВ-синтез материалов / П. Ю. Гуляев, А. В. Долматов, И. В. Милюкова [и др.] // Ползуновский альманах. – 2007. – № 3. – С. 39–41.

162. Сологубова И. А. Влияние низкоэнергетической механической активации на макрокинетику СВ-синтеза Li_xTiO_2 / И. А. Сологубова // Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества». – Суздаль. – 3-7 октября 2022 г. – С. 178-181.

163. Sologubova I.A. Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Titanium Oxide Bronzes: Influence of Mechanical Activation / I.A. Sologubova, M.K. Kotvanova // International journal of self-propagating high-temperature synthesis – 2025. – Vol. 34. – №2. PP. 107-112.

164. С. С. Павлова, М. К. Котванова, И. А. Сологубова. «Способ формирования оксидного титанового покрытия на стальной поверхности», патент РФ № 2698160 от 29.06.2016 г.

165. И. А. Сологубова, С. С. Павлова, М. К. Котванова. «Способ нанесения защитного покрытия на сталь», патент РФ № 2763130 от 16.03.2021 г.

166. Sologubova I. A. Protective SHS-coating for steel products / I. A. Sologubova, M. K. Kotvanova // Advanced High Entropy Materials: Abstracts of the IV International Conference and School of Young Scientists «Advanced High Entropy Materials» (Chernogolovka, Russia, September 26-30, 2022) / ed.

G. A. Salishchev, M. S. Tikhonova, E. A. Povolyaeva. – Belgorod : Epicenter, 2022. – P. 152–153.

167. Лыщик, Е. Г. Системы антикоррозионных промышленных покрытий для защиты металлоконструкций / Е. Г. Лыщик, А. Л. Егорова // Технология органических веществ : материалы 88-й науч.-технич. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). – Минск. – 29 января – 16 февраля 2024 г. – Минск: БГТУ, 2024. – С. 200-203.

168. Бочаров В.А. Цинкирование – технология защиты металлоконструкций от коррозии / В.А. Бочаров /Фундаменты. 2020 №1. 45 с

169. Иванов Е. С. Эффективность противокоррозионной защиты металлических и железобетонных конструкций мостов, мостовых переходов и эстакад системами полиуретановых лакокрасочных покрытий Stelpant. Результаты освидетельствования / Е. С. Иванов // Интернет-журнал «Науковедение». – сентябрь-октябрь 2014 г. – выпуск 5 (24).

170. Лобанов М. Л. Защитные покрытия / М. Л. Лобанов, Н. И. Кардолина, Н. Г. Россина, А. С. Юровских // учеб. пособие Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. – 2014. – 200 с.

171. Каменева А. Л. Роль фазовых превращений в покрытиях $Zr_{1-x}Al_xN$ в формировании их трибологических свойств / А. Л. Каменева, А. Ю. Ключков // Вестник ПНИПУ. Машиностроение. Материаловедение. – 2023. – Т. 25, № 4. – С. 62–70. DOI: 10.15593/2224-9877/2023.4.06

172. Sologubova I. A. Arctic protective materials based on complex oxides of titanium / I. A. Sologubova, M. K. Kotvanova, S. S. Pavlova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 558. – P. 012050. DOI:10.1088/1757-899X/558/1/012050.

173. Сологубова И. А. Арктические защитные материалы на основе сложных оксидов титана / И. А. Сологубова, М. К. Котванова, С. С. Павлова // Синтез и консолидация порошковых материалов: сборник тезисов международной конференции / М.: ТОРУС ПРЕСС, 2018. – С. 784.

ПРИЛОЖЕНИЕ А



ПРИЛОЖЕНИЕ Б

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2683150

**МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ
ОКСИДНОЙ КАЛИЙ-ТИТАНОВОЙ БРОНЗЫ**Патентообладатель: *Котванова Маргарита Кондратьевна (RU)*Авторы: *Павлова Светлана Станиславовна (RU), Котванова
Маргарита Кондратьевна (RU), Сологубова Ирина
Александровна (RU), Ефанов Максим Викторович (RU)*

Заявка № 2018125620

Приоритет изобретения 12 июля 2018 г.

Дата государственной регистрации в

Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 26 марта 2019 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 12 июля 2038 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Нисhev

ПРИЛОЖЕНИЕ В

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2763130**СПОСОБ НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ
НА СТАЛЬ**Патентообладатель: *Сологубова Ирина Александровна (RU)*Авторы: *Сологубова Ирина Александровна (RU), Котванова
Маргарита Кондратьевна (RU), Павлова Светлана
Станиславовна (RU)*Заявка № **2021106878**Приоритет изобретения **16 марта 2021 г.**Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации **27 декабря 2021 г.**Срок действия исключительного права
на изобретение истекает **16 марта 2041 г.**Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственностиДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 0a32A5CFBC03B1ACF9AA4A2F06092E9A118
Владелец **Ильяев Григорий Петрович**
Действителен с 18.01.2021 по 15.01.2035*Г.П. Ильяев*