

Сологубова Ирина Александровна

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

Специальность 2.6.17 – Материаловедение

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в Высшей нефтяной школе
в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования
«Югорский государственный университет» (ЮГУ)

Научный руководитель	Котванова Маргарита Кондратьевна кандидат химических наук, доцент
Официальные оппоненты	Ситников Александр Андреевич доктор технических наук, профессор, директор производственного внедренческого комплекса прикладных исследований и разработок, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова», г. Барнаул Кузнецов Денис Валерьевич кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», г. Москва
Ведущая организация	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Алтайский государственный университет», г. Барнаул

Защита диссертации состоится « 03 » декабря 2025 года в 10.00 на заседании диссертационного совета 24.1.124.01 созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д.8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН и на сайте:
https://www.ism.ac.ru/n_struct/dsc/annonces/sologubova/sologubova.pdf

Отзывы на автореферат диссертации (в двух экземплярах, заверенных печатью организации) просьба направлять по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна д. 8, ИСМАН, Диссертационный совет 24.1.124.01. и по электронной почте petrov@ism.ac.ru

Автореферат разослан « _____ » _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
К.Т.Н.



Петров Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 TiO_2+LiI , TiO_2+NaI , TiO_2+KI , TiO_2+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 K).

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. Шпилемана "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. Черноголовка, 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 диссертации

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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приведена общая характеристика работы, обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

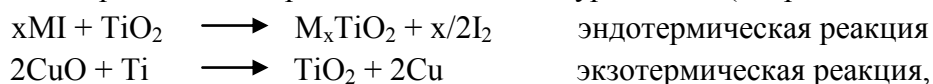
В первой главе на основе опубликованных данных выполнен анализ современного состояния работ по строению и физико-химическим свойствам кристаллов оксидных титановых бронз, описаны методы синтеза оксидных бронз и их применение. Дана критическая оценка возможностей различных методов синтеза. Подробно рассмотрены современные представления о механизмах протекания СВС и способы транспорта веществ.

Выполнен обзор литературных данных по механическому активированию исходных веществ. Отмечены противоречия в трактовке параметров соотнесения низко- и высокоэнергетической активации. Рассмотрены различные типы конструкций измельчительных аппаратов для механического активирования и механохимического синтеза, широко используемых в настоящее время. Изучены результаты экспериментальных работ по исследованию влияния механической активации на СВС.

Таким образом, литературный обзор показывает, что оксидные титановые бронзы являются исключительно интересными объектами исследования. Являясь соединениями переменного состава, они обладают целым рядом структурно-зависимых свойств. 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.

Во второй главе приведены характеристики исходных веществ, используемых для приготовления реакционных смесей. Поскольку образование оксидных бронз сопряжено с процессом восстановления атомов титана, для проведения синтеза необходимо использовать восстановитель. В настоящей работе в качестве восстановителей использовались иодиды щелочных металлов.

Синтез оксидных бронз титана проводился на основе уравнений (сопряженные процессы):



где М – Li, Na, K, Rb.

Общая масса используемых смесей исходных веществ составляла 10 г. Таблетки формировали с помощью пресса MEGAPRS-15 под давлением в 8 кгс/см² (7,74 атм).

Описаны методы и установки, используемые для механической обработки веществ; для изучения процесса СВС: определение температуры самовоспламенения шихты, метод оптической пирометрии; методы исследования физико-химических и функциональных свойств: РФА, включая метод уточнения результатов по Ритвельду, метод лазерной дифракции света, спектрофотометрический метод определения размера частиц, ПЭМ, АЭС-ИСП, а также способ формирования и методы исследования физико-химических свойств защитного покрытия.

В третьей главе представлен материал по влиянию механической активации на состав и структуру компонентов шихты на примере системы Li-Ti.

Стехиометрическую смесь исходных веществ LiI+TiO₂ помещали в барабан планетарной мельницы FR6. Глубина протекания механохимического взаимодействия зависит не только от продолжительности помола, но и от размеров мелющих тел, а также степени заполнения барабана. В процессе работы эти параметры были оптимизированы (таблица 1, выделено шрифтом) с целью получения продуктов с высоким содержанием фаз оксидных бронз.

Таблица 1 – Параметры механоактивации

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

Отметим, 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.

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. 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 2). В литературе описаны такие фазы, в частности $\text{Li}_{0,07}\text{TiO}_2$, представляющие собой твердые растворы внедрения.

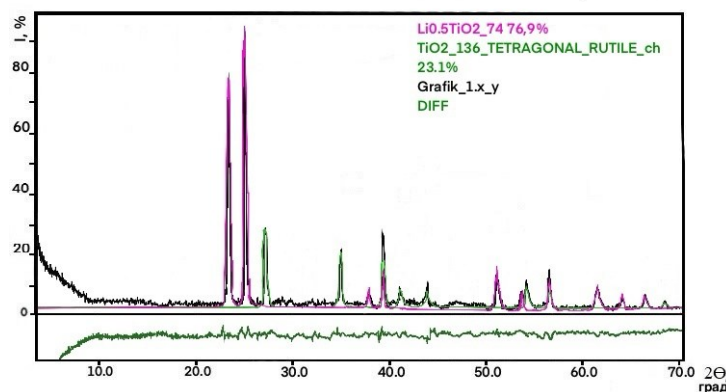


Рисунок 1 – Рентгенограмма образца Li-Ti после 12 часов механической активации

При более продолжительной механической активации (рисунок 1) происходит образование фазы внедрения с большей степенью интеркаляции ($\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$), характеризующейся индивидуальной кристаллической структурой (таблица 2). Продукт внедрения образуется с хорошим выходом (содержание фазы $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ составило 76,9 мас. %), то есть в этом случае можно говорить о протекании в системе Li-Ti механохимического синтеза.

Таблица 2 – Динамика структуры по мере внедрения атомов лития

Вещество	Сингония	Пространственная группа, число формульных единиц	Параметры ячейки, Å
TiO_2	тетрагональная	$P4_2/mnm$ $Z = 2$	$a=4,596$; $c=2,962$
$\text{Li}_{0,07}\text{TiO}_2$	тетрагональная	$P4_2/mnm$ $Z = 2$	$a=4,619$; $c=2,954$
$\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$	орторомбическая	$Imma$ $Z = 4$	$a=4,076$; $b=3,816$; $c=9,037$

На рисунке 2 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 2а), соответствующего смеси исходных веществ, или темно-коричневого цвета (рисунок 2б), соответствующего цвету смеси исходных веществ и продуктов реакции.



а) 4 часа:
 $\text{Li}_{0,07}\text{TiO}_2$,
 LiI , TiO_2



б) 12 часов:
 $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$,
 TiO_2

Рисунок 2 – Продукты механообработки шихты Li–Ti на стенках размольного стакана

Подобная картина наблюдалась и в системах Na–Ti, K–Ti, Rb–Ti. С увеличением продолжительности механической обработки 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.

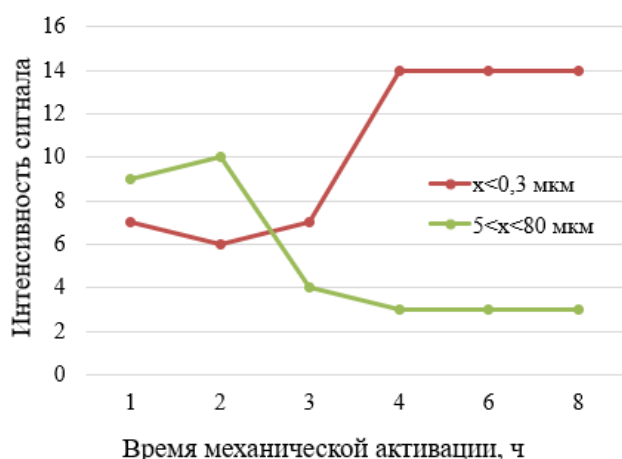


Рисунок 3 – Зависимость количества частиц различных фракций Li–Ti от времени механической активации

4-8 часов практически не отличается (рисунок 3). Общеизвестно, что скорость диспергирования максимальна именно на первых стадиях процесса и в дальнейшем затухает. Такую закономерность в полной мере объясняют законы теории измельчения.

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.

Для оценки степени дефектности кристаллов после механической активации было выполнено разделение по размерам методом седиментации их водной суспензии. ПЭМ-изображения нанокристаллов после механической активации выявили высокодефектные структуры исследуемых образцов (рисунок 4). На выделенных участках ПЭМ-изображений, четко просматривается формирование краевых дислокаций в кристаллографических направлениях (101) – с межплоскостным расстоянием $3,72 \text{ \AA}$ (рисунок 4а) и (011) с межплоскостным расстоянием $3,52 \text{ \AA}$ (рисунок 4б) для Li_xTiO_2 , (111) - с межплоскостным расстоянием $3,02 \text{ \AA}$ для Na_xTiO_2 (рисунок 4в). В случае K_xTiO_2 (рисунок 4г) обнаружены участки скопления дислокаций, возникших в направлениях (310) и (200) с межплоскостными расстояниями $3,22 \text{ \AA}$ и $5,10 \text{ \AA}$ соответственно.

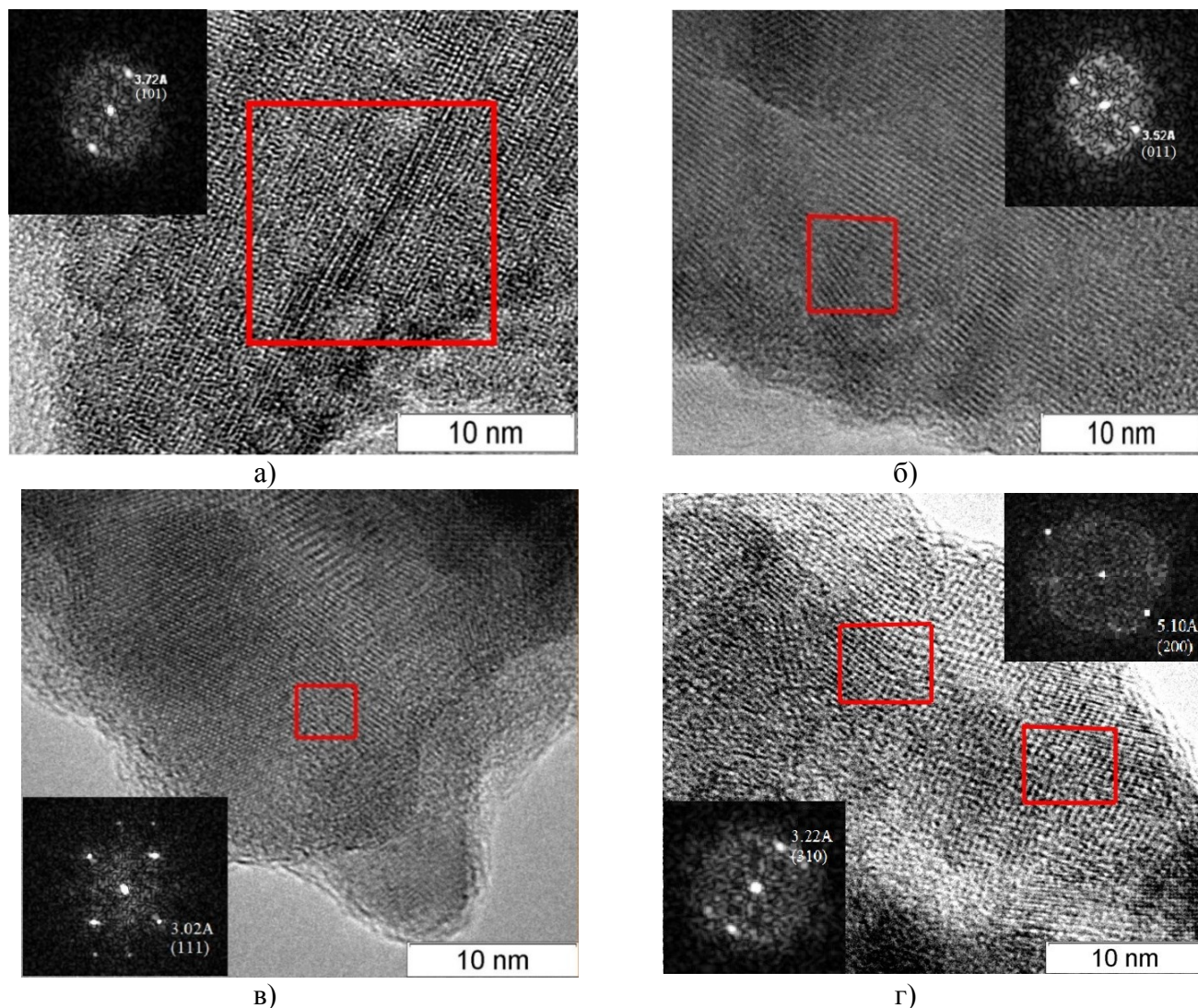


Рисунок 4 – ПЭМ-изображения кристаллов после 12-часовой механической обработки шихты:
а), б) – $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$; в) – $\text{Na}_{0.23}\text{TiO}_2$; г) – $\text{K}_{0.12}\text{TiO}_2$

В данном случае электронограммы позволяют не только установить направление формирующейся дислокации, но и идентифицировать нанокристаллы оксидных бронз. С увеличением продолжительности механоактивации уменьшаются размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и достигают при 12-часовой механообработке значений 17 нм. Рассматривая ОКР как бездефектные области кристаллов, мы также можем утверждать, что по мере увеличения продолжительности механоактивации увеличивается в целом дефектность структуры.

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

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.

Четвертая глава посвящена изучению макрокинетики процесса СВС в системах Li_xTiO_2 (Li-Ti), Na_xTiO_2 (Na-Ti), K_xTiO_2 (K-Ti), Rb_xTiO_2 (Rb-Ti) как в присутствии (образцы с шифром СВС),

так после механической активации (образцы с шифром МА СВС) исходной шихты, установлению параметров СВС, определяющих его возможность и эффективность.

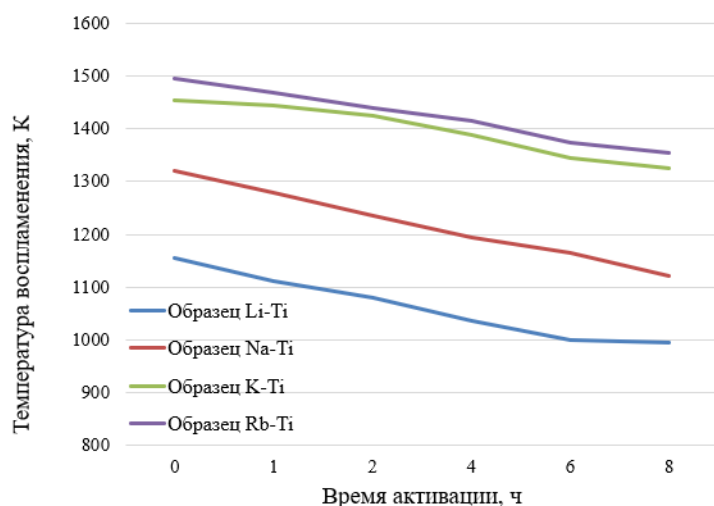


Рисунок 5 – Зависимость температуры воспламенения шихты от времени механоактивации

Проведено исследование зависимости температуры воспламенения шихты от времени механической активации. Полученные результаты представлены на рисунке 5. Уже после непродолжительной активации (1 ч) наблюдается снижение температуры воспламенения на 40-45 К для Li-Ti и Na-Ti образцов, для K-Ti и Rb-Ti уменьшение составило 10-20 К. 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 на протяжении всех периодов времени активации (рисунок 5).

В процессе горения велась видеосъемка; одновременно фиксировали время, яркостную температуру и координаты соответствующей точки образца (рисунок 6 – СВС, рисунок 7 – МА СВС). В результате получен видеоряд, по которому можно определить границы зоны реакции. На представленных видеорядах процессов СВС и МА СВС 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. Кроме того, отличается поверхность образцов после прохождения фронта волны горения.

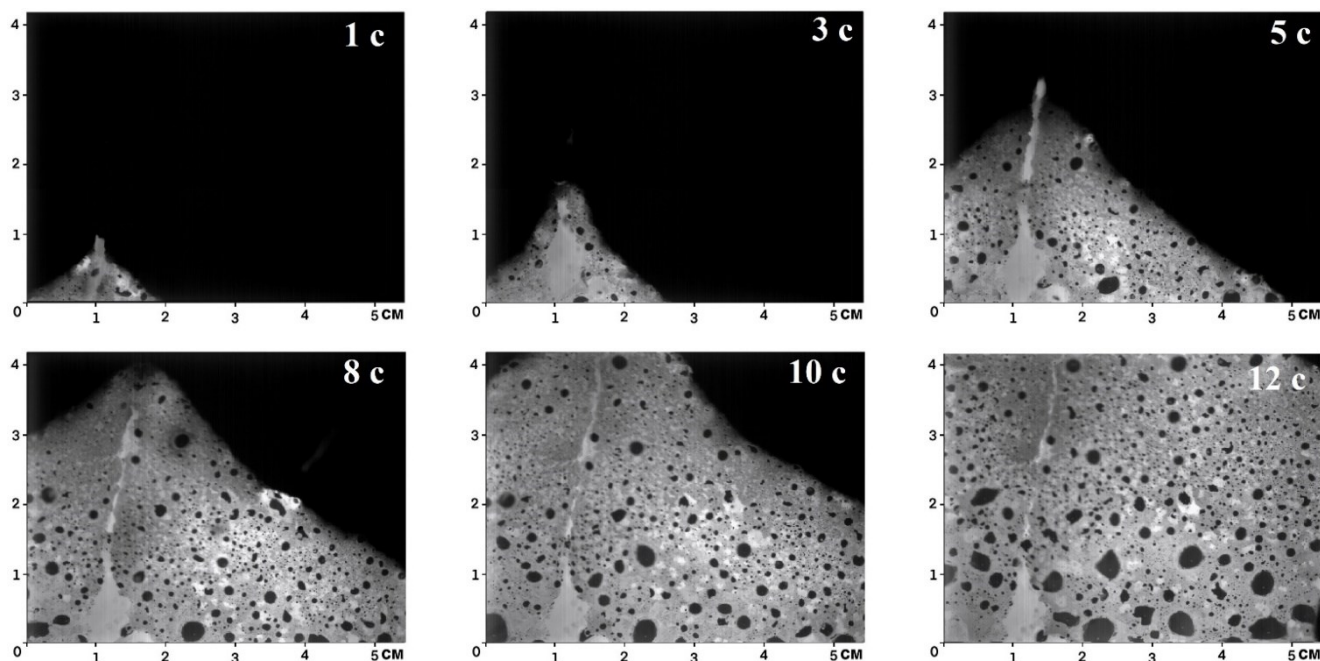


Рисунок 6 – Динамика температурного поля в процессе СВС

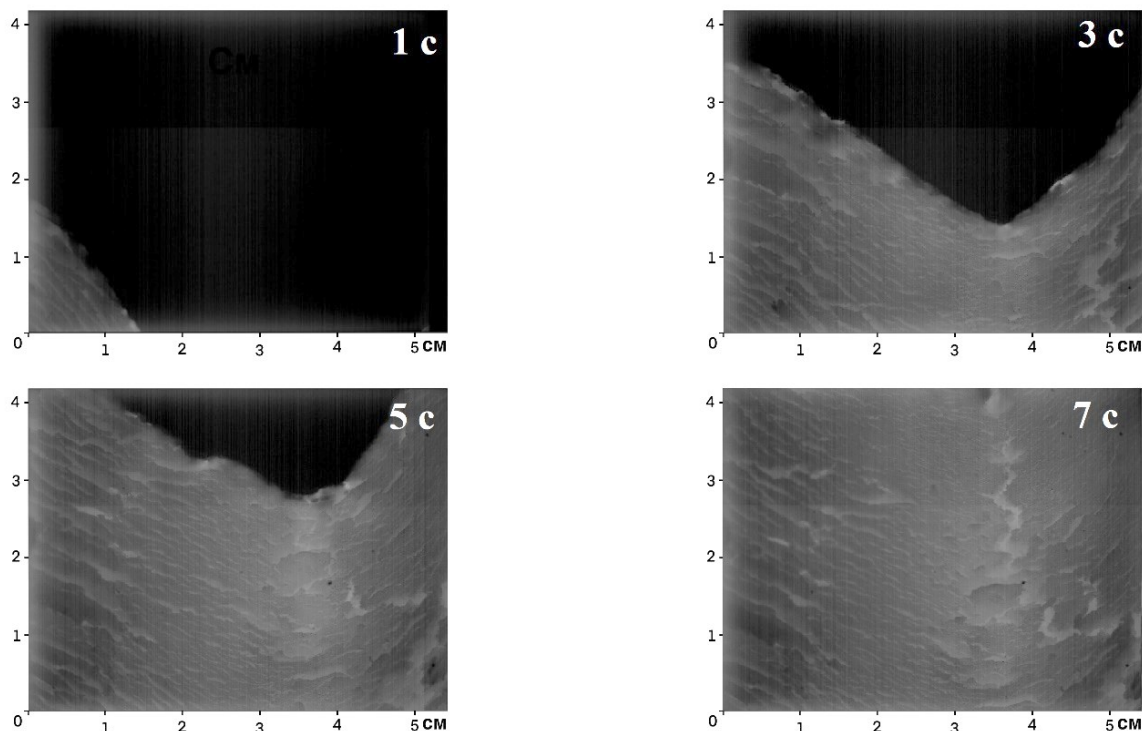


Рисунок 7 – Динамика температурного поля в процессе СВС после МА (изображения освещены)

На изображениях (рисунок 8а, 8б) представлены горячие продукты (зона остывания), где наблюдается движение расплавленных каплей 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. 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 йодидов щелочных металлов это диапазон $450-650^\circ\text{C}$; для металлической меди 1085°C . 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.

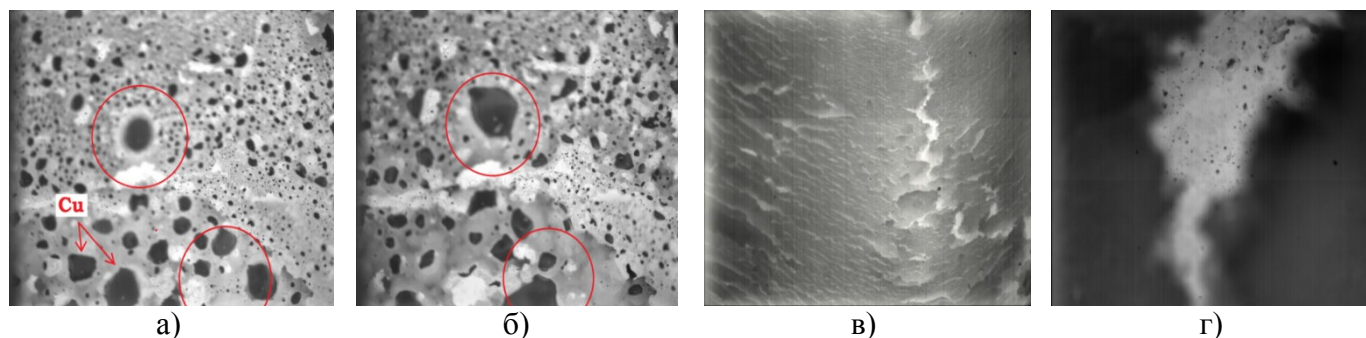


Рисунок 8 – Изображения поверхности образцов (изображения освещены):

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

После МА в процессе СВС (рисунок 8в, 8г) 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 исключаем, 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.

Анализ фронта волны горения показывает, что синтез проходит в автоколебательном режиме. На это указывает наличие ступеней на графике зависимости координат фронта волны горения от времени (рисунок 9).

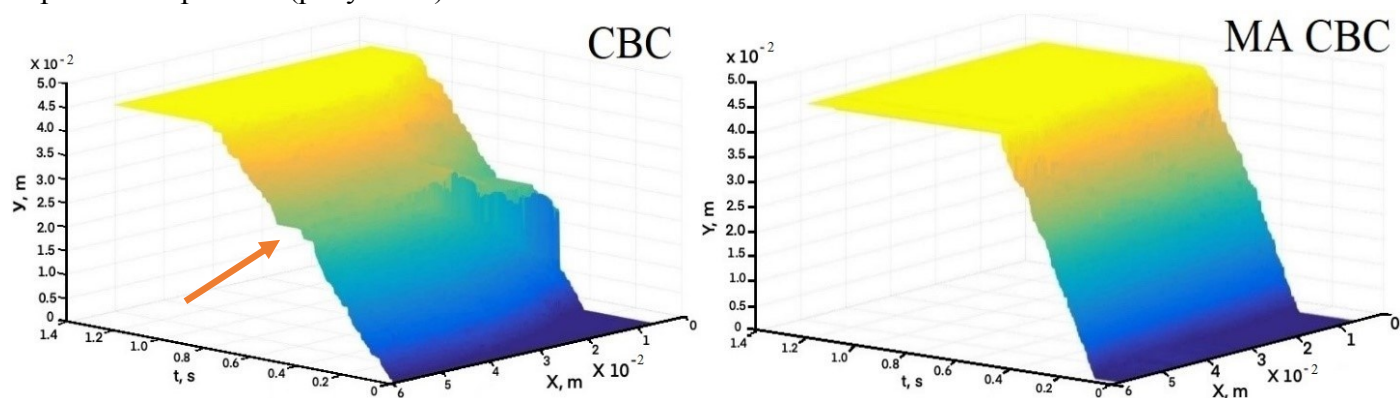


Рисунок 9 – 3D-график зависимости координат фронта волны горения от времени синтеза

График зависимости координат фронта волны горения от времени имеет импульсный характер. Ширина ступеней по оси y на этом графике соответствует толщине возникающих слоёв продукта, одним столбцом фотоэлементов фиксировалось образование 10-20 слоёв продукта. 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 образца выявлены трещины, совпадающие с местами остановки фронта волны горения, а на видео процесса синтеза 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.

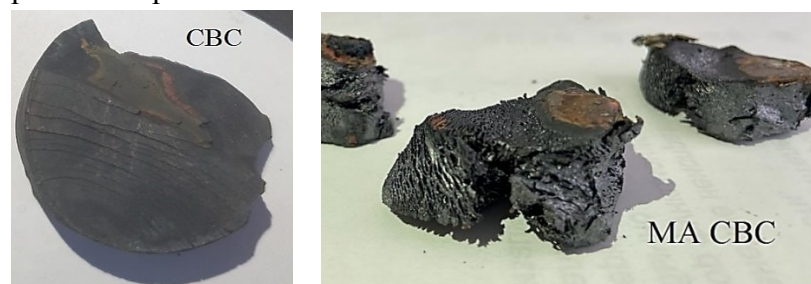


Рисунок 10 – Внешний вид синтезированных образцов в системе K-Ti

Внешний вид синтезированных образцов CBC и MA CBC значительно различается (рисунок 10). Отчетливо видна слоистая структура таблетки после синтеза образца MA CBC. Вероятно, что более глубоко и интенсивно протекающий синтез после механической активации 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 14 б MA CBC 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, что также подтверждается 3D-графиком зависимости положения фронта волны горения от времени синтеза образцов MA CBC (рисунок 9 MA CBC).

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 11-13 и в таблице 3.

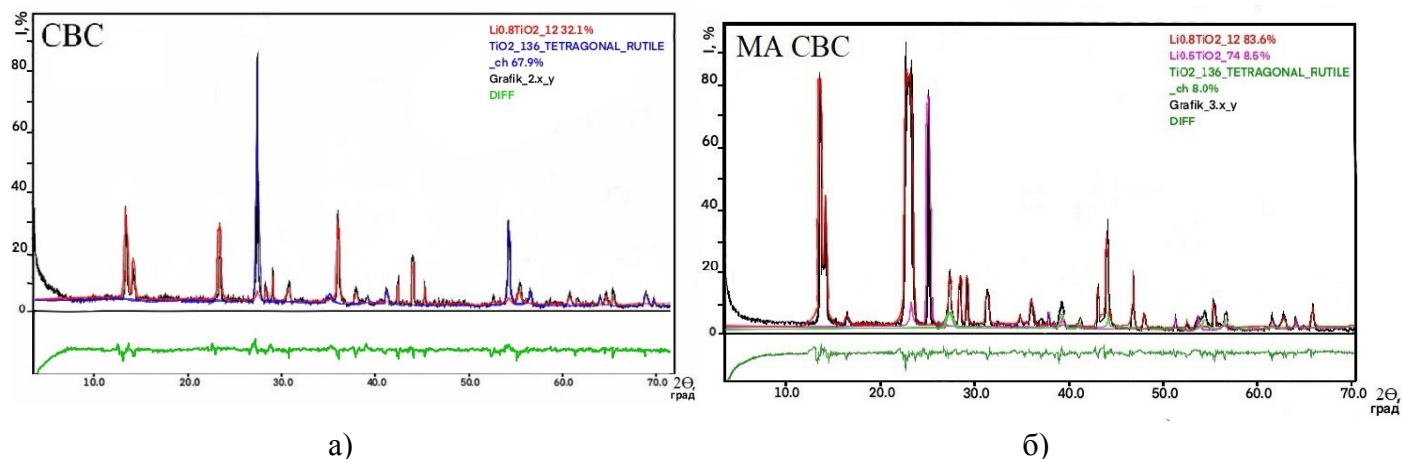


Рисунок 11 – Рентгенограммы продуктов синтеза, уточненные методом Ритвельда:

а) – неактивированная смесь Li-Ti; б) – активированная смесь Li-Ti (4 часа)

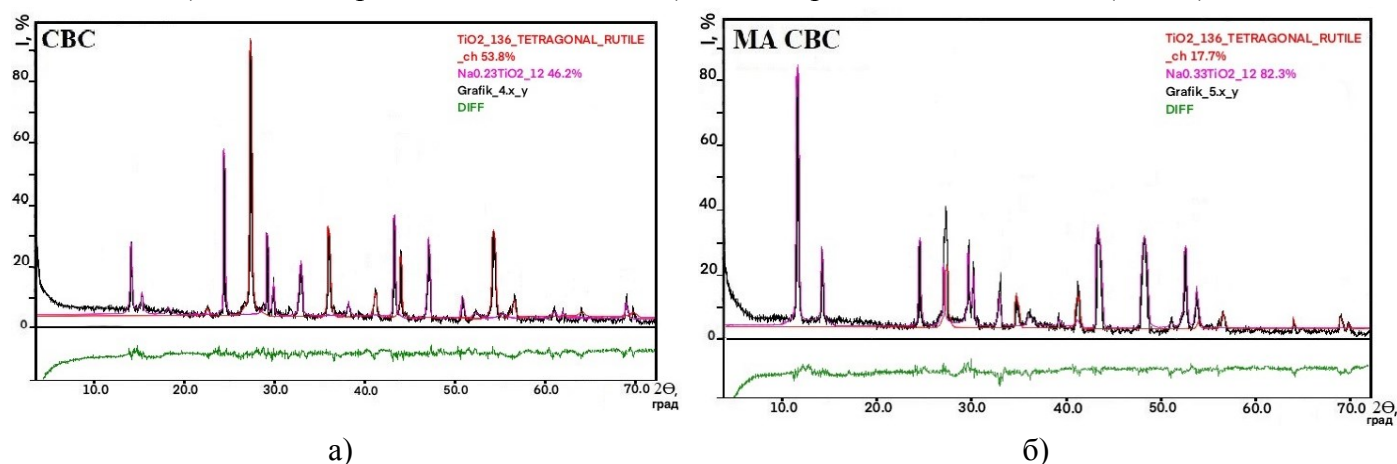


Рисунок 12 – Рентгенограммы продуктов синтеза, уточненные методом Ритвельда:

а) – неактивированная смесь Na-Ti; б) – активированная смесь Na-Ti (4 часа)

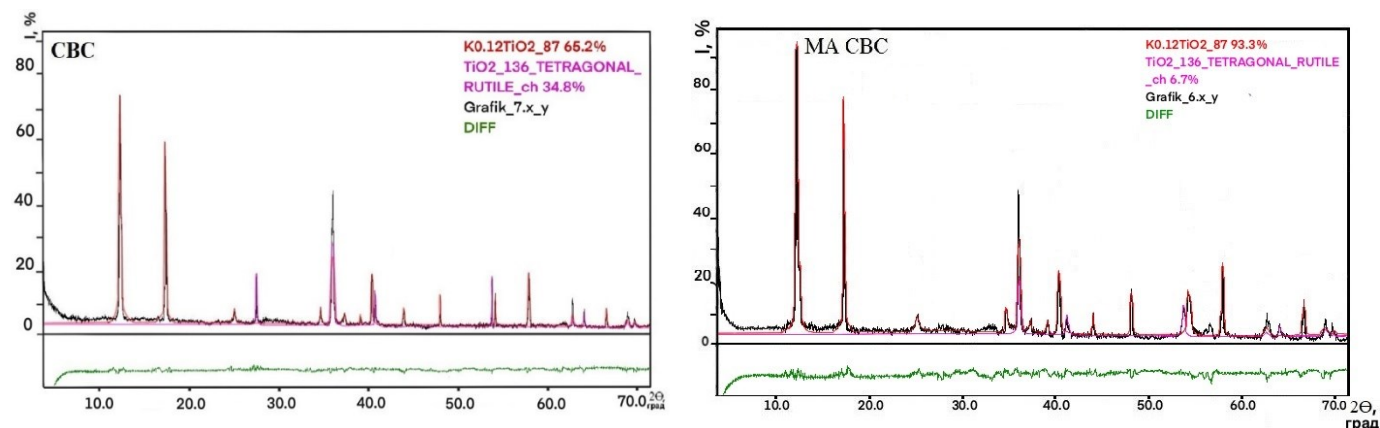


Рисунок 13 – Рентгенограммы продуктов синтеза, уточненные методом Ритвельда:

а) – неактивированная смесь K-Ti; б) – активированная смесь K-Ti (4 часа)

В таблице 3 представлен химический состав, а также кристаллографические данные всех полученных продуктов СВС. В таблицу намеренно не включена оксидная бронза $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ по причине ее малого практического выхода. Следует отметить, что в каждом синтезе в качестве второго компонента в продуктах присутствовал TiO_2 . 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.

Таблица 3 – Количественный фазовый состав продуктов синтеза, уточненный по методу Ритвельда

Соединение	Сингония	Пространственная группа/ число формульных единиц	Параметры ячейки, Å	Метод получения	Содержание фаз, mas. %
$\text{Li}_{0,8}\text{TiO}_2$	моноклинная	C2/m Z=8	a=12,766; b=3,924; c=6,478 $\beta=108,8^\circ$	CBC	32,1
				МА CBC	83,5
$\text{Na}_{0,23}\text{TiO}_2$	моноклинная	C2/m Z=8	a=12,159; b=3,844; c=6,464 $\beta=106,9^\circ$	CBC	46,2
$\text{Na}_{0,33}\text{TiO}_2$	моноклинная	C2/m Z=8	a=15,112; b=3,735; c=9,134 $\beta=99,3^\circ$	МА CBC	82,3
$\text{K}_{0,12}\text{TiO}_2$	тетрагональная	I4/m Z=8	a=10,159; c=2,940	CBC	65,2
				МА CBC	93,3
$\text{Rb}_{0,12}\text{TiO}_2$	тетрагональная	I4/m Z=8	a=10,190; c=2,970	CBC	64,9
				МА CBC	93,3

После механической активации СВС литий-титановых бронз проходит с большей степенью превращения и с большим содержанием фаз оксидных бронз. Для натрий-титановых бронз СВС становится возможным только после механической активации, без нее провести синтез не удалось. При синтезе калий- и рубидий-титановых оксидных бронз после механической активации изменения состава продуктов не наблюдается, механоактивация оказывает влияние только на количественный выход продукта.

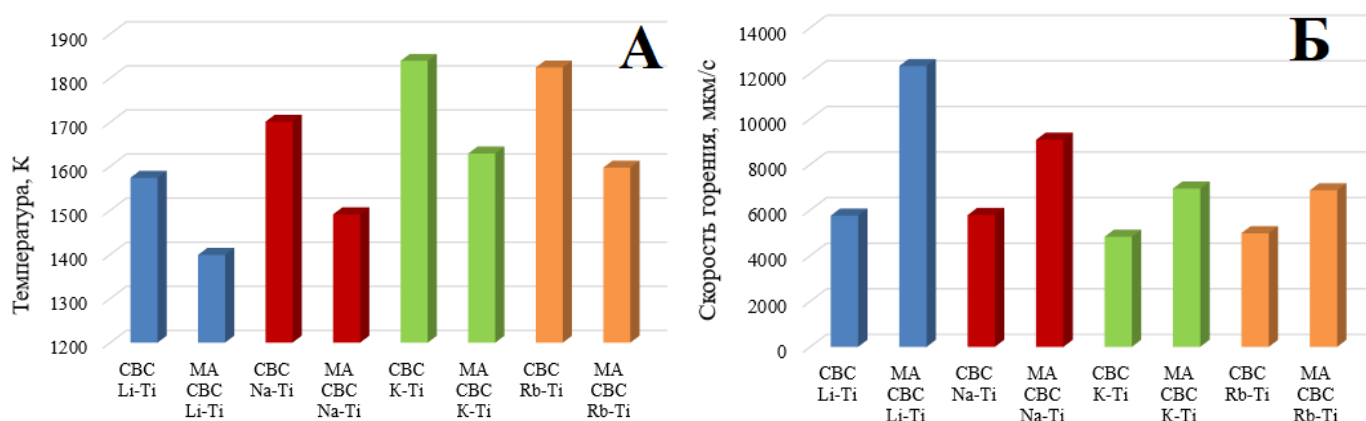


Рисунок 14 – Макрокинетические параметры в зависимости от внедряемого катиона и способа подготовки шихты: а) – температура волны горения, б) – скорость фронта волны горения

Сравнительная характеристика параметров синтеза оксидных титановых бронз по ряду щелочных металлов (рисунок 14, приведены усредненные данные для 20 образцов каждого типа) показывает монотонное увеличение температуры и уменьшение скорости фронта волны горения от Li к K. Фазовый состав продуктов СВС 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. 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.

Закономерное изменение параметров СВС в ряду Li – Rb согласуется со значениями энтальпий образования иодидов щелочных металлов, являющихся реагентами-восстановителями, обеспечивающими образование оксидных бронз с пониженными степенями окисления титана (таблица 4). 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).

Таблица 4 –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

СВС оксидных титановых бронз проводится в присутствии экзотермической добавки – смеси Ti+ CuO в соотношении LiI:TiO₂: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. Макрокинетические параметры процесса синтеза и видеоряд представлены в таблице 5 и на рисунке 15.

Таблица 5 – Макрокинетические параметры МА СВС в зависимости от количества экзотермической смеси литий-титан

Количество экзодобавки по отношению к исходному	T фронта (средняя), К	Скорость фронта (средняя), мкм/с	Практический выход целевого продукта, %
100%	1399	12316	90
50%	1272	8243	85
25%	1186	5327	85
16%	Синтез не идет		

Видеоряд (рисунок 15) в сравнении с видеорядами (рисунки 6 и 7) демонстрирует снижение скорости фронта волны горения при использовании уменьшенного количества экзотермической добавки.

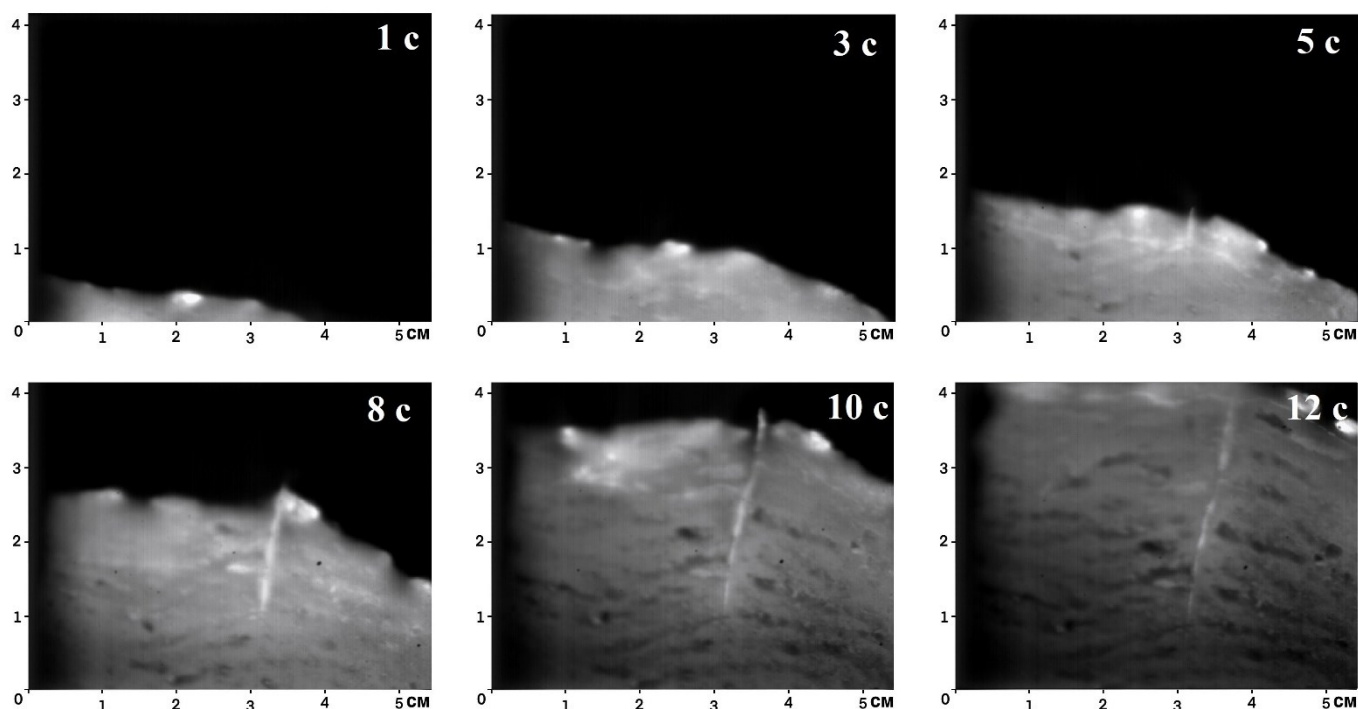


Рисунок 15 – Динамика температурного поля в процессе СВС после МА для образца Li_xTiO_2 25% (изображения освещены)

На основе полученных данных построены графики зависимости температуры и скорости фронта волны горения от количества экзотермической добавки (рисунок 16).

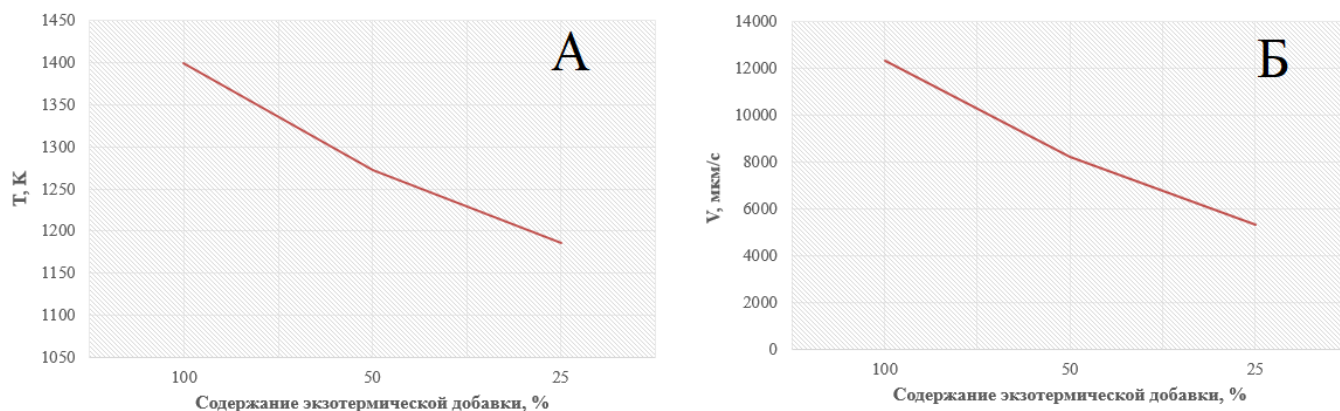


Рисунок 16 – График зависимости температуры (а) и скорости (б) фронта волны горения от количества экзотермической добавки

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 по сравнению с СВС без механоактивации (таблица 5, выделено жирным шрифтом).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что использование механической активации приводит к снижению температуры воспламенения и температуры фронта волны горения на ~ 200 K, при этом скорость движения фронта увеличивается в 2 раза. После механической активации меняется механизм транспорта реагентов. В ряду Li – Rb выявлены закономерности в изменении параметров СВС оксидных титановых бронз щелочных металлов.

Показана возможность уменьшения количества экзотермической добавки при сохранении достаточно высокого содержания фазы продукта.

В пятой главе представлено защитное покрытие стали от коррозии и износа на основе оксидной калий-титановой бронзы, полученное методом СВС, его физико-химические и механические свойства.

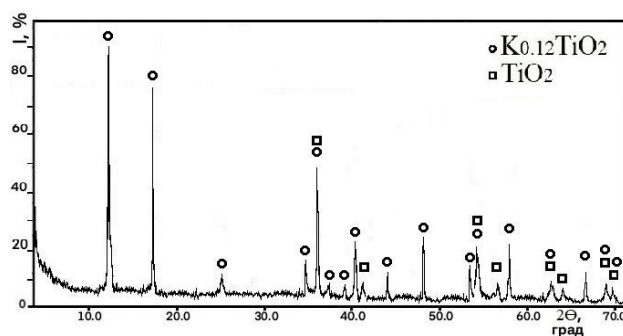
Этапы подготовки суспензии:

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 для достижения соотношения $\text{H}_2\text{O}:\text{K}_x\text{TiO}_2=1:0,05$. Далее суспензия охлаждается в течение 1 часа.
4. Пламенное напыление суспензии проводили с помощью аппарата для воздушно-плазменной резки Мультиплаз - 2500 М.

На рентгенограмме (рисунок 17б) наблюдается сохранение структуры оксидной калий-титановой бронзы после плазменного напыления защитного покрытия на стальную основу.



а)



б)

Рисунок 17 – Внешний вид и рентгенограмма защитного покрытия:

а) – внешний вид; б) - рентгенограмма

Коррозионную стойкость полученных покрытий оценивали по скорости коррозии образцов. За скорость коррозии принимали изменение массы образца с течением времени. Результаты исследования приведены на рисунке 18.

Среднее значение адгезии для испытуемых образцов составило 2,6 МПа, что является удовлетворительным. Для сравнения адгезия лакокрасочных покрытий колеблется в диапазоне 2-4 МПа. Проведена оценка воздействия высоких и низких температур на адгезию покрытий (рисунок 19).

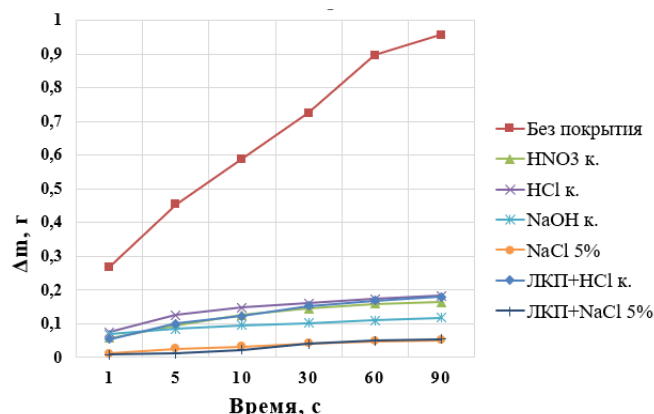


Рисунок 18 – График зависимости изменения массы образца от времени воздействия агрессивными средами

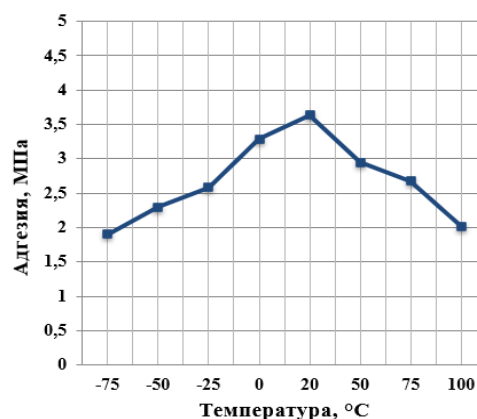


Рисунок 19 – Зависимость адгезии от температуры

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.

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, отслаивания, образование пузырей и наличие коррозии основного металла. При отсутствии изменений в покрытии и коррозии основного металла указанным показателям присваивался балл 1 (А3).

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 $A3 = 1$, 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 $A3_{\text{кр}} = 0,65$, 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 $A3 = 0,65$ (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:
$$\tau_{\text{max экспл.}} = 28 \cdot (150 + 90) / 365 = 18,5 \text{ лет.}$$

Таким образом, защитное покрытие будет обеспечивать антикоррозионную защиту стали в условиях умеренно-холодного и холодного климата не менее 18,5 лет. Данный срок антикоррозионной защиты является среднестатистическим для известных защитных покрытий.

Проводилось исследование механической устойчивости сразу после воздействия на защитное покрытие низких температур. Образцы с покрытием помещали в камеру и выдерживали при $t = -65^\circ\text{C}$ в течение 90 суток. После этого оценивали визуальные повреждения, прочность на истирание и адгезию покрытия к стали. Анализ внешнего вида показал, что на покрытии отсутствовали отслаивания, вспучивания, расслоения, растрескивания, также не произошло повреждения покрытия при испытании на истирание. Полученные результаты позволяют считать защитное покрытие устойчивым при низких температурах, адгезия покрытия после низкотемпературного воздействия не ухудшается.

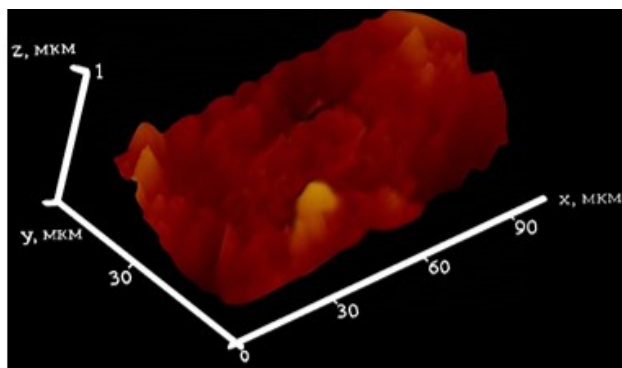


Рисунок 20 – Изображение рельефа защитного покрытия

Проведено исследование топографии (рельефа) поверхности защитного покрытия. Результат сканирования поверхности покрытия представлен на рисунке 20.

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

Таким образом, полученное покрытие имеет высокую адгезию к поверхности металла, коррозионную стойкость и износостойкость. К недостаткам покрытия можно отнести его хрупкость и высокую силу трения, что ограничивает области использования.

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 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.

Публикации по теме диссертации в научных изданиях, входящих в Перечень ВАК, базу данных Scopus и базу данных WoS

1. **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. – No 2. P. 107-112. DOI: 10.3103/S1061386225700062.
2. **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.
3. **Sologubova, I.A.** Arctic protective materials based on complex oxides of titanium / I.A. Sologubova, M.K. Kotvanova, S.S. Pavlova // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol. 558. – P. 012050. DOI:10.1088/1757-899X/558/1/012050.
4. **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.
5. 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.

Патенты

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

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

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

Публикации в других изданиях

1. **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.
2. **Sologubova, I.A.** Protective SHS-coating for steel products / I.A. Sologubova, M.K. Kotvanova // IV International Conference and School of Young Scientists "Advanced High Entropy Materials". – Chernogolovka, Russia. – 26-30 september 2022. – P. 136. ISBN 978-5-6048620-9-4.
3. **Сологубова, И.А.** Арктические защитные материалы на основе сложных оксидов титана / И.А. Сологубова, М.К. Котванова, С.С. Павлова // Международная конференция Синтез и консолидация порошковых материалов. – Москва. – 23-26 октября 2018. – С. 645-648.
4. 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.
5. 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.
6. 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.